

547
24.2 43

85

85

« », 2018. – 211 . – 1 Мб. [Электронное издание].

ISBN 978-5-00122-291-0

Сборник содержит аннотации и тезисы пленарных лекций, тезисы устных и стендовых сообщений участников Всероссийской молодёжной школы-конференции "Актуальные проблемы органической химии-2018"

Тезисы опубликованы в авторской редакции.

Составитель: к.х.н. Денис Морозов

Рецензенты:

д.х.н. Е.В. Третьяков, к.х.н. Е.В. Суслов, к.х.н. С.С. Патрушев

© Новосибирский институт органической химии СО РАН

Организационный комитет (НИОХ СО РАН)

- д.ф.-м.н., проф. Багрянская Е.Г. - председатель
- д.х.н. Третьяков Е.В. - зам.председателя
- к.х.н. Суслов Е.В. - зам. председателя
- к.х.н. Патрушев С.С. – секретарь
- д.х.н., проф. Резников В.А.
- к.х.н. Деревянко Д.И.
- к.х.н. Морозов Д.А.
- к.ф.-м.н. Половяненко Д.Н.
- к.х.н. Таратайко А.И.
- Абашев Д.А.
- Анисимова И.Л.
- Белобородова А.А.
- Кременко О.И.
- Куранов С.О.
- Ластовка А.В.
- Пономарев К.Ю.
- Прима Д.О.
- Струц Л.Б.

Программный комитет

- академик Белецкая И.П. (Москва, МГУ)
- академик Егоров М.П. (Москва, ИОХ РАН)
- академик Еременко И.Л. (Москва, ИОНХ РАН)
- академик Музафаров А.М. (Москва, ИНЭОС РАН)
- академик Овчаренко В.И. (Новосибирск, МТЦ СО РАН)
- академик Синяшин О.Г. (Казань, ИОФХ КазНЦ РАН)
- академик Чарушин В.Н. (Екатеринбург, ИОС УрО РАН)
- чл.-корр. РАН Анаников В.П. (Москва, ИОХ РАН)
- чл.-корр. РАН Кукушкин В.Ю. (Санкт-Петербург, СПбГУ)
- чл.-корр. РАН Салоутин В.И. (Екатеринбург, ИОС УрО РАН)
- чл.-корр. РАН Терентьев А.О. (Москва, ИОХ РАН)
- чл.-корр. РАН Федин В.П. (Новосибирск, ИНХ СО РАН)
- д.ф.-м.н., проф. Багрянская Е.Г. (Новосибирск, НИОХ СО РАН)
- д.х.н., проф. РАН Волчо К.П. (Новосибирск, НИОХ СО РАН)
- д.х.н., проф. Вацадзе С.З. (Москва, МГУ)
- д.х.н. Иванов А.В. (Иркутск, ИрИХ СО РАН)
- д.х.н., проф. Негребецкий В.В. (Москва, РНИМУ)
- д.х.н., проф. Ненайденко В.Г. (Москва, МГУ)
- д.х.н. Третьяков Е.В. (Новосибирск, НИОХ СО РАН)
- д.х.н., проф. Трушков И.В. (Москва, РУДН)

Пентегова Валентина Алексеевна

(20.06.1918 - 06.10.2000)



Доктор химических наук, профессор Валентина Алексеевна Пентегова - известный специалист в области исследования хвойных пород Сибири, 28 лет руководила лабораторией лесохимии Новосибирского института органической химии. На основании проводимых под её руководством исследований были проведены работы по получению пихтового бальзама для оптической промышленности, предложены новые способы переработки живиц и разработаны «Репеллент терпеноидный». «Смола нейтральная лиственничная». Аналог ювенильного гормона АЮГ-1,

регулятор роста растений «Гибберсиб». Серия работ посвящена изучению химических превращений дитерпеноидов, исследованию экстрактивных веществ древесины, коры лиственницы сибирской, хвои и побегов сосны обыкновенной, кедра сибирского и пихты сибирской. Детально изучен химический состав плодов и листьев облепихи.

Под руководством В. А. Пентеговой защитили кандидатские диссертации 11 её учеников.

Валентина Алексеевна автор более 300 научных работ и 15 авторских свидетельств. Её большой вклад в науку высоко оценен государством.

Валентине Алексеевне присвоено звание «Заслуженный деятель науки РСФСР», награждена медалями «За трудовую доблесть». «Доблестный труд» и двумя орденами «Знак Почёта».

Толстикова Генриха Александровича

(21.01.1933 - 25.04.2013)



Академик Генрих Александрович Толстикова - выдающийся химик-органик. Его исследовательская деятельность охватывает области синтетической органической химии, металлокомплексного катализа, химии природных соединений, медицинской химии. Им развиты важные направления, касающиеся проблем тонкого и промышленного органического синтеза с применением металлокомплексного катализа и металлорганических реагентов; синтеза биологически активных соединений, включая лекарственные препараты, средства интенсификации сельскохозяйственного производства; химии и технологии мономеров и полимерных

материалов; технологии продуктов специального назначения. Реализованы крупнейшие программы по разработке и внедрению высокоэнергоемких, высокоплотных углеводов для специальной техники, а также современных пиретроидных препаратов.

Генрих Александрович автор и соавтор 24 монографий, 82 обзоров, 1930 статей, свыше 800 авторских свидетельств и патентов.

Среди его учеников – четыре члена-корреспондента РАН, пять членов АН Республики Башкортостан, более 35 докторов и 100 кандидатов наук.

Его большой вклад в науку высоко оценен государством. Генрих Александрович лауреат Государственной премии СССР, награжден «Знаком почёта», орденом «Дружбы народов», Общероссийской негосударственной премией Демидова, орденом «Почёта», премией им. Н. А. Несмеянова, Государственной премией РФ.

Спонсоры



**ФАНО
России**
ФЕДЕРАЛЬНОЕ
АГЕНТСТВО
НАУЧНЫХ
ОРГАНИЗАЦИЙ

N* Новосибирский
государственный
университет
***НАСТОЯЩАЯ НАУКА**



Уникальный прибор для электросинтеза

IKA® ElectraSyn 2.0



Три в одном

Потенциостат, аналитическое устройство и
перемешивающая плитка

Разнообразие комплектаций

Широкий выбор электродов, насадок и емкостей
для любых задач



Только в ГалаХим!

Синтез в потоке

Проточные реакторы ThalesNano Nanotechnology Inc.: безопасные, эффективные, удобные, компактные

- Гидрирование (дейтерирование)
- Окисление
- Кросс-сочетание
- Озонолиз
- Нитрование
- Карбонилирование
- Реакции с магнием и литий-органикой
- Реакции замещения

и многое, многое другое...



THALESNano

Галахим предлагает все необходимое для успешной работы в лаборатории!



Реактивы

Реактивы по каталогам Sigma-Aldrich, Merck, ABCR, Alfa-Aesar, Honeywell, Fluorochem, TCI, Acros, Toronto Research Chemicals, Strem



Все для ЯМР

Растворители, ампулы, крышки, пипетки, очистители со склада в Москве

Лабораторное оборудование и расходные материалы

- Мешалки, насосы, сушильные шкафы, центрифуги, испарители и многое другое
- Лабораторное стекло и пластик



Все для хроматографии

Колонки для ГХ и ВЭЖХ, растворители, сорбенты, виалы, шприцевые фильтры, пластины для ТСХ

Химическое сырье оптом



Заказной синтез



Интермедиаты



Импортные реактивы



CHEMICAL
LINE

Дейтеросоединения



Чистые растворители



Компания Кемикал Лайн
11 лет на рынке химической продукции!
8 800 222 34 27 www.chemline.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Применение "умных" реакционных сред в синтезе полиядерных гетероциклических соединений	
А.В. Аксенов , Н.А. Аксенов, И.В. Аксенова, Д.А. Аксенов и М.А. Рубин	17
Stereoelectronic and supramolecular control of radical cyclizations and fragmentations	
Igor V. Alabugin	18
Как на самом деле проходят химические реакции?	
В.П. Анаников	19
Исследование многокомпонентных супармолекулярных комплексов рибосом с РНК методом импульсной дипольной ЭПР спектроскопии	
Е.Г. Багрянская , О.А. Крумкачева, А.А. Кужелев, И. Тимофеев, М.В. Федин, А.А. Малыгин, Д.М. Грайфер, Г.Г. Карпова.....	20
Использование методов молекулярного моделирования для выявления механизма действия противовирусных агентов	
С. Борисевич , К. Шамсиева, О. Яровая, В. Зарубаев, С. Хурсан, Н. Салахутдинов.....	21
The prospect of non-steroidal anti-inflammatory drugs development based on fluorinated compounds	
Ya. Burgart , E. Shchegol'kov, I. Shchur, N. Nemytova, O. Krasnykh, S. Solodnikov, V. Maslova, S. Borisevich, S. Khursan and V. Salutin.....	22
Nitrogen and phosphorus-containing acetals in the synthesis of heterocyclic compounds	
A.S. Gazizov , A.V. Smolobochkin, E.A. Anikina, A.S. Melyashova, L.I. Vagapova, Y.M. Sadykova, A.R. Burilov and M.A. Pudovik.....	23
Design of Chiral Metal-Nitroxide Complexes Undergoing Magnetic Anomalies	
K. Maryunina , T. Sherstobitova, T. Kawabata, M. Ogura, M. Murakami, S. Nishihara, K. Inoue, S. Tolstikov, G. Romanenko, V. Ovcharenko.....	24
Spin-Labeling from Biology to Material Science	
Sylvain Marque	25
Практический аспект современной органической химии: модный медицинский тренд	
В.В. Негребецкий , Ю.И. Бауков и Т.А. Шмиголь	26
Новые полифункциональные реагенты для многокомпонентных реакций на основе изоцианидов	
В.Г. Ненайденко	27
Дышащие кристаллы	
В.И. Овчаренко	28
The new paths for synthesis of polyfluorocontaining heteroannelated azines	
V. Salutin , M. Goryaeva, O. Khudina, A. Ivanova, Ya. Burgart, and O. Chupakhin.....	29
New types of organic derivatives of non-transition metals	
A.A. Skatova , V.A. Dodonov, V.G. Sokolov, I.L. Fedushkin and P.W. Roesky.....	30

<i>In vivo</i> Overhauser-Enhanced MRI of proteolysis : challenges and promises A. Rivot, N. Jugnot, P. Massot, N Koojoo, Jean-Michel Franconi, G. Audran, S. Marque, P.Mellet, E. Parzy, Eric Thiaudiere	31
Графеновые наноструктуры, несущие стабильные радикальные группировки Е. Третьяков	32
Донорно-акцепторные циклопропаны в синтезе гетероциклических соединений И. Трушков , О. Иванова и А. Чагаровский.....	33
Реконструктивная методология в гетероциклической химии Е.Н. Уломский , К.В. Саватеев, В.Л. Русинов	34
Пористые координационные полимеры и их функциональные свойства В.П. Федин	35
Полифункциональные соединения на основе лабдановых дитерпеноидов: синтез, свойства, перспективы применения Ю.В. Харитонов , М.Е. Миронов, Э.Э. Шульц.....	36
Stereoelectronic chameleons: how the donor becomes acceptor and vice versa S. Vatsadze	37
Соединения терпенового ряда как источник противовирусных агентов О.И. Яровая	38
о-Хинонметид в синтезе новых редокс-активных лигандов и фотоинициаторов свободно-радикальной полимеризации М.В. Арсеньев , Э.Р. Жиганшина, С.А. Чесноков	39
Синтез полифункционализированных 1,2,3,4-тетрагидропиридинов на основе циклических аминалей А.Г. Бадамшин , Л.А. Голубятникова, Р.А. Хисамутдинов, В.А. Докичев	40
Газофазное карбонилирование диметоксиметана в метилметоксиацетат на твердых кислотах С.Д. Бадмаев , Е.А. Паукштис, А.А. Печенкин, В.А. Собянин	41
Методы управления кристаллической упаковкой производных фуран-фениленового со-олигомера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (BPFВ), перспективных материалов для органической оптоэлектроники А. Белобородова , Т. Рыбалова, Е. Францева, И. Шундрина, Е. Мостович, М. Казанцев ...	42
Использование реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения для получения диспиропроизводных на основе индолинона А.А. Белоглазкина , А.А. Барашкин, Н.А. Карпов, С.О. Мефедова, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык, А.Г. Мажуга	43
Мультикомпонентный синтез новых пиперазино[с,d]пирроловых и пиримидино[с,d]индоловых соединений Э.М. Бикбулатова , В.Р. Ахметова, Н.С. Ахмадиев, Р.В. Кунакова, А.Г. Ибрагимов.....	44

Новая внутримолекулярная перегруппировка гетероциклических N-оксидов Д.М. Быстров, Е.С. Жилин, Л.Л. Ферштат и Н.Н. Махова	45
Возможности синтетического применения анион-радикалов цианаренов в ароматическом сочетании Чуньянь Ван, Р.Ю. Пешков, Е.В. Пантелеева, Е.В. Третьяков.....	46
Фотокатализируемые реакции третичных алифатических аминов А.Ю. Воробьев	47
Жидкофазное селективное гидролиз-окисление растительных полисахаридов в муравьиную кислоту в присутствии катализаторов растворов Mo-V-P гетерополиоксидов Н.В. Громов, Т.Б. Медведева, Ю.А. Родикова, Е.Г. Жижина, О.П. Таран, В.Н. Пармон ...	48
Новые нитронилнитроксильные радикалы с ферроценофановым остовом Л. Гурская, Л. Политанская, И. Багрянская, М. Казанцев, Е. Амосов, Е. Третьяков.....	49
Новый метод синтеза конденсированных 4H-пиранов М.Р. Демидов, Д.В. Осипов, В.А. Осянин, Ю.Н. Климочкин	50
Использование реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азометиновых илидов в синтезе нитронов и нитроксильных радикалов пирролидинового ряда С. Добрынин и И. Кирилук.....	51
1,1-Дифторнафталин-2(1H)-оны в синтезе замещенных тетрафенов Дян Ок Тон, П.А. Заикин, Д.С. Фадеев и Г.И. Бородкин	52
Методы изменения реакционной способности алкоксиаминов – инициаторов радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования цепи М. Еделева, Д. Пархоменко, Д. Морозов, С. Живетьева, И. Кирилук, С. Марк, Е. Третьяков, Е. Багрянская	53
Реакции кросс-сочетания галогензамещенных клозо-декаборатов – новый путь к селективному получению биологически активных соединений А. Жданов и К. Жижин	54
Синтез катионных и анионных мезо-арилпорфиринов - потенциальных фотосенсибилизаторов для антимикробной фотодинамической терапии К.А. Жданова, А.Н. Морозова, К.С. Черепанова, Н.А. Брагина и А.Ф. Миронов	55
Синтез новых фосфониевых бетаинов и бис-бетаинов – производных гексафтор-1,4-нафтохинона С. Живетьева, Е. Третьяков и И. Багрянская	56
Large Positive Magneto-LC Effect Observed in a Novel All-Organic Non- π -delocalized Discotic Diradical Liquid Crystal E. Zaytseva, Y. Takemoto, K. Suzuki, Y. Uchida, T. Kato, D.G. Mazhukin, R. Tamura	57
Синтез тиазолсодержащих карбальдегидов А.Ю. Казаков, М.Ф. Писцов, Ф.И. Гусейнов, О.М. Лаврова, Р.Н. Бурангулова, А.М. Сайфутдинов.....	58

Синтез производных пиразолов, содержащих фрагмент антралиловой кислоты А.А. Котова , В.А. Савельев, Т.В. Рыбалова, Э.Э. Шульц.....	59
Взаимодействие октафтортолуола с 2-меркаптоэтанолом Б.В. Кощеев , А.М. Максимов, Р.А. Бредихин, В.Е. Платонов и В.В. Шелковников	60
N-окисильные радикалы с электроноакцепторными группами при атоме азота в реакциях окислительного C-O сочетания И.Б. Крылов , С.А. Павельев, А.С. Будников, Е.Р. Лопатьева, А.О. Терентьев	61
Новый подход к присоединению триарилметильных меток к ДНК для структурных ЭПР исследований А. Кужелев , Г. Шевелев, Е. Гуляк, А. Ломзов, О. Крумкачева, М. Купрюшкин, В. Тормышев, М. Федин, Д. Пышный, Е. Багрянская.....	62
Синтез новых агонистов рецептора FFA1 в качестве потенциальных гипогликемических агентов С. Куранов , О. Лузина, О. Онопченко, П. Бориско, С. Зозуля, М. Красавин, Н. Салахутдинов	63
Исследование чистоты фармацевтической субстанции 2R,4R,4aR,7R,8aR-4,7-Диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2H-хромен-4-ола, обладающей анальгетической активностью А.В. Ластовка , В.П. Фадеева, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахутдинов.....	64
Синтез хиральных октагидро-2H-хроменов – перспективных ингибиторов тирозил-ДНК фосфодиэстеразы I Н. Ли-Жуланов , К. Волчо, Д. Корчагина, Н. Салахутдинов.....	65
Синтез монотерпеновых производных 1-адамantanкарбоновой кислоты Е. Можайцев , А. Захаренко, Е. Суслов, А. Мункуев, Д. Корчагина, О. Захарова, К. Волчо, Н. Салахутдинов, О. Лаврик.....	66
Цинк, как катализатор для реакции азид-алкинового циклоприсоединения М.А. Морозова , М.Е. Трусова, П.С. Постников	67
Дизайн и супрамолекулярные свойства политопных лигандов на (тия)каликс[4]ареновой платформе А.А. Муравьев , Ф.Б. Галиева, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, А.И. Коновалов.....	68
Супрамолекулярные полимеры на основе пиллар[5]аренов, содержащих амидные фрагменты А.А. Назарова , А.И. Гилязева, И.И. Стойков	69
Синтез и изучение прототропной таутомерии замещённых 1-гидрокси-4-метилимидазолов П.А. Никитина , Т.Ю. Колдаева и В.П. Перевалов	70
Пуш-пульные 4H-хромены как билдинг-блоки в синтезе гетероциклов Д.В. Осипов , А.В. Лукашенко, В.А. Осянин.....	71
Макроциклические ионные жидкости: дизайн, синтез и свойства П.Л. Падня , О.С. Потрекеева, Е.Е. Баярашов и И.И. Стойков.....	72

Электрофильное замещение в 4-карбокси-9(10H)-акридоне и дифениламино-2,2'-дикарбоновой кислоте	
М.А. Панфилов, И.А. Халфина	73
Синтез производных трифлата десмотропосантонина и исследование их активности в реакциях Сузуки и Соногаширы	
С. Патрушев, Д. Решетников, Э. Шульц	74
Конденсация 2-гидроксиафтохинонов с <i>o</i> -аминоацетофеноном - простой путь к синтезу аналогов морского алкалоида асцидидемина	
Д.Н. Пелагеев, Е.А. Хмелевская, К.Л. Борисова	75
Синтез 6-(4-R-1,2,3-триазолил)-замещенных производных диосгенина	
В.К. Печуров, М.Е. Миронов, М.А. Покровский, Э.Э. Шульц	76
Однореакторный подход к функционализированным цианбисаренам на основе кросс-сочетания дианиона терефталонитрила с нейтральными цианаренами	
Р.Ю. Пешков, Чуньянь Ван, Джичао Юй, Е.В. Пантелеева, Е.В. Третьяков и В.Д. Штейнгарц	77
Исследование активных сайтов металл-органических каркасов методом ЭПР спиновых зондов	
А. Порываев, А. Шевелева, Д. Кузьмина, М. Федин	78
Синтез и определение абсолютной конфигурации энантиомеров Цигерола, полученных из гераниола и нерола	
А.А. Суханова, И.А. Пучкин, А.А. Васильев и С.Г. Злотин	79
Высокоэффективный катализатор селективных превращений карбонильных и нитро-соединений в присутствии водорода при комнатной температуре	
Е. Редина, К. Виканова и Л. Кустов	80
Исследование нитрования фторированных по бензольному кольцу хинолинов и хинолин-2-онов	
А.Д. Сколяпова, Г.А. Селиванова, Е.В. Третьяков	81
Новые кремнийорганические наноструктурированные люминофоры на основе производных фенилоксазолов	
М.С. Скоротецкий, Н.М. Сурин, О.В. Борщев, С.А. Пономаренко	82
Синтез новых 2-арилпирролидинов на основе кислотно-катализируемой реакции фенолов с функционализированными производными 4,4-диэтоксидибутан-1-амина	
А.В. Смолочкин, А.С. Газизов, Е.А. Аникина, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик	83
Новые биологически активные производные монотерпенов, содержащие остатки адамантана и гетероадамантанов	
Е.В. Суслов, Е.С. Можайцев, К.Ю. Пономарев, А.Л. Захаренко, Д.В. Корчагина, О.И. Лаврик, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахутдинов	84
Синтез хиральных нопинан аннелированных пиазоло[3,4- <i>b</i>]пиридинов	
Ю. Устименко, А. Агафонцев	85

Новый региоспецифичный подход к синтезу аномальных нуклеозидов на основе тетраоло[1,5-а]пиримидинов	
В.В. Федотов, К.В. Саватеев, Е.Н. Уломский, В.Л. Русинов	86
Восстановительное дезоксигенирование и/или деароматизация ароматических соединений изопропанолом в присутствии никеля Ренея	
А.А. Филиппов, А.М. Чибиряев	87
N,3-Диарилоксиран-2-карбоксамиды в синтезе хинолин-2-онов	
Г.З. Хикматова, В.Л. Мамедова, В.Р. Галимуллина, С.Ф. Кадырова, Д.Э. Коршин, О.Г. Сияшин, В.А. Мамедов	88
New Polyfunctional Antioxidants Based on Se- and Te-containing Derivatives of Phenols: Synthesis and Antioxidant Activity	
S. Kholshin, S. Yagunov, M. Skachkov, N. Kandalinsteva and A. Prosenko	89
Синтез пространственно затрудненных нитроксильных радикалов ряда пиперидина и пирролидина с использованием реакции внутримолекулярного 1,3-диполярного циклоприсоединения	
Ю.В. Хорошунова, Д.А. Морозов, И.А. Кирилук	90
Синтез пиримидинов, содержащих антранильный заместитель, посредством реакции кросс-сочетания	
К.П. Черемных, В.А. Савельев, Э.Э. Шульц	91
Получение самозаживляющихся полимеров методом контролируемой радикальной полимеризации	
С. Черкасов, М. Еделева	92
3-Амино-4-арилпиридин-2(1H)-оны. Синтез и свойства	
А.Л. Шацаускас, Э.Р. Сайбулина, А.А. Абрамов, Т.Ю. Железнова, Т.Р. Каюмова, П.В. Стищенко, А.С. Фисюк	93
Дизайн, синтез и SAR анализ ингибиторов ПАРП 1/2 на основе конъюгатов АДФ и морфолиновых нуклеозидов	
Ю. Шерстюк, А. Захаренко и Т. Абрамова	94
Синтез новых производных берберина, модифицированных по 12 положению	
Е. Широкова, О. Лузина, И. Нечепуренко и Н. Салахутдинов	95
Синтез производных азолов с конформационно жесткими линкерами	
А.Э. Шмидт, А.С. Потапов	96
Multifunctional Antioxidants: New S-, Se- and Te-substituted Analogues of Tocopherol	
S. Yagunov, S. Kholshin, M. Skachkov, N. Kandalinsteva and A. Prosenko	97
Эфиры 2-аминотиофен-3-карбоновых кислот в реакции Гомберга	
Д.Р. Абайдулина, А.С. Костюченко, А.С. Фисюк	98
Разработка методов синтеза 6-О- и 2-О-ацил арилгликозидов	
Д. Аветян	99

Мультикомпонентный синтез замещенных хромено[2,3- <i>b</i>]пиридинов Ю.Е. Анисина , С.К. Крымов, А.Н. Верещагин и М.Н. Элинсон	100
Химическая модификация кверцетина и дигидрокверцетина серосодержащими агентами Т.К. Багавиева , А.Е. Просенко	101
Митохондриально направленные разобщители окислительного фосфорилирования на основе гетероаналогов транс-ресвератрола О.И. Балакирева , А.В. Семенов, И.В. Тарасова, Е.В. Семенова.....	102
Синтез хиральных производных пиридина на основе α -аминооксимов терпенового ряда А. Баранов , А. Агафонцев	103
Производные 5-ацетилимидазола в реакции альдольно-кетоновой конденсации Е.И. Басанова , П.А. Никитина, Т.Ю. Колдаева, и В.П. Перевалов	104
Акрилоильные производные спироциклических тиацеталей 4-пиперидона для полимеров с высоким показателем преломления В.С. Басистый , А.Д. Бухтоярова, В.Н. Бережная, Е.В. Васильев, В.В. Шелковников.....	105
Катализ перегруппировки Бекмана гидроксокомплексами родия (III) С.Н. Бердюгин , Д.Б. Васильченко.....	106
[4+2]-Циклоприсоединение малеинового ангидрида с 2,6-дифурфурилпиперидин-4-оном К.К. Борисова , Е.А. Квятковская и Я.И. Савочкина.....	107
Эффективный синтез сопряженных диенов с активирующей сульфидной группой из простых исходных соединений Е.В. Борковская , В.П. Анаников	108
Сульфоаминозамещенные имидазо[2,1- <i>b</i>]тиазоловые лиганды Т.Н. Бородина , В.И. Смирнов, В.Ю. Серых, И.Б. Розенцвейг	109
Межмолекулярная циклизация олигомеров гликолевой и молочной кислот – новый взгляд на процесс получения гликолида и лактида В.В. Ботвин , А.Д. Латыпов, А.В. Павленко и А.Г. Филимошкин.....	110
Синтез макрогетероциклических соединений, содержащих фрагменты 1,2,3-триазола и фломизоиковой кислоты О.И. Брусенцева , Ю.В. Харитонов, Э.Э. Шульц	111
Голографическая запись в фотополимерных материалах, сенсibilизированных производными фенантренхинона Н.В. Васильева , В.В. Русских, В.В. Шелковников.....	112
Разработка методов синтеза алкокси производных бензимидазолов Ю.А. Власенко	113
Калиевая соль нитроацетальдегида в синтезе азоло[5,1- <i>c</i>][1,2,4]триазинов Е.К. Воинков , Р.А. Дрокин, В.В. Федотов, Д.Н. Ляпустин, Е.Н. Уломский, В.Л. Русинов	114

Синтез дирадикалов из радикал-содержащих строительных блоков по реакции Соногашира Д.Е. Воткина, П.В. Петунин, Е.А. Мартышко	115
Нитрование N-фтординитроэтильных производных азолов А.Г. Гладышкин, Н.В. Палысаева, А.Б. Шереметев	116
Синтез 2-(5-метил-7-оксо-2-арил-7Н-фуоро[3,2-b]пиран-3-ил)уксусных кислот на основе конденсации 5-гидрокси-2-метил-4Н-пиран-4-она, арилглиокселей и кислоты Мельдрума Ю. Горбунов, А. Комогорцев, Б. Личицкий, А. Дудинов, В. Митянов и М. Краюшкин ..	117
Синтез гетероциклических производных метилизопимарата: модификация по винильной группе М.А. Громова, Ю.В. Харитонов, Э.Э. Шульц	118
РОСН пинцетные комплексы никеля(II): синтез и каталитическое гидросилирование К.А. Гудун, М. Сегизбаев, А. Адамов, А.Ю. Халимон	119
Разработка и исследование биodeградируемых скаффолдов на основе полимолочной кислоты с модифицированной поверхностью Р.О. Гуляев, С.И. Горенинский, К.С. Станкевич, В.В. Лисина	120
Синтез и полимеризация мономера смешанного акрилатно-акриламидного типа на основе 4,4'-бис(гидрокси)дифенилсульфида Д.И. Деревянко, Н.А. Орлова, В.В. Шелковников	121
Получение стабильных σ -аддуктов азоло[5,1-с][1,2,4]триазинов с полифенолами Р.А. Дрокин, Е.К. Воинков, Е.Н. Уломский, В.В. Федотов, Д.Н. Ляпустин, В.Л. Русинов	122
Полимеризация и синтез нанокомпозитов под действием ионизирующего излучения А.И. Емельянов, А.С. Поздняков, А.А. Зезин, Е.А. Зезина, Г.Ф. Прозорова	123
Синтез 2,5-(диалкилтиометил)гидрохинонов и потенциальные области их применения И.А. Емельянова, Т.К. Багавиева, А.Е. Просенко	124
Взаимодействие литий-производного нитронилнитроксила с 2-метоксипентафтор-1,4-нафтохиноном И. Заякин, С. Живетьева, Е. Третьяков, И. Багрянская и Е. Зайцева	125
Создание таргетного препарата на основе хлорина e_6 с ПСМА-лигандом для фотодинамической терапии рака предстательной железы А.В. Иванова, А.М. Попков, Н.В. Суворов, А.Э. Мачулкин, Е.А. Плотникова, Р.И. Якубовская, А.Ф. Миронов, А.Г. Мажуга, М.А. Грин	126
Синтез диацетиламинопроизводных и диаминов каркасного строения Е.А. Ивлева, А.С. Сержантова, Ю.Н. Климочкин	127
Дериватизация органических соединений со свободной карбонильной группой для масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением В.В. Ильюшенкова, Р.С. Борисов, Л.Н. Куликова, В.Г. Заикин	128

Чернила на основе оксида графена и гуминовой кислоты для печати тонкопленочных электродов микро-суперконденсаторов	
Ю.М. Шульга, С.А. Баскаков, Ю.В. Баскакова, А.С. Лобач, Е.Н. Кабачков , Ю.М. Волфович, В.Е. Сосенкин, Н.Ю. Шульга, С.И. Нефедкин, Ю. Кумар, А. Мищенко	129
Новый метод синтеза 2'-замещенных 2,5'-бизбензимидазолов	
М.С. Кадырова , Н.А. Жукова, Т.Н. Бесчастнова, В.В. Сякаев, И.Х. Ризванов, Ш.К. Латыпов, О.Г. Синяшин, В.А. Мамедов	130
Синтез и иодциклизация аллилового эфира 2-аллилтионикотиновой кислоты	
Е.В. Калита , Д.Г. Ким	131
Синтез caged-эпинефрина для изучения фотоактивации тромбоцитов	
О.Ю. Кармацких , А.Ю. Воробьев, Д.В. Спирёва и А.Е. Москаленский	132
Мультикомпонентный синтез 2,4,6-триарил-3,3,5,5-тетрацианопиперидинов	
К. Карпенко , В. Конюхова, М. Элинсон, А. Верецагин	133
Молекулярное моделирование реакции образования продукта взаимодействия 4-гидрокси-2-метил-6-фенилбензо[с][1,7]нафтиридин 5-оксида с трифторидом бора	
Т.Р. Каюмова , А.Л. Шацаускас, П.В. Стищенко и А.С. Фисюк	134
Разработка методики выделения коросоловой кислоты из экстракта <i>Lagerstroemia speciosa</i>	
Д. Каюрин , Н. Комарова, О. Саломатина, Н. Салахутдинов	135
Тандемное ацилирование / циклизация Пикте-Шпенглера / [4 + 2] циклоприсоединение / [1,3] -Н сдвиг в синтезе тетрагидро-β-карболинов, слитых с фуоро[2,3-f]изоиндольным ядром	
Е.А. Квятковская , К.К. Борисова и А.А. Зиманкова	136
Синтез производных дегидроабиетиламина – нового класса ингибиторов TDP1	
К. Ковалева , О. Яровая, Е. Мамонтова, А. Захаренко, О. Захарова, О. Олешко, А. Кононова, С. Черезис и Н. Салахутдинов	137
Синтез синего антрахинонового красителя для полимерных материалов	
С.А. Колосков , В.С. Мирошников	138
Получение гликолида из хлорацетата натрия	
А. Лукьянов , В. Новиков	139
Механизм ANRORC в нуклеофильном замещении в 4-алкилазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-7-онах	
Д.Н. Ляпустин , Е.Н. Уломский, Е.М. Мухин, Е.К. Воинков, В.В. Федотов, К.В. Саватеев, Р.А. Дрокин, Д.В. Тюфяков, В.Л. Русинов	140
Конъюгаты терапевтических и диагностических агентов с тканеспецифическими лигандами для направленного транспорта в клетки печени	
С.Ю. Маклакова , В.В. Гопко, А.Д. Чупров, И.В. Салтыкова, Т.С. Зацепин, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык, А.Г. Мажуга	141

Синтез бирадикальных систем через образование амидной связи Е.А. Мартынко, П.В. Петунин, Д.Е. Воткина	142
Синтез новых производных 11Н-индено[1,2- <i>b</i>]хиноксалин-11-онов – потенциальных ингибиторов JNK3 киназы В.В. Матвеевская, А.С. Потапов	143
Синтез 11Н-бензо[<i>b</i>]карбазолов на основе фотоиндуцированной циклодегидратации В. Мелехина, В. Митянов и М. Краюшкин	144
Синтез новых элементоорганических сополимеров на основе полидиметилсилоксанов и аминоксидов С. Миленин, Р. Хайрова, И. Стойков, А. Музафаров	145
Окислительные реагенты на основе иодбензолсульфокислот И.А. Миронова, М.С. Юсубов	146
Полимерные сорбенты для извлечения цианобактерий и микроводорослей на основе полиэтиленимина А.С. Морозов, И.В. Бессонов, С.Г. Васильева, А.А. Орлова, Е.С. Лобакова	147
Изучение взаимодействия аминоксидов терпенового ряда с иминовыми солями Е.Д. Новикова, А.М. Агафонцев	148
Новый метода алкилирования ароматических соединений К.В. Орлова, М.Е. Трусова	149
Окисление метионинсодержащего производного бактериохлорофилла <i>a</i> в соответствующий сульфоксид - возможные пути использования и существующие проблемы В.А. Погорильский, А.Н. Ноев, А.Г. Мажуга, М.А. Грин	150
Создание сайт-специфичных искусственных рибонуклеаз на основе имидазолсодержащих пептидомиметиков П.А. Огурцова, Л.С. Королёва, И.Ю. Серпокрылова, А.С. Павлова, В.Н. Сильников	151
Образование гликозидной связи при механохимическом взаимодействии кверцетина и глюкозы по ИК-спектроскопическим данным С. Мамылов, Д. Орлов	152
Синтез и исследование биологической активности новых средств адресной доставки противоопухолевых препаратов для терапии ГЦК Р.А. Петров, И.В. Кисляков, Е.Э. Ондар, И.В. Салтыкова, Э.Ю. Ямансаров, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга	153
Вердазильные радикалы в реакции Соногашира П.В. Петунин, П.С. Постников, М.Е. Трусова и Е.А. Мостович	154
Синтез трифторированных 2-алкиниланилинов и их трансформация в различных каталитических системах М. Петюк, Л. Политанская, Е. Третьяков	155

Новый синтез иминодиацетатных лигандов Е.В. Подрезова , М.С. Ларькина, П.С. Постников.....	156
Эффективный метод синтеза 1,3-диалкил-1Н-пиразолов на основе восстановления 5-хлорпиразолов в среде ионной жидкости В.А. Кобелевская, А.В. Попов	157
Полифторированные трициклические системы Д. Прима , Е.В. Воронцова, А.Г. Макаров, А.Ю. Макаров, А.В. Зибарев	158
Синтез новых 2-амино-5-R-1,3,4-тиадиазолов с фрагментами экранированного фенола О.В. Примерова , В.Н. Кошелев, Л.В. Иванова.....	159
Физико-химическая картина процесса гидролиза активированного лигноцеллюлозного материала до состояния микрокристаллической целлюлозы Д.Б. Просвирников , Р.Г. Сафин, Д.Ф. Зиатдинова, А.Р. Садрtdинов, С.Р. Закиров, Р.Р. Козлов.....	160
Новые 1,2,5-халькогенадиазолы – эффективные акцепторы электронов для функциональных молекулярных материалов Е.А. Радюш , Н.А. Семенов, И.Ю. Багрянская, А.В. Зибарев.....	161
Биологические активные вещества семян псоралеи костянковой (<i>Psoralea drupacea</i> Bge) К.Б. Рахметали , Н.А. Панкрушина, Г.Ж. Байсалова	162
Синтез стерически затруднённых пиперидиновых нитроксильных радикалов через реакцию циклизации 2-(2-аминоэтил)-2-метилдиоксалана с диэтилкетонем М.И. Роговой , С.А. Добрынин, И.А. Кирилюк.....	163
Хинопимаровая кислота в синтезе замещенных нафтохинонов И.И. Романов , Э.Э. Шульц	164
Синтез 2-тиенил-4-гидроксииндолов О.Н. Русина , Д.Р. Алексанян, А.В. Дробков, М.Д. Дутов	165
Окислительно-восстановительные свойства 2-метил-6-фенилбензо[с]-1,7-нафтиридин-4(3H)-онов Э.Р. Сайбулина , А.Л. Шацаускас, Т.Ю. Железнова и А.С. Фисюк	166
Новое представление о механизме взаимодействия глиоксаля и воды в присутствии HCl А.С. Саликов , М.А. Поздняков, В.В. Ботвин и А.Г. Филимошкин	167
Синтез новых конъюгатов 1,3,4-оксадиазолов и тритерпеноидов лупанового и урсанового ряда М.Д. Семенова , С.А. Попов и Э.Э. Шульц	168
Исследование реакции Сузуки в ряду бромпроизводных 1-гидроксиантрахинона Н.С. Сиражетдинова , Л.С. Клименко, В.А. Савельев, Э.Э. Шульц	169
Применение гетероароматических кислот в качестве реакционноспособных матриц для анализа спиртов в масс-спектрометрии МАЛДИ М. Слюндина , Р. Борисов, В. Заикин.....	170

Синтез и противовирусная активность производных камфоры в отношении <i>Vaccinia virus</i> .	
А.С. Соколова , О.И. Яровая, Н.И. Бормотов, Л.Н. Шишкина, Н.Ф. Салахутдинов	171
Влияние заместителей на химические сдвиги в ¹ Н ЯМР спектрах замещенных N,N'-дифенилмочевин	
А.А. Сорванов , А.А. Бакибаев и О.А. Котельников.....	172
Идентификация структуры диазолидинилмочевины	
О. Татаренко , В. Протазова, В. Тугульдурова, А. Бакибаев	173
Вторичные фосфинселениды как селенирующие агенты по отношению к ацилацетиленам: синтез функционализированных дивинилселенидов	
А.А. Тележкин , П.А. Волков, К.О. Храпова	174
Синтез новых симметричных гибридных феноксил-нитроксильных дирадикалов с использованием Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания	
Ю. Тен , Д. Стась, Е. Мостович, О. Крумкачева, Ю. Гатилов, и Д. Мажукин	175
Изучение спиновых меток на основе триплетных молекул методами ЭПР спектроскопии	
И.О. Тимофеев , А.А. Кужелев, О.А. Крумкачева, Л.В. Политанская, Е.В. Третьяков, М.В. Федин и Е.Г. Багрянская	176
Спектрофотометрические характеристики гелевых пленок диоксида титана с добавлением наночастиц металлов	
С.А. Алиев, М.С. Копьева, Н.С. Трофимов , Т.К. Чехлова.....	177
Синтез эфиров нафто[2,1-b:3,4-b']бифтиофен-2-карбоновых кислот	
Е.Б. Ульянов , А.С. Костюченко, А.С. Фисюк.....	178
Гибридные органо-неорганические материалы на основе галогенидов теллура и висмута	
А. Усольцев , С. Адонин и М. Соколов.....	179
Синтез и свойства 5-нитро-7,8-дихлорхинолина	
И.И. Устинов , Н.В. Хлыгин, Я.А. Конова, А.Н. Шумский, И.В. Шахкельдян и Ю.М. Атрощенко.....	180
Тиазольные производные усниновой кислоты как новые ингибиторы Tdp1	
А. Филимонов , О. Лузина, А. Захаренко, Н. Салахутдинов, О. Лаврик.....	181
Синтез фосфонатных производных пиразоло[1,5-a]пиридина	
И. Филиппов , А. Воробьев	182
Эпоксидирование монотерпенов скипидара водной перекисью водорода	
В.В. Фоменко , О.В. Бахвалов, С.С. Лаев, В.Ф. Коллегов, Д.В. Корчагина и Н.Ф. Салахутдинов	183
Синтез высокосульфатированного тетрасахаридного фрагмента хондроитинсульфата	
П.А. Фомицкая , Н.Е. Устюжанина	184

Ковалентная сборка олигофенотиазина и конъюгата фенотиазина и анилина: синтез и свойства	
А.И. Хадиева , В.В. Горбачук, С.В. Белякова, Г.А. Евтюгин и И.И. Стойков.....	185
Кинетика алкилирования глицина диметилсульфатом	
Ю.В. Челунова , Л.С. Чистый, В.А. Кузнецов	186
Фототрансформация N-ацилированных производных дигидроформы Кумарина 6	
Д. Чепцов , И. Иванов, С. Долотов, и В. Травень.....	187
Синтез производных порфирина и BODIPY содержащих 2,6-диметил-1-нитрофенильный фрагмент	
С.Ж. Чойдонов , А.Ю. Воробьев.....	188
Реакция ацетилен с кетоксимами как основа синтеза функционализированных гетероциклов	
Д.А. Шабалин , М.Ю. Дворко, Е.Е. Золотарева, Е.Ю. Шмидт, Б.А. Трофимов.....	189
Исследование геля «Флюроскан» на основе Yb-комплекса диметоксигематопорфирина для флуоресцентной диагностики в дерматологии и гинекологии	
А.Е. Щелкунова , В.Д. Румянцева	190
Разработка способов синтеза гетероароматических 2-гидроксиламинокетонов и получение на их основе новых гибридных феноксил-нитроксидов	
Айся Юй , Ю. Тен, Ю. Гатилов и Д. Мажукин	191
Оптимизация первой стадии синтеза эноксапарина методом гидролитической деполимеризации нефракционированного гепарина	
К.П. Юрьева , А.В. Панов	192
Дизайн гибридных систем на основе полифункциональных пара- и метациклофанов и химически модифицированного диоксида кремния	
Л. Якимова , Д. Шурпик, И. Стойков	193
Первый синтез гликоконъюгатов бетулина и 1-O-(2'-азидоэтил)-2-ацетамидо-2-дезоксид- β-D-галактопиранозы	
Э.Ю. Ямансаров , Р.А. Петров, О.Н. Метелкина, Г.С. Решитько, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга.....	194
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	195

**ПРИГЛАШЕННЫЕ
ДОКЛАДЫ**

Применение "умных" реакционных сред в синтезе полиядерных гетероциклических соединений

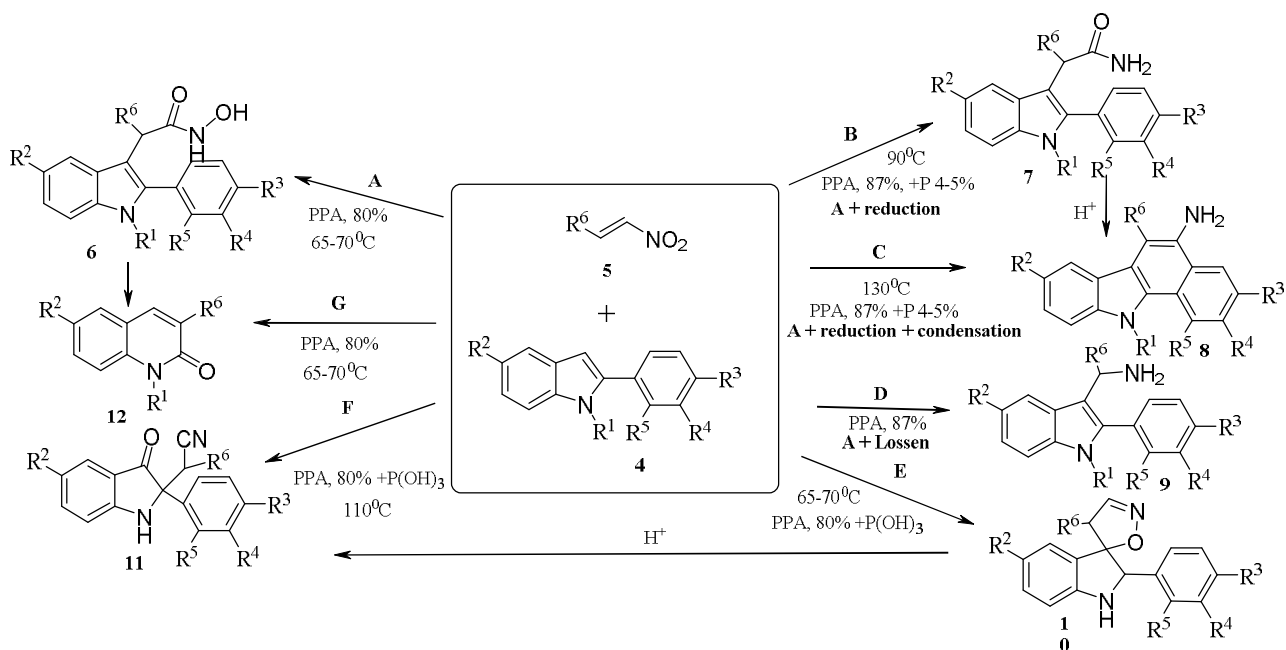
А.В. Аксенов,¹ Н.А. Аксенов,¹ И.В. Аксенова,¹ Д.А. Аксенов¹ и М.А. Рубин^{1,2}

¹Северо-Кавказский Федеральный университет, 355009, Россия, Ставрополь, Пушкина, 1

²Department of Chemistry, University of Kansas, USA, Lawrence, KS 66049

E-mail: alexaks05@rambler.ru

В докладе будут описаны новые методы прямой функционализации аренов. Акцент делается на недавно предложенной парадигме «умных» реакционных сред, которая в настоящее время активно развивается в наших лабораториях. Концепция этого инновационного подхода предполагает увеличение разнообразия реакций за счет способности запускать только один из многих возможных путей путем модификации реакционных сред. Этот подход иллюстрируется следующими примерами.



Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 16-03-00177а.

Stereoelectronic and supramolecular control of radical cyclizations and fragmentations

Igor V. Alabugin

Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University, Tallahassee, FL

E-mail: alabugin@chem.fsu.edu

Alkynes are perfect carbon-rich precursors for the preparation of extended polyaromatics, as long as alkyne reactivity can be controlled and directed.^{1,2} In this talk, I will present two new synthetic strategies for accomplishing this goal.

The first part will illustrate synthetic opportunities arising from the fusion of cyclization cascades with traceless directing groups³ that take advantage of new supramolecular interactions (“radical bonding”).

The second part will show how stereoelectronic limitations of alkyne chemistry can be bypassed by coupling cyclizations with fragmentations. This combination allows one to use of alkenes as synthetic equivalents of alkynes.⁴



References:

- [1]. Alabugin, I. V.; Gold, B. *J. Org. Chem.*, 2013, 78, 7777.
- [2]. Alabugin, I. V.; Gilmore, K.; Manoharan, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 12608. Alabugin, I. V.; Gilmore, K. *Chem. Commun.*, 2013, 49, 11246. Gilmore, K.; Mohamed, R. K.; Alabugin, I. V. *WIREs: Comput. Mol. Sci.* 2016, 6, 487.
- [3]. Pati, K.; dos Passos Gomes, G.; Harris, T.; Hughes, A.; Phan, H.; Banerjee, T.; Hanson, K.; Alabugin, I. V. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 1165. Harris, T.; Gomes, G.; Clark, R. J.; Alabugin, I. V. *J. Org. Chem.*, 2016, 81, 6007. Pati, K.; Gomes, G.; Alabugin, I. V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 11633.
- [4]. Mohamed, R.; Mondal, S.; Gold, B.; Evoniuk, C. J.; Banerjee, T.; Hanson, K.; Alabugin, I. V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 6335. Mohamed, R. K.; Mondal, S.; Guerrero, J. V.; Eaton, T.M.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Shatruck, M.; Alabugin, I. V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 12054. Evoniuk, C.; Gomes, G. P.; Ly, M.; White, F.; Alabugin, I. V. *J. Org. Chem.*, 2017, 82, 4265.

Как на самом деле проходят химические реакции?

В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского, Российская академия наук, Ленинский проспект 47, г. Москва; <http://AnanikovLab.ru>; val@ioc.ac.ru

Стремительное развитие методов исследования в последние десятилетия существенно поменяло наши представления о химических реакциях и вывело на первое место вопросы понимания динамических процессов и эволюции молекулярных систем (рис. 1) [1-5].

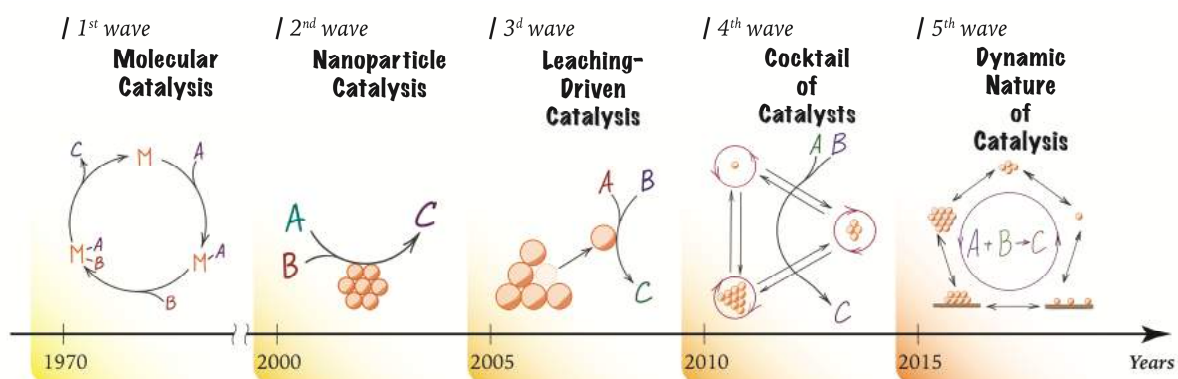


Рисунок 1. Хронологические этапы развития механистических представлений [1].

Особое внимание уделяется динамическому поведению и модификация активных центров катализаторов (рис. 2), что имеет ключевое значение для повышения активности, селективности и стабильности каталитических систем [1,3].

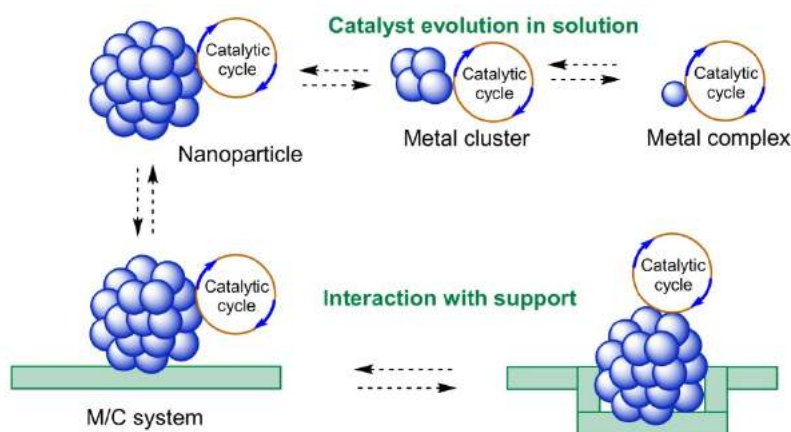


Рисунок 2. Динамика каталитических систем в растворе и на носителе.

В настоящем докладе будут рассмотрены современные механистические представления о реакциях в растворе и передовые способы «видео-фиксации» химических реакций.

Литература:

- [1] Eremin D.B., Ananikov V. P., *Coord. Chem. Rev.*, 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2016.12.021.
- [2] Kucherov F.A., Gordeev E.G., Kashin A.S., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, doi: 10.1002/anie.201708528.
- [3] Egorova K.S., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 12150.
- [4] Galkin K.I., Krivodaeva E.A., Romashov L.V., Zalesskiy S.S., Kachala V.V., Burykina J.V., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 8338.
- [5] Kashin A.S., Galkin K.I., Khokhlova E.A., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 2161.

Исследование многокомпонентных супармолекулярных комплексов рибосом с РНК методом импульсной дипольной ЭПР спектроскопии

**Е.Г. Багрянская,^{1,2} О.А. Крумкачева,^{1,2,3} А.А. Кужелев,^{1,2,3} И. Тимофеев,^{1,2,3}
М.В. Федин,^{2,3} А.А. Малыгин,^{3,4} Д.М. Грайфер,^{3,4} Г.Г. Карпова^{3,4}**

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9,

²Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Пирогова 2, 630090, Россия

³Международный томографический центр СО РАН, Институтская 3А, 630090,

⁴Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, пр. Лаврентьева 8, Новосибирск, 630090, Россия.

E-mail: egbagryanskaya@nioch.nsc.ru

В доклады рассмотрены последние работы по применению стабильных нитроксильных (НР) радикалов в биофизических исследованиях [1-6]. Рассмотрены разработанные новые подходы к исследованию структуры и функций биополимеров методами импульсной дипольной ЭПР спектроскопии. Показаны преимущества применения новых стереозамещенных нитроксильных радикалов для измерения расстояний в дуплексах при комнатных температурах при их иммобилизации в трегалозе [4]. Рассмотрен предложенный нами подход к адресному введению спиновых меток в РНК, который основан на комплементарно-адресованной реакции между заданным положением в РНК и производным олигонуклеотидом [2]. Методом импульсной дипольной ЭПР-спектроскопии исследованы сложные супармолекулярные комплексы mRNAs с человеческими 40S и 80S рибосомами, ответственными за синтез протеинов [1,2,3,5].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда 14-14-00922.

Литература

- [1] E.S. Babaylova, A.A. Malygin, A.A. Lomzov, D.V. Pyshnyi, M. Yulikov, G. Jeschke, O.A. Krumkacheva, M.V. Fedin, G.G. Karpova, E.G. Bagryanskaya Nucl. Acids Res. 2016, 44, 7935-7943.
- [2] A.A. Malygin, D.M. Graifer, M.I. Meschaninova, A.G. Venyaminova, O.A. Krumkacheva, M.V. Fedin, G.G. Karpova, E.G. Bagryanskaya, Biophys. Journ. 2015, 109, 2637-2643.
- [3] A.A. Malygin, D.M. Graifer, M.I. Meschaninova, A.G. Venyaminova, I.O. Timofeev, A.A. Kuzhelev, O.A. Krumkacheva, M.V. Fedin, G.G. Karpova, E.G. Bagryanskaya Nucleic Acids Research, 2018, 46, 897-904
- [4] A.A. Kuzhelev, R.K. Strizhakov, O.A. Krumkacheva, Y.F. Polienko, D.A. Morozov, G.Yu. Shevelev, D.V. Pyshnyi, I.A. Kirilyuk, M.V. Fedin, E.G. Bagryanskaya Journ. Magn. Reson. 2016, 266, 1-7.
- [5] I.O. Timofeev, O.A. Krumkacheva, M.V. Fedin, G.G. Karpova, E.G. Bagryanskaya, Applied Magn. Reson., 2018, 49, 265-276.
- [6] B. Joseph, V.M. Tormyshev, O.Yu. Rogozhnikova, D. Akhmetzyanov, E.G. Bagryanskaya, T.F. Prisner Angewandte Chemie, 2016, 128, 11710-11714.

Использование методов молекулярного моделирования для выявления механизма действия противовирусных агентов

С. Борисевич,¹ К. Шамсиева,^{1,2} О. Яровая,³ В. Зарубаев,⁴ С. Хурсан,¹ Н. Салахутдинов³

¹Уфимский институт химии УФИЦ РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 71

²ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»
450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

³Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

⁴ФБУН «НИИЭМ имени Пастера», 197101, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Мира, 14.

E-mail: monrel@mail.ru

Выраженная противовирусная активность ранее описанных соединений на основе камфоры может быть связана с влиянием на работу поверхностных белков, таких как протонный канал М2 и гемагглютинин (НА) [1]. Представленная работа посвящена молекулярному моделированию механизма взаимодействия молекулы камфецина с рядом функциональных аминокислот активных сайтов НА и М2-канала. Показана возможность связывания лиганда в двух активных сайтах НА: в месте расположения трет-бутил-гидрохинона, хорошо известного ингибитора гемагглютинина, а также в области пептида слияния (рисунок 1а, б). Влияние камфецина на работу протонного канала, может быть, связана с блокированием последнего молекулой лиганда (рисунок 1с).

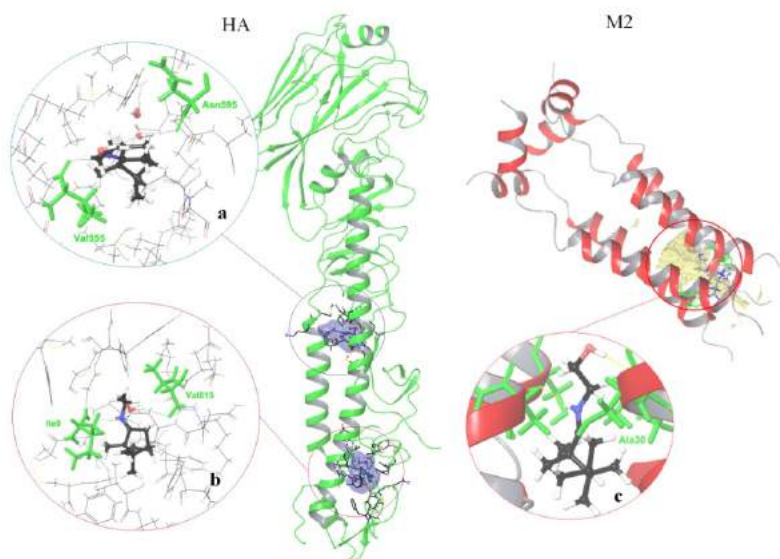


Рисунок 1: визуализация результатов молекулярного моделирования: а, б – расположение молекулы камфецина в активных сайтах НА; с – в активном сайте внутри канала М2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-03-00271 А.

Литература:

[1] A. Sokolova, O. Yarovaya, et al, Eur. J. Med. Chem. 2015, 105, 263-273.

The prospect of non-steroidal anti-inflammatory drugs development based on fluorinated compounds

**Ya. Burgart,¹ E. Shchegol'kov,¹ I. Shchur,¹ N. Nemytova,¹ O. Krasnykh,² S. Solodnikov,²
V. Maslova,² S. Borisevich,³ S. Khursan³ and V. Saloutin¹**

¹*Institute of Organic Synthesis, UB RAS, 620137, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskoy Str., 22*

²*Perm National Research Polytechnic University, 614990, Russia, Perm, Komsomolsky Av., 29*

³*Ufa Institute of Chemistry, RAS, 450078, Russia, Ufa, Octyabrya Av., 71*

E-mail: burgart@ios.uran.ru

A search for the new nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) combining high efficiency with low toxicity is an urgent task of modern organic synthesis, since NSAIDs are among of the most popular drugs in the world. The possibility of NSAIDs development based on fluorine-containing (het)aromatic derivatives is discussed in the report.

We have developed the convenient practical method for polyfluorosalicyclic acids synthesis, which allowed us to carry out their chemical modifications and the primary biological investigations. Polyfluorosalicylates were evaluated in vitro (permeability through the biological membranes, COX-1 inhibitory action) and in vivo (anti-inflammatory, analgesic activities, acute toxicity) experiments and in silico by molecular docking.

The pyrazoles were used as the other building blocks for the NSAIDs synthesis, since their derivatives are widely applied in clinical practice as drugs. We have developed methods for synthesis of polyfluoroalkyl-containing pyrazoles with various set of substituents, including antipyrine and celecoxib analogs. The substances with promising analgesic activity were found in the series of synthesized compounds.

The work was financially supported by the RSF № 16-13-10255

Nitrogen and phosphorus-containing acetals in the synthesis of heterocyclic compounds

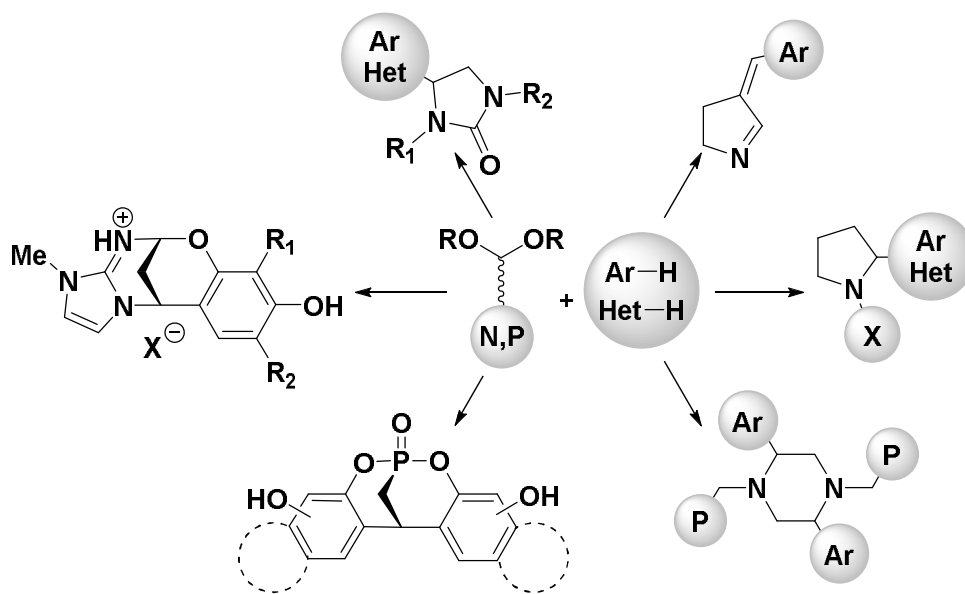
A.S. Gazizov, A.V. Smolobochkin, E.A. Anikina, A.S. Melyashova, L.I. Vagapova,
Y.M. Sadykova, A.R. Burilov and M.A. Pudovik

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 420088, Russia, Kazan, Arbuzova str, 8

E-mail: agazizov@iopc.ru

Nitrogen-containing acetals are widely used as building blocks in the synthesis of heterocycles. Their reactions with aromatic nucleophiles play an important role in these syntheses. In the most cases, these reactions are intramolecular with the aromatic nucleophile being a part of the acetal molecule, whereas intermolecular reactions received much less attention from the researchers.

Herein we summarize the results of our studies of acid-catalyzed intermolecular reactions of nitrogen- and phosphorus-containing acetals with aromatic and heterocyclic nucleophiles and demonstrate their considerable potential in the synthesis of various classes of new heterocyclic compounds.



This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 16-13-10023).

Design of Chiral Metal-Nitroxide Complexes Undergoing Magnetic Anomalies

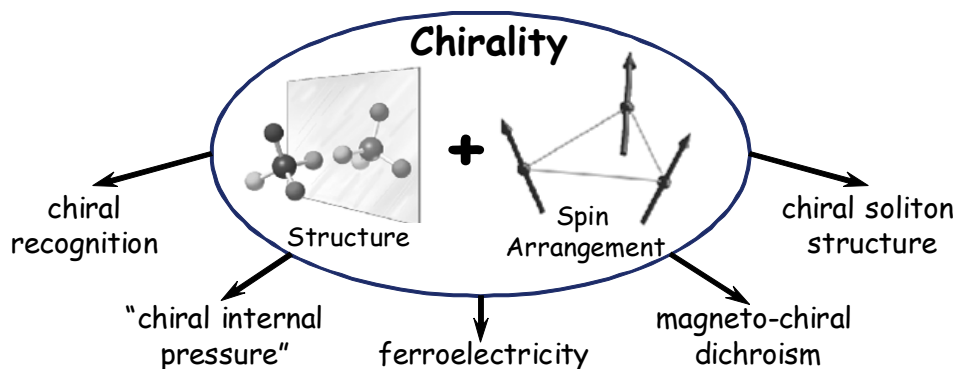
**K. Maryunina,¹ T. Sherstobitova,¹ T. Kawabata,¹ M. Ogura,¹ M. Murakami,¹ S. Nishihara,¹
K. Inoue,¹ S. Tolstikov,² G. Romanenko,² V. Ovcharenko²**

¹Graduate School of Science, CResCent (Chirality Research Center), Hiroshima University,
739-8526, Japan, Hiroshima, Higashi Hiroshima, Kagamiyama, 1-3-1

²International Tomography Center SB RAS,
630090, Russian Federation, Novosibirsk, Institutskaya Str., 3A

E-mail: maryunina-kseniya@hiroshima-u.ac.jp

Molecular magnets based on metal-nitroxide complexes have great potential as new functional materials, because of the flexibility of their design and unique combination of physical properties. Entering of chirality to this family of heterospin compounds will allow elucidating principally new physicochemical phenomena associated with interplay of optical active nature of their crystal structure and magnetic spin arrangement [1].



This report focuses on the problems of design and study of two groups of optical active metal-nitroxide complexes, namely ferrimagnetic chain polymers and spin-crossover-like heterospin systems. The development of synthesis based on entering optical pure building blocks or by spontaneous chiral resolution methods, as well as peculiarities of crystal structure and magnetic behavior of new chiral metal-nitroxide complexes and their racemic analogs are discussed.

Acknowledgements: This work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (S) (No. 25220803), CResCent (Chirality Research Center) in Hiroshima University (the MEXT program for promoting the enhancement of research universities, Japan), JSPS Core-to-Core Program (A. Advanced Research Networks).

References

[1] "Magnetism and Chirality" K. Inoue, J.-I. Kishine in *Multifunctional Magnetic Materials* ed. L. Ouahab, Pan Stanford Publishing Pre. Ltd, 2013.

Spin-Labeling from Biology to Material Science

Sylvain Marque^{1,2}

¹*Institut Chimie Radicalaire, Aix-Marseille Université, Marseille, France*

²*N. N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk, Russia*

E-mail: sylvain.marque@univ-amu.fr

Site Directed Spin-Labeling (SDSL) technique of proteins is well known since more than 4 decades and relies on the specific reaction between one cysteine residue in proteins and methylthiosulfonyl-activated nitroxides [1]. In the first part of this lecture, the specific spin-labelling of tyrosine in protein through the Mannich reaction developed a few years ago is discussed [2]¹ as well as its application in orthogonal spin-labelling of proteins. [3]

In the second part of this lecture, the spin labelling of polymer chains with trityl radicals,[4] the polymer chains being prepared using Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) [5,6] as controlled radical polymerization technique.

In the last part of this lecture, the (controlled) radical polymerization of monomers labelled with stable trityl radicals is described.

References:

- [1] E. G. Bagryanskaya, O. Krumkacheva, M. V. Fedin, S. R. A. Marque, *Methods Enzym.* **2015**, 563, 365-396.
- [2] M. Lorenzi, C. Puppo, R. Lebrun, S. Lignon, V. Roubaud, M. Martinho, E. Mileo, P. Tordo, S. R. A. Marque, B. Gontero, B. Guigliarelli, V. Belle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 39, 9108-9111.
- [3] G. Gmeiner, D. Klose, E. Mileo, V. Belle, S. R. A. Marque, G. Dorn, F. H. T. Allain, B. Gugliarelli, G. Jeschke, M. Yulikov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 19, 4852-4857.
- [4] G. Audran, E. Bagryanskaya, I. Bagryanskaya, P. Brémond, M. Edeleva, S. R. A. Marque, D. Parkhomenko, O. Yu. Rogozhnikova, V. M. Tormyshev, E. V. Tretyakov, D. V. Trukhin, S. Zhivetyeva, *Polym. Chem.* **2016**, 7, 6490-6499.
- [5] E. G. Bagryanskaya, S. R. A. Marque, *RSC Polymer Chemistry Series*, n°=19, *Nitroxide Mediated Polymerization: From Fundamentals to Applications in Materials Sciences* Giggles, D., Ed., Royal Society of Chemistry, **2016**, chapter 2, 45-113
- [6] E. G. Bagryanskaya, M. Edeleva, S. R. A. Marque, *Usp. Khim.* **2018**, ASAP.

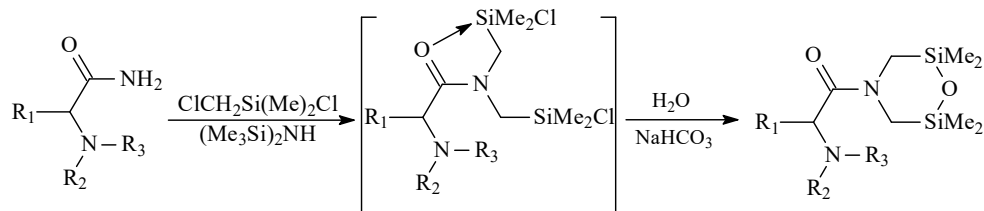
Практический аспект современной органической химии: модный медицинский тренд

В.В. Негребетский, Ю.И. Бауков и Т.А. Шмиголь

ФГБОУ ВО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России, 117997, Россия, г. Москва, ул.
Островитянова, дом 1

E-mail: negrebetskiy1@rsmu.ru

(O→Si)-хелатные дифториды **1a–c**, содержащие один пента- и один тетракоординированные атомы кремния были синтезированы реакцией силилметилирования амидов $R_3R_2NCH(R_1)C(O)NH_2$ (**2**), последующим гидролизом гидролитически нестабильных интермедиатов (**3a–c**) в 4-ацил-2,6-дисиламорфолины (**4a–c**) и далее последних с $BF_3 \cdot Et_2O$.

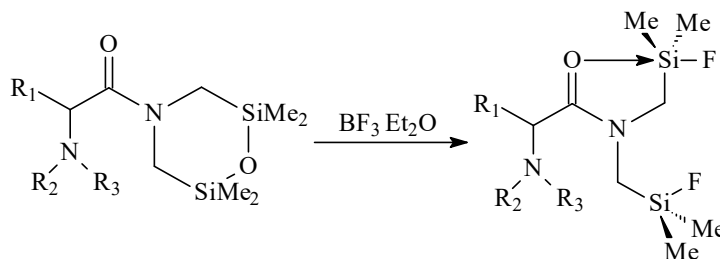


2a–c

3a–c

4a–c

(a) $R_1R_2 = (CH_2)_3$, $R_3 = Ms$; (b) $R_1R_2 = (CH_2)_3$, $R_3 = Ts$; (c) $R_1 = H$, $R_2 = Me$,
 $R_3 = Ms$



4a–c

1a–c

(a) $R_1R_2 = (CH_2)_3$, $R_3 = Ms$; (b) $R_1R_2 = (CH_2)_3$, $R_3 = Ts$; (c) $R_1 = H$, $R_2 = Me$,
 $R_3 = Ms$

In silico подход реализован с использованием программного комплекса PASS Online и GUSAR Online (<http://www.way2drug.com>). Оцененные возможные фармакологические эффекты и острая токсичность на крысах показали перспективность дальнейших фармакологических исследований.

Авторы благодарны РФФИ (проект 16-03-00957) за финансовую поддержку.

Литература

[1] V.F. Sidorkin, E.F. Belogolova, V.A. Pestunovich, *Chem.Eur.J.* **2006**, *12*, 2021-2031

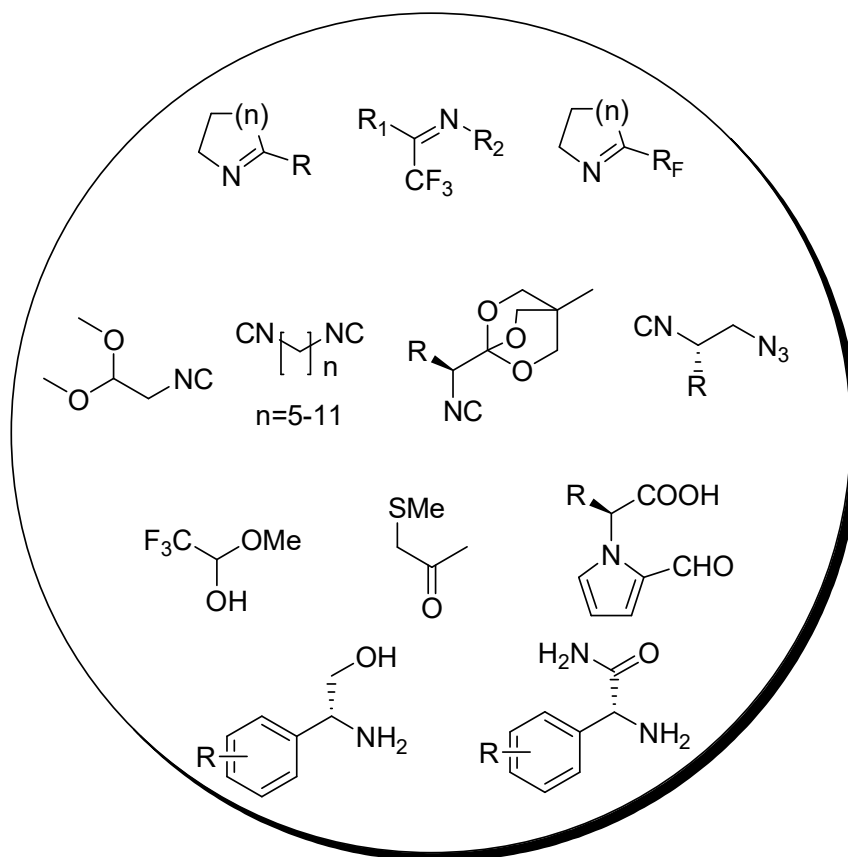
Новые полифункциональные реагенты для многокомпонентных реакций на основе изоцианидов

В.Г. Ненайденко

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
119992 Москва, Ленинские горы. МГУ

E-mail: nenajdenko@org.chem.msu.ru

Многокомпонентные реакции на основе изонитрилов – важная область современной органической химии. Благодаря исключительной синтетической эффективности и разнообразию получаемых соединений, этот подход нашел широкое применение в современной органической и медицинской химии. В докладе обсуждаются синтетические и стереохимические аспекты использования полифункциональных соединений в многокомпонентных реакциях.



Дышащие кристаллы

В.И. Овчаренко

Институт "Международный томографический центр" СО РАН

Лекция посвящена обсуждению результатов исследований по синтезу и изучению магнитноструктурных корреляций, присущих природе гетероспиновых соединений переходных металлов, и в первую очередь соединений Cu(II), со стабильными нитроксильными радикалами. При изменении температуры такие гетероспиновые фазы претерпевают структурные перестройки, сопровождающиеся магнитными эффектами аналогичными спиновым переходам. Магнитные аномалии, возникающие в результате фазового перехода, обусловлены специфической пространственной динамикой ян-теллеровских координационных узлов, содержащих обменные кластеры $\{\text{Cu(II)-O}\cdot\text{-N}\langle\}$ или $\{\rangle\text{N}\cdot\text{-O-Cu(II)-O}\cdot\text{-N}\langle\}$, и сопряжены со значительными изменениями объема кристалла при повторении циклов охлаждение–нагревание и/или изменении гидростатического давления. Высокая механическая устойчивость многих кристаллов, способных обратимо и без разрушения сжиматься и расширяться при многократном пересечении температурного диапазона области фазового перехода послужила основанием для того, чтобы называть их дышащими. Обсуждаются методы воздействия на характер и температуру спинового перехода для соединений данного класса.

The new paths for synthesis of polyfluorocontaining heteroannulated azines

V. Saloutin, M. Goryaeva, O. Khudina, A. Ivanova, Ya. Burgart, and O. Chupakhin

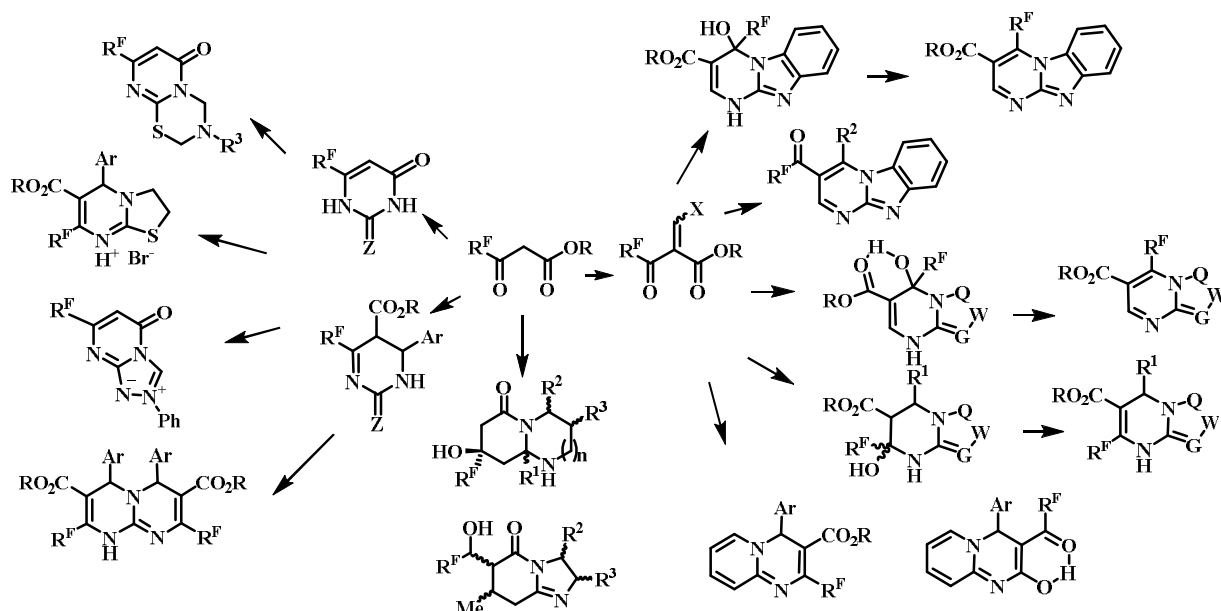
*Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
620137, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskoy St., 22.*

E-mail: saloutin@ios.uran.ru

The new ways to the synthesis of pharmacologically promising heterocondensed azines from polyfluoroalkyl-3-oxo ester derivatives are discussed in this report. The heteroannulated pyrimidines formation based on the cyclization of 2-methylidene-3-polyfluoroalkyl-3-oxo esters with hetaryl amines is considered.

The methods of polyfluoroalkylated pyrimidines heteroannulation in the reactions of bis-alkylation and bis-methylation are discussed in the second part of the report. The multicomponent cyclization of 6-polyfluoroalkylthiouracyles with formaldehyde and primary amines leading to pyrimido[2,1-b]thiadiazines via the double aminomethylation is described.

In addition, the aspects of the new three-component cyclization of polyfluoroalkyl-3-oxo esters with methyl-carbonyl compounds and diamines to synthesize heteroannulated pyridines are given in the final part.



The work was financially supported by Program of UB RAS, project № 18-3-3-13

New types of organic derivatives of non-transition metals

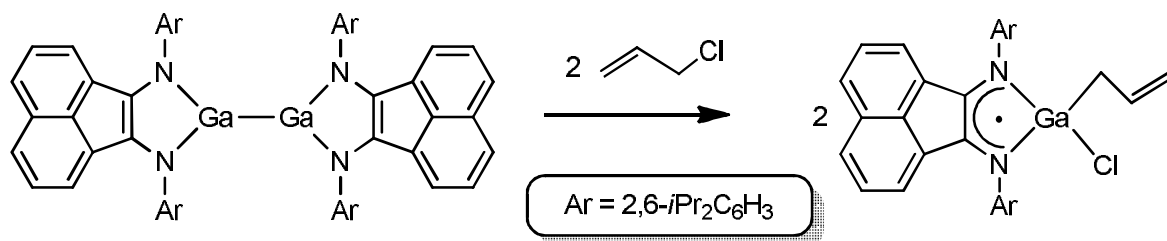
A.A. Skatova,¹ V.A. Dodonov,¹ V.G. Sokolov,¹ I.L. Fedushkin¹ and P.W. Roesky²

¹*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 603950, Russia, Nizhny Novgorod, Tropinina str., 49*

²*Institute of Inorganic Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology, 76131, Germany, Karlsruhe, Engesserstrasse, 15*

E-mail: skatova@iomc.ras.ru

Conformational rigid redox-active ligand, 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]–acenaphthene (dpp-bian), being used in complexation of the main group metals, may give rise to compounds with unusual structure and exceptional properties. Among them are unusual bonds and oxidative states of elements (compounds with metal–metal bond, carbenes and their analogs) [1]. Moreover, the ligand itself can take part in chemical transformations, i.e. in bonds formation–breaking and electron transfer. For example, main group metal complexes based on dpp-bian ligand were found to ‘coordinate’ SO₂ ligand [2] and undergo ligand-conjugated addition of organic substrates [3]. In some cases ligand-conjugated addition is reversible, what allowed dpp-bian complexes to be employed as effective catalysts for functionalization of unsaturated organic compounds [4]. The other two comprehensive processes, oxidative addition and reductive elimination, which are generally applied to transition metal transformations complexes, may also be realized on dpp-bian derivatives of the main group metals [5].



References:

- [1] a) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, and G. K. Fukin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4302-4305; b) R. J. Baker, C. Jons, M. Kloth, and J. A. Platts, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2660-2663;
- [2] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Dodonov, X.-J. Yang, V. A. Chudakova, A. V. Piskunov, S. Demeshko, and E. V. Baranov, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9047-9056;
- [3] I. L. Fedushkin, O. V. Kazarina, A. N. Lukoyanov, A. A. Skatova, N. L. Bazyakina, A. V. Cherkasov, and E. Palamidis, *Organometallics* **2015**, 34, 1498-1506;
- [4] a) I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, A. G. Morozov, A. A. Skatova, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 255-266; b) M. V. Moskalev, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, N. M. Khvoynova, N. L. Bazyakina, A. G. Morozov, O. V. Kazarina, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov, I. L. Fedushkin, *Russ. Chem. Bull.* **2015**, 64, 2830-2840;
- [5] I. L. Fedushkin, V. A. Dodonov, A. A. Skatova, V. G. Sokolov, A. V. Piskunov, and G. K. Fukin, *Chem. Eur. J.* **2017**, in press.

***In vivo* Overhauser-Enhanced MRI of proteolysis : challenges and promises**

A. Rivot,¹ N. Jugnot,¹ P. Massot,¹ N Koojoo,¹ Jean-Michel Franconi,¹ G. Audran,² S. Marque,²
P.Mellet,¹ E. Parzy,¹ Eric Thiaudiere¹

¹Magnetic Resonance Center, UMR 5536, University of Bordeaux, F-33076, France

²Institute of Radical Chemistry, UMR 7273, Aix-Marseille University, Marseille, France

E-mail: eric.thiaudiere@u-bordeaux.fr

Molecular imaging through Magnetic Resonance *in vivo* remains a challenge because of low specificity and sensitivity. The use of hyperpolarized nuclei can remedy the issue of signal-to-noise but such approaches are too transient for long-term metabolic investigations.

Here a review of enhanced-MRI strategies is given as well as the presentation of *in situ* Overhauser-enhanced MRI at 0.19 Tesla. Dynamic Nuclear Polarization is performed by continuously irradiating the electron spin resonance at 5.4 GHz of free radicals whose polarization is transferred to neighboring protons at an NMR frequency of 8.26 MHz.

Using 3-line nitroxides, Overhauser enhancements *in vitro* can reach 50-70 whereas diluted nitroxides in the millimolar range give signal gains of 8-10 *in vivo* in mice. Developments of fast undersampled MRI sequences allowed 3D MRI with DNP within several seconds at submillimetric resolutions in the 3 axes, without significant heating and with fair penetration depth.

The design of new nitroxide macromolecular probes allowed molecular imaging of normal proteolysis in the digestive tract of intact mice [1]. Recent advances in probe synthesis made possible to specifically target neutrophil elastase, which opens the way of molecular MRI of mice with pancreatitis or lung inflammation.

References:

- [1] N. Koonjoo, E. Parzy, P. Massot, M. Lepetit-Coiffé, S.R. Marque, J.-M. Franconi, E. Thiaudière, P. Mellet. *Contrast Media Mol Imaging*. **2014**, **9**, 363-71.

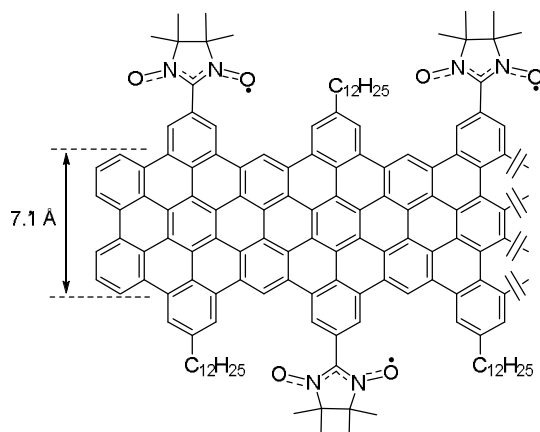
Графеновые наноструктуры, несущие стабильные радикальные группировки

Е. Третьяков

Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова, 63009, Россия
Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9

E-mail: tretyakov@nioch.nsc.ru

Теоретические исследования указывают на реализацию в графеновых нанокристаллах, а точнее на имеющихся в них зигзагообразных-краях, ферромагнитного упорядочения спинов (Phys. Scr. 2012, T146, 014008). Поскольку графен обладает высокой электропроводностью, то это создает условия для возникновения в нем эффектов спиновой фильтрации и квантовой когерентности (Nature Materials 2012, 11, 409; Phys. Rev. Lett. 2017, 119, 206601). Препятствием к созданию магнитных наноматериалов, демонстрирующих такие эффекты, служит различающаяся от образца к образцу геометрия краев и чрезвычайно высокая химическая активность зигзаг-краев (Nature 2010, 466, 470; Nature 2016, 531, 489). В настоящей работе впервые реализован молекулярный “снизу-вверх” подход к сборке стабильного графенового нанокристалла с краями кресельного типа, инжектирование спиновой плотности в который достигается за счет пришивки к нему нитронилнитроксильных группировок.



С использованием времязрешенного ЭПР было показано, что в полученном соединении время спиновой релаксации составляет 1.1 мкс при 85 К и 0.55 мкс при 300 К. Поскольку наблюдаемые времена инверсии краевых спинов оказались значительно короче, ~ 300 нс, то это позволило впервые реализовать в графене когерентные манипуляции состоянием спинов разных носителей [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-13-00173).

Литература

- [1] M. Słota, A. Keerthi, W. K. Myers, E. Tretyakov, M. Baumgarten, A. Ardavan, H. Sadeghi, C. J. Lambert, A. Narita, K. Müllen, L. Bogani, *Nature*, **2018**, in press.

Донорно-акцепторные циклопропаны в синтезе гетероциклических соединений

И. Трушков,^{1,2} О. Иванова³ и А. Чагаровский²

¹РУДН, 117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

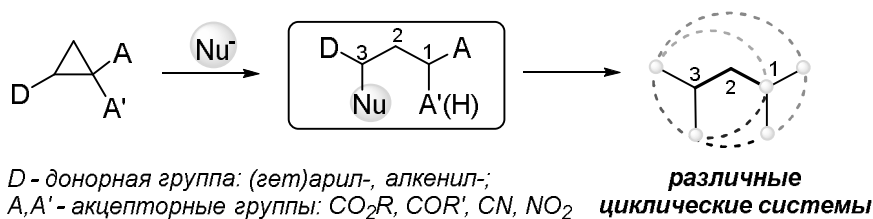
²НМИЦ ДГОИ им. Д. Рогачева, 117997, Россия, Москва, ул. Саморы Машела, д. 1

³МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

E-mail: itrushkov@mail.ru

Циклопропаны, содержащие при вицинальных атомах углерода донорный и акцепторный(е) заместители (донорно-акцепторные циклопропаны), проявляют высокую реакционную способность по отношению как к нуклеофилам, так и к электрофилам, в реакциях аннелирования и циклоприсоединения с амбидентными реагентами, а также в различных домино-реакциях. Такие циклопропаны могут быть превращены в разнообразные гетероциклические системы с использованием реакций (3+n)-циклоприсоединения с соединениями, содержащими кратную связь С-гетероатом, или реакций аннелирования, в которых гетероциклический донорный заместитель вовлечен в образование нового цикла.

Недавно мы разработали новый подход к синтезу разнообразных азагетероциклов, основанный на нуклеофильном раскрытии донорно-акцепторных циклопропанов азот-содержащими нуклеофилами с последующим вовлечением полученных продуктов в реакции циклизации или циклоприсоединения с участием введенной азот-содержащей функциональной группы. Данный подход позволяет получать как простые моноциклические гетероциклы, так и разнообразные бициклические и полициклические системы.



Работа поддержана Российским научным фондом (проект 17-73-10404)

Реконструктивная методология в гетероциклической химии

Е.Н. Уломский,^{1,2} К.В. Саватеев,^{1,2} В.Л. Русинов^{1,2}

¹ ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
630002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

² Институт органического синтеза УрО РАН,
630990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22 / Академическая, 20

E-mail: e.n.ulomsky@urfu.ru

Реакции деструкции и трансформации азотистых гетероциклов являются близкими родственниками, но отношение к ним в органическом синтезе разное. Реакции деструкции обычно считаются нежелательными в противоположность «благородным» трансформациям. В докладе показаны возможности практического конструктивного использования реакций деструкции конденсированных полиазотистых гетероциклов.



В работе сформулирован принцип «реконструктивной методологии» синтеза гетероциклов. Этот принцип заключается в построении конденсированной полициклической структуры на основе первичного гетероцикла и последующей его деструкции с получением целевого соединения. В докладе также продемонстрированы примеры получения практически полезных гетероциклических соединений и показаны преимущества методологии в сравнении с традиционными синтетическими приемами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 16-13-00008 от 18.01.2016.

Пористые координационные полимеры и их функциональные свойства

В.П. Федин^{1,2}

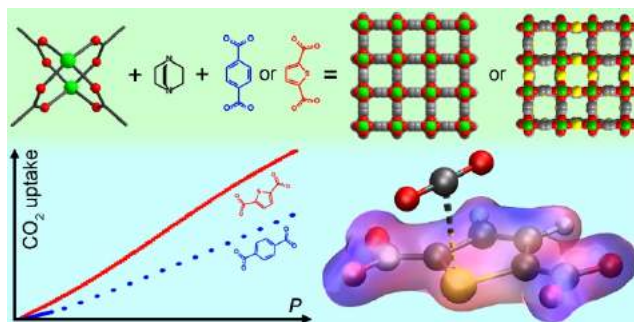
¹Институт неорганической химии СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, Улица Пирогова, дом 2

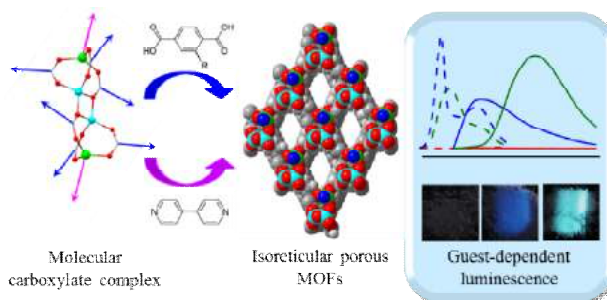
E-mail: cluster@niic.nsc.ru

В докладе будут рассмотрены результаты, полученные нами в последнее время по синтезу, изучению строения и изучению функциональных свойств пористых металл-органических координационных полимеров (metal-organic frameworks, MOFs).

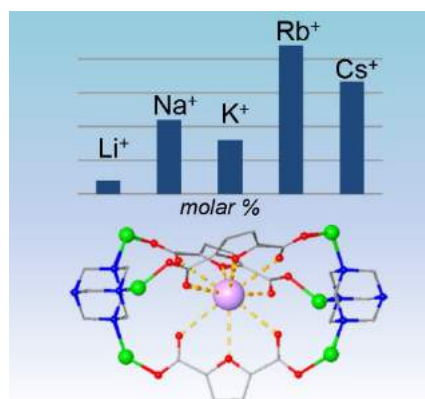
1. MOFs для сорбции газов:



2. MOFs для селективного разделения и разработки сенсоров:



3. MOFs для включения ионов металлов:



Полифункциональные соединения на основе лабдановых дитерпеноидов: синтез, свойства, перспективы применения

Ю.В. Харитонов, М.Е. Миронов, Э.Э. Шульц

*НИОХ СО РАН Российская Федерация, 630090. г. Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, д. 9.
E-mail: khariton@nioch.nsc.ru*

В докладе представлены результаты исследования авторов, посвященного разработке эффективных методов синтеза широкого круга оптически активных гетероциклических соединений различных типов, в том числе и макроциклической структуры, на основе химических превращений ламбертиановой, фломизоиковой кислот и их производных. В качестве подходов и основных ключевых реакций использовали:

- окислительное превращение ламбертиановой и фломизоиковой кислот по терпеновому скелету;
- селективную модификацию метиловых эфиров ламбертиановой и фломизоиковой кислот по фурановому циклу;
- реакцию [4+2]-циклоприсоединения ламбертиановой кислоты или её эфира с малеинимидами;
- внутримолекулярную реакцию [4+2]-циклоприсоединения алкенилфурфуриламидов, полученных ацилированием N-замещенных аминометил-15,16-эпокси-8(9),13,14- и 8(17),13,14-лабдатриенов;
- Au(III)-катализируемую циклоизомеризацию ацетиленовых и диацетиленовых производных метилламбертианата;
- Cu-катализируемую реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения ацетиленов и диацетиленов лабданового ряда с азидами и диазидами соответственно;
- Pd-катализируемую реакцию окислительного кросс-сочетания метилового эфира фломизоиковой кислоты с активированными алкенами.

В результате изучения биологической активности, полученных в настоящей работе соединений выявлены вещества, обладающие выраженным анальгетическим, нейротропным, антиоксидантным, гепатопротекторным, гемостимулирующим, цитотоксическим и противоопухолевым действиями, некоторые из которых можно рассматривать в качестве соединений-лидеров для разработки новых лекарственных средств.

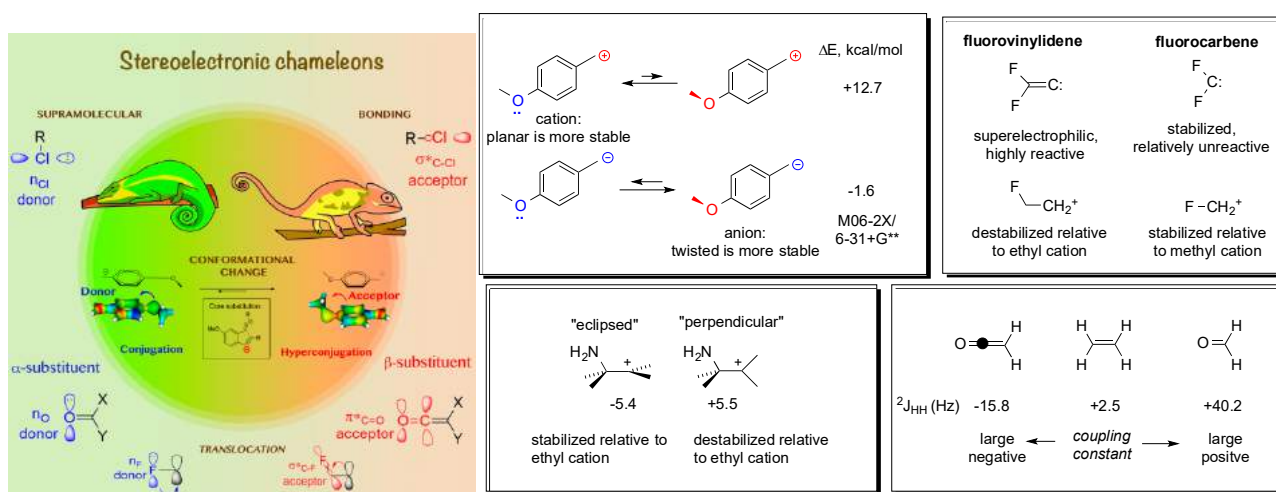
Stereoelectronic **chameleons**: how the **donor** becomes **acceptor** and vice versa

S. Vatsadze

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

E-mail: zurabych@gmail.com

Stereoelectronic factors account for the apparent reversal of **donor/acceptor** properties of a variety of functional groups by a simple change of their orientation in space. The new reactivity patterns that arise from spatial anisotropy are associated with **chameleonic** behavior of common organic functionalities [1].



Because donor and acceptor properties are often engraved into our thinking about functional groups by the current educational paradigms, such a stereoelectronic “umpolung” can unlock useful ways of thinking about chemical reactivity and open new doors for reaction design. We are looking forward to new examples of stereoelectronic **chameleons** in control of structure and reactivity.

This work was supported by RSF (grant № 16-13-00114).

References

- [1] S. Vatsadze, Y. Loginova, G. dos Passos Gomes, I. Alabugin, Chem. Eur. J. **2017**, 23(14), 3225. DOI: 10.1002/chem.201603491.

Соединения терпенового ряда как источник противовирусных агентов

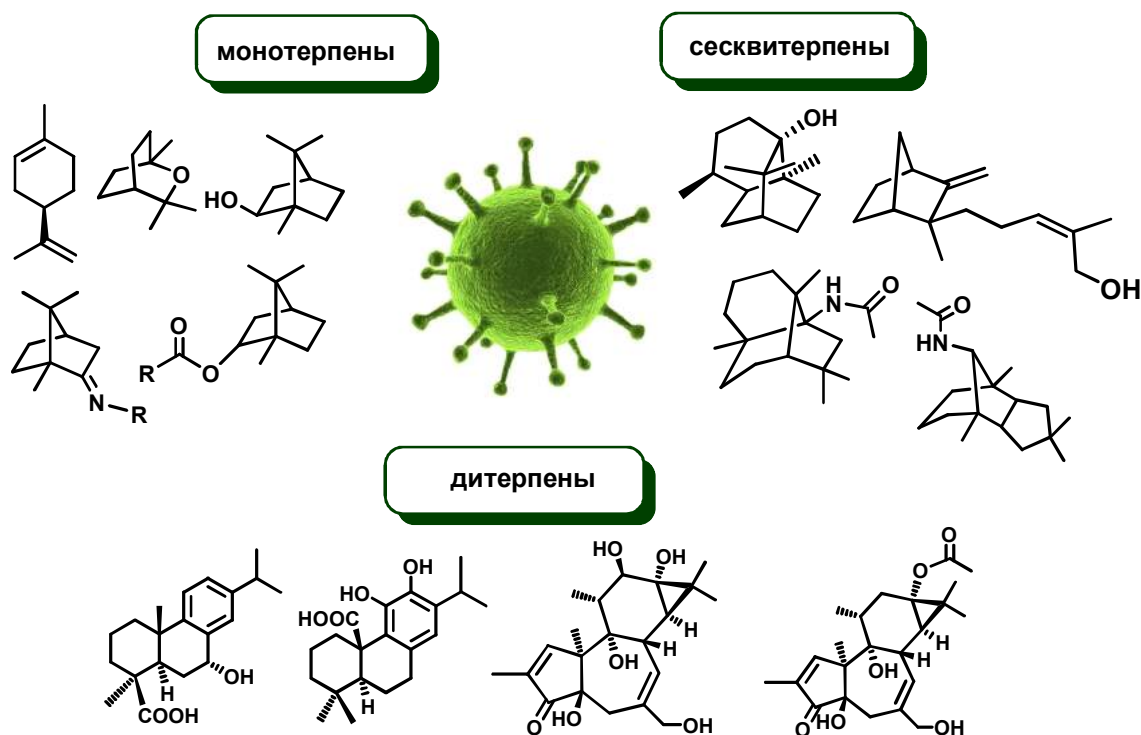
О.И. Яровая^{1,2}

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лавреньева 9

² Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 1

ooo@nioch.nsc.ru

Природные соединения сыграли и продолжают играть выдающуюся роль в создании новых лекарств и развитии фармацевтической промышленности во всем мире. Использование природных структурных блоков в синтезе биологически активных агентов – одно из самых популярных направлений современной химии природных соединений. В докладе рассмотрены подходы к синтезу новых агентов на основе терпеноидов, обладающих противовирусными свойствами.



В качестве исходных агентов для синтеза новых противовирусных веществ рассматриваются доступные моно-, сескви- и дитерпеноиды. В докладе рассмотрены основные методы исследований эффективности потенциальных противовирусных фармакологических веществ, критерии эффективности и требования для испытываемых соединений. Обсуждаются подходы для установления молекулярных мишеней действия новых агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-03-00271 А.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

о-Хинонметид в синтезе новых редокс-активных лигандов и фотоинициаторов свободно-радикальной полимеризации

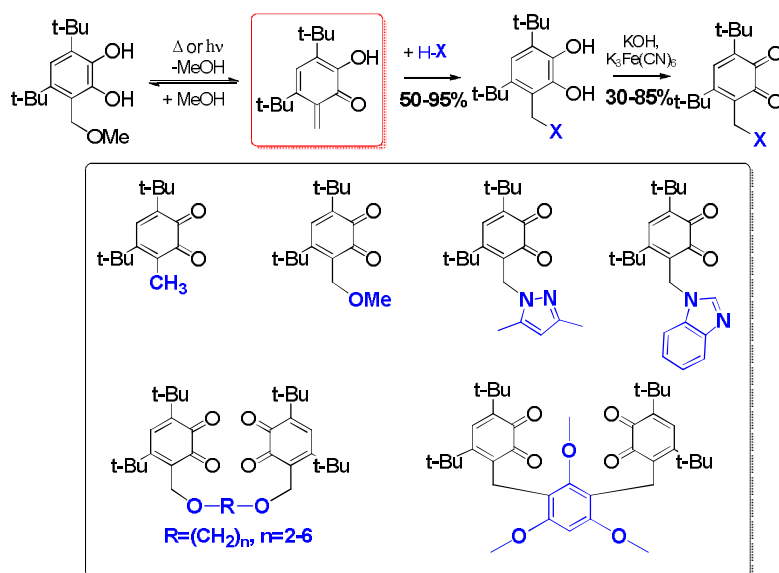
М.В. Арсеньев,¹ Э.Р. Жиганшина,^{1,2} С.А. Чесноков¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49.

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Российская Федерация, г. Москва, ул. Вавилова, 28.

E-mail: mars@iomc.ras.ru

В данной работе рассмотрен синтез и использование 6-метоксиметил-3,5-ди-трет-бутилпирокатехина [1] для получения мономерных [2] и олигомерных 6-замещенных 3,5-ди-трет-бутил-пирокатехинов и о-бензохинонов – новых редокс-активных лигандов для координационной химии, а также ингибиторов, и компонентов фотоиницирующих свободно-радикальную полимеризацию систем. Ключевой стадией данного процесса является генерация пространственно-экранированного о-хинонметида и его взаимодействие с мономерными и олигомерными O, N, C-нуклеофилами.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект № МК-1951.2017.3).

Литература:

- [1] M.V. Arsenyev, E. V. Baranov, A. Yu. Fedorov, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov. Mendeleev Commun., **2015**, 25, 312–314.
[2] A.I. Poddel'sky, M.V. Arsenyev, T.V. Astaf'eva, S.A. Chesnokov, G.K. Fukin, G.A. Abakumov, J. Organomet. Chem., **2017**, 835, 17–24.

Синтез полифункционализированных 1,2,3,4-тетрагидропиридинов на основе циклических аминалей

А.Г. Бадамшин,^{1,2} Л.А. Голубятникова,¹ Р.А. Хисамутдинов,¹ В.А. Докичев^{1,2}

¹Уфимский Институт химии РАН, 450054, Россия, Уфа, проспект Октября, 71

²Уфимский государственный авиационный технический университет, 450008, Россия, Уфа, ул. К. Маркса, 12.

E-mail: alexander.badamshin@gmail.com

Производные 1,2,3,4-тетрагидропиридина и 1,3-гексагидропиримидина обладают широким спектром фармакологической активности. Одним из удобных путей получения азотистых гетероциклов является взаимодействие СН-кислот с альдегидами и первичными аминами по типу реакции Манниха [1,2].

В настоящей работе на основе ацетоуксусного эфира **1** и циклических аминалей – N^1, N^3, N^5 -тризамещенных 1,3,5-гексагидротриазинов **2a-h** разработан селективный метод получения полифункционализированных 1,2,3,4-тетрагидропиридинов. Реакция протекает в мягких условиях при 65 °С и приводит к образованию 3-ацетил-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилатов **3a-h** с выходами 60-98%.

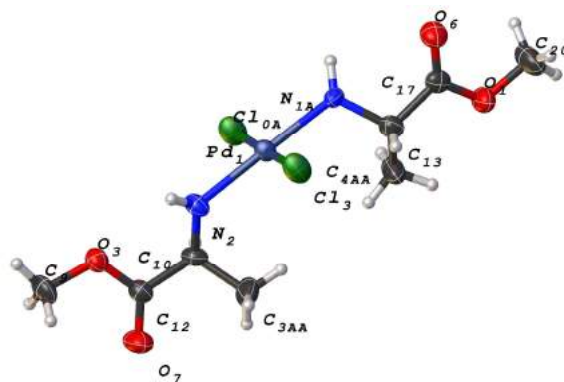
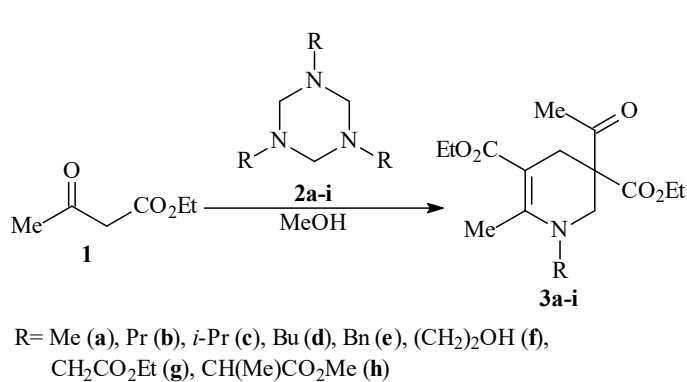


Рис.1. Строение комплекса (PCA)

В присутствии K_2PdCl_4 в качестве катализатора наблюдается разложение циклических аминалей **2g,h** с образованием палладиевых комплексов с эфирами аминокислот - *транс*- $Pd(NH_2CH(R)CO_2R^1)_2Cl_2$.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (задание № 4.2703.2017/ПЧ).

Литература:

- [1] D.R. Latypova, A.G. Badamshin, N.N. Gibadullina, N.S. Khusnutdinova, L.F. Zainullina, Yu.V. Vakhitova, Yu.V. Tomilov, V.A. Dokichev. *Med.Chem.Res.* **2017**, 26, 900-908.
[2] А.Г. Бадамшин, А.Н. Лобов, В.А. Докичев. *ЖОрХ.* **2017**, 53, 1493-1496.

Газофазное карбонилирование диметоксиметана в метилметоксиацетат на твёрдых кислотах

С.Д. Бадмаев, Е.А. Паукштис, А.А. Печенкин, В.А. Собянин

Институт катализа им. Г.К. Борескова, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 5

sukhe@catalysis.ru

Диметоксиметан (ДММ) рассматривают в качестве перспективного исходного субстрата для нефтехимического и органического синтезов. Недавно была продемонстрирована возможность газофазного карбонилирования ДММ в метилметоксиацетат (ММА) на твёрдых Бренстедовских кислотах, таких как Н-цеолиты [1], композиты Н-Нафион/SiO₂ [2] и Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ [3]. Отметим, что интерес к данной реакции связан с поиском новых путей синтеза этиленгликоля, который широко применяют в промышленности для получения полиэфирных волокон, а также в производстве антифризов.

Исследования в этом направлении начались не более десяти лет назад и находятся на начальном этапе. Анализ пока еще небольшого числа публикаций [1-3] показывает, что реакция газофазного карбонилирования ДММ в ММА



протекает на твёрдых кислотах, которые при относительно мягких условиях обеспечивают достаточно высокие селективность (54-80%) и выход ММА 14-80 %. Целевая реакция 1 сопровождается протеканием побочной реакции диспропорционирования ДММ в диметилловый эфир и метилформиат



Механизмы протекания реакций 1 и 2 по сути аналогичны механизмам классических реакций кислотного катализа Коха и Канницаро, соответственно. Несмотря на очевидность природы активных центров для этих реакций, до сих пор отсутствуют систематические исследования по установлению корреляции каталитических и кислотных свойств.

В данной работе представлены результаты по влиянию силы бренстедовских кислотных центров различных твёрдых кислот на их каталитическую активность в реакции карбонилирования ДММ в ММА.

Литература:

- [1]. F.E. Celik, T.-J. Kim, A.T. Bell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, P.4813-4815.
- [2]. S. Liu, W. Zhu, L. Shi, et al. *Appl. Catal. A.* 2015, 497, P.153-159.
- [3]. S.D. Badmaev, D.I. Potemkin, A.A. Pechenkin, et al. *Dokl. Phys. Chem.*, 2016, 468, 85-88.

Методы управления кристаллической упаковкой производных фуран-фениленового со-олигомера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (BPFB), перспективных материалов для органической оптоэлектроники

**А. Белобородова,^{1,2} Т. Рыбалова,^{1,2} Е. Францева,^{1,2} И. Шундрин,^{1,2}
Е. Мостович^{1,2} и М. Казанцев^{1,2}**

¹НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, Пр. Академика Лаврентьева, 9
²НГУ, 630090, Россия, Новосибирск, Ул. Пирогова, 2

E-mail: belalina04@nioch.nsc.ru

Материалы, сочетающие в себе эффективный транспорт зарядов и светоизлучающие свойства, широко востребованы в органической оптоэлектронике [1]. Оптоэлектронные свойства материалов в значительной степени зависят от кристаллической упаковки. В данной работе были получены и исследованы монокристаллы производных фуран-фениленового со-олигомера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола (BPFB) с различными заместителями в м- и п-положениях концевых фенильных фрагментов (Рис. 1а) Установлено, что введение метильных заместителей приводит к наклону молекул относительно главной плоскости кристалла, что приводит к увеличению люминесценции и понижению подвижности заряда по сравнению с незамещенным BPFB [2]. Показано, что соединение CF₃-BPFB образует три полиморфные модификации, которые отличаются упаковкой (Рис. 1е, ф, г).

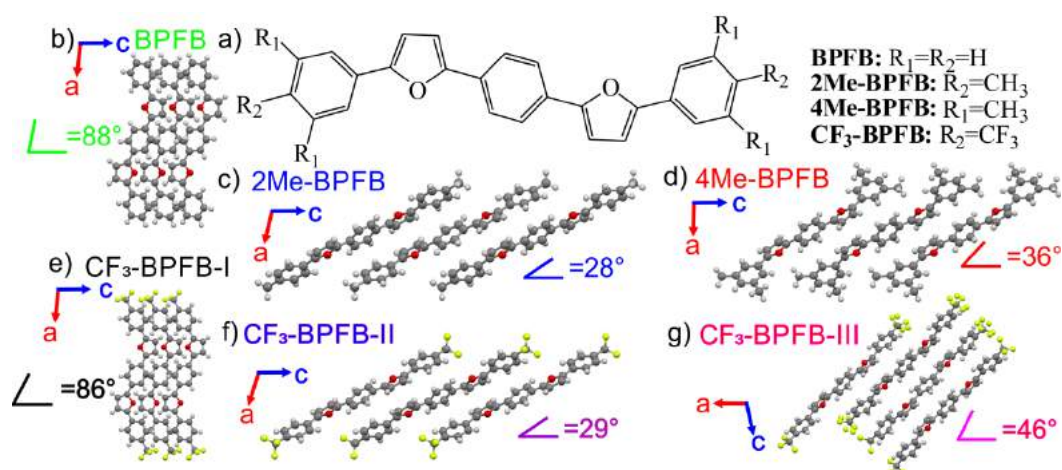


Рис. 1. Структурные формулы и угол наклона молекул для исследуемых соединений.

Введение терминальных заместителей и кристаллизация разными методами приводят к изменению упаковки кристалла, его морфологии и оптоэлектронных свойств.

Литература:

- [1] J. Gierschner, S. Varghese and S.Y. Park. Adv. Optical. Mater. **2016**, 348-364.
[2] M.S. Kazantsev, A.A. Beloborodova, E.S. Frantseva et al., CrystEngComm. **2017**, 1809-1815.

Использование реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения для получения диспиропроизводных на основе индолинона

А.А. Белоглазкина,¹ А.А. Барашкин,¹ Н.А. Карпов,¹ С.О. Мефедова,¹

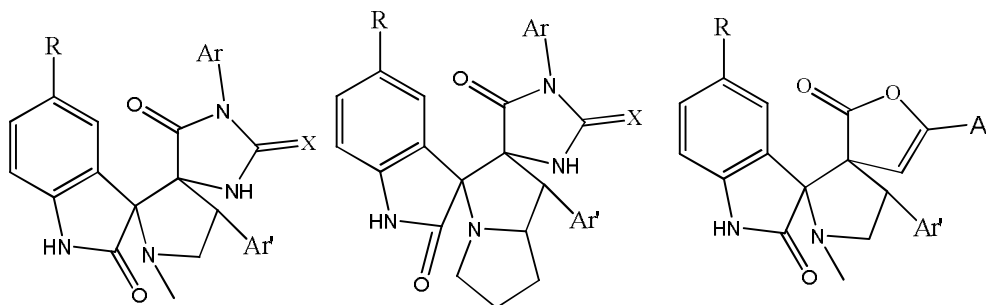
Е.К. Белоглазкина,¹ Н.В. Зык,¹ А.Г. Мажуга^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1/3

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

E-mail: anastas-beloglaz@mail.com

Соединения-ингибиторы MDM2, содержащие в своей структуре спироиндолиноновое ядро – это относительно новый класс биологически активных веществ, для которого было доказано, что соединения с данным функциональным ядром способны эффективно блокировать взаимодействие белков P53 и MDM2 [1]. Нами разработаны [2] синтетические подходы к получению спироиндолинонов на основе имидазолонов, оксазолонов и роданинов, исходя из коммерчески доступных реагентов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения. Полученные соединения были протестированы на биологическую активность на клеточных линиях PC3, LNCap, НСТ p53(+,+) и НСТ p53(-,-) и показана их цитотоксичность в микромолярных концентрациях.



X=O,S,S(Me) ; R=H, Br, Cl

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №16-33-60166.

Литература:

- [1] K. Ding, Y. Lu, Z. Nikolovska-Coleska, G. Wang, S. Oiu, S. Shangary, W. Gao, D. Oin, J. Stuckey, K. Krajewski, P. P. Roller, S. Wang. Structure-Based Design of Spiro-oxindoles as potent, Specific Small-Molecule Inhibitors of the MDM2-p53 Interaction. *J. Med. Chem.* 2006, 49, 3432.
- [2] Y. Ivanenkov, S. Vasilevski, E. Beloglazkina, M. Kukushkin, A. Machulkin, M. Veselov, N. Chufarova, A. Vanzcool, N. Zyk, D. Skvortsov, A. Khutorenko, A. Rusanov, A. Tonevitsky, O. Dontsova, A. Majouga. Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 smallmolecule inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2015, 25, 2, 404.

Мультикомпонентный синтез новых пиперазино[с,d]пирроловых и пиримидино[с,d]индоловых соединений

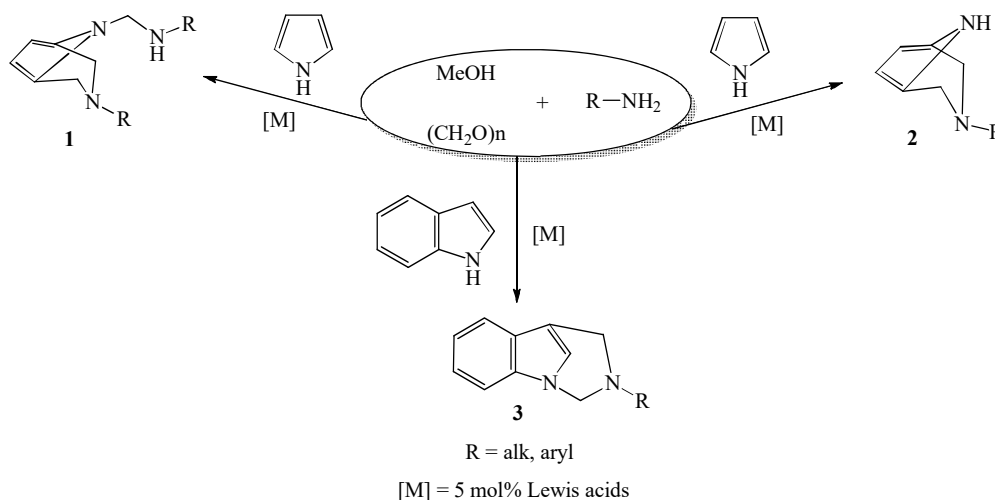
Э.М. Бикбулатова,¹ В.Р. Ахметова,¹ Н.С. Ахмадиев,¹ Р.В. Кунакова,² А.Г. Ибрагимов¹

¹ Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Россия, Уфа, пр. Октября, 141
E-mail: vnirara@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, Россия, Уфа, ул.
Космонавтов, д. 1.

В настоящее время особое внимание уделяют развитию химии пирролов и индолов, так как они входят в состав многих природных биорегуляторов. Известно, что различные производные пиррола и индола обладают противоопухолевой, противовирусной, противовоспалительной, антибактериальной и антипсихотической активностью.

В данной работе впервые осуществлен селективный синтез пирролов, конденсированных с пиперазиновым циклом (**1**, **2**) на основе циклоаминометилирования пиррола мультикомпонентной реакцией с первичными аминами и формальдегидом. Установлено, что направление гетероциклизации пиррола зависит от природы катализатора [M]. Аналогичная реакция с участием индола приводит к пиримидиноиндолу структуры **3**.



В результате были синтезированы новые конденсированные азагетероциклы: *N*-((3-алкил(арил)-3-азабицикло[3.2.1]окта-1(7),5-диен-8-ил)метил)алкил-1-амин **1**, 3-алкил(арил)-3,8-диазабицикло[3.2.1]окта-1(7),5-диен **2**, 3-алкил(арил)-3,4-дигидро-2*H*-1,5-метено-1,3-бензодиазепин **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Академии наук Республики Башкортостан (проекты 17-43-020292 р_а и 4.6007.2017/8.9)

Новая внутримолекулярная перегруппировка гетероциклических N-оксидов

Д.М. Быстров,¹ Е.С. Жилин,¹ Л.Л. Ферштат¹ и Н.Н. Махова¹

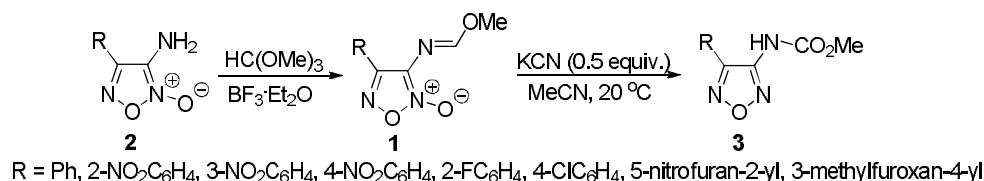
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47

E-mail: bystrov@ioc.ac.ru

В последние годы производные фуроксанов (1,2,5-оксадиазол-2-оксидов) привлекают особое внимание благодаря их возможному применению в качестве фармакологически активных соединений и компонентов энергоёмких составов [1,2]. В то же время, несмотря на долгую историю химии фуроксанов, данные о реакционной способности нитронового фрагмента фуроксанов, крайне малочисленны.

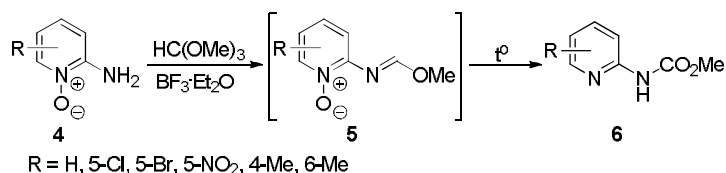
В настоящей работе представлены результаты обнаруженной, ранее неизвестной органокаталитической перегруппировки легкодоступных иминоэфиров фуроксанового ряда **1** (синтезируемых из 3-аминофуроксанов **2**) в фуразанилкарбаматы **3** под действием субстехиометрических количеств цианид-иона (схема 1).

Схема 1



Найденная трансформация также успешно протекает для производных 2-аминопиридин-N-оксидов **4**, причем в отсутствие KCN, что, по-видимому, связано с высокой реакционной способностью промежуточно образующихся иминоэфиров **5**, которые *in situ* претерпевают внутримолекулярную перегруппировку в целевые карбаматы **6** (схема 2).

Схема 2



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-50-00126).

Литература:

- [1] L.L. Fershtat, and N. N. Makhova, Russ. Chem. Rev. **2016**, 85, 1097-1145.
[2] L.L. Fershtat, and N. N. Makhova, ChemMedChem **2017**, 12, 622-638.

Возможности синтетического применения анион-радикалов цианаренов в ароматическом сочетании

Чуньянь Ван,^{1,3} Р.Ю. Пешков,^{1,2} Е.В. Пантелеева,^{1,2} Е.В. Третьяков^{1,2}

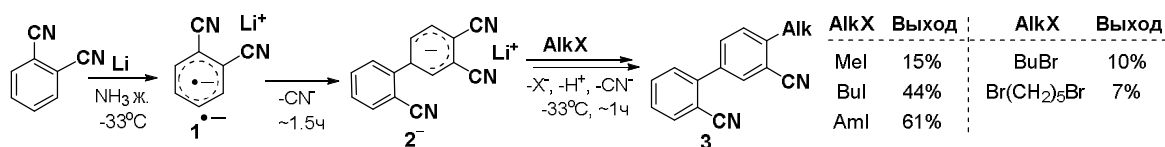
¹Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

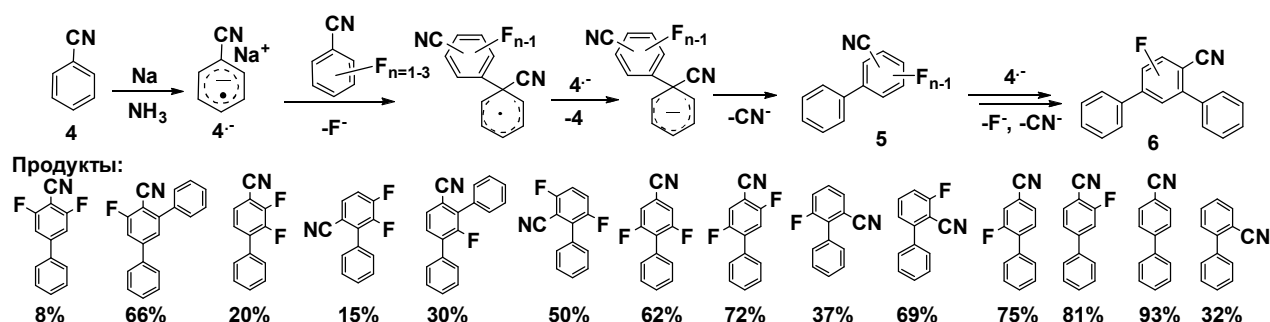
³Heilongjiang University, 150080, China, Harbin, Xuefu Road, 74.

E-mail: 495737394@qq.com

Анион-радикалы (АР) цианаренов – перспективные реагенты для разработки одnoreакторных подходов к функционализированным циандифенилам. Известно, что литиевая соль АР фталонитрила **1⁻** в жидком NH₃ димеризуется [1]. Показано, что долгоживущий анионный интермедиат такой димеризации **2⁻** при взаимодействии с первичными алкилгалогенидами даёт 4'-алкил-2,3'-дифенилы **3**. Алкилиодиды наиболее эффективны в этом процессе.



Известно, что АР бензонитрила **4⁻** выступает нуклеофилом в реакциях с алкилгалогенидами, что приводит к его *ipso*-алкилированию [2, 3]. Обнаружено, что **4⁻** проявляет подобные свойства и в отношении ароматических соединений. Взаимодействие натриевой соли **4⁻** с моно-, ди- и трифторбензонитрилами в жидком NH₃ приводит к замещению *n*- и/или *o*-атома фтора и даёт фторированные 2- и 4-циандифенилы **5** и *m*-терфенилы **6** с хорошими выходами.



Авторы выражают благодарность СО РАН за финансовую поддержку (проект V.44.1.13).

Литература:

- [1] Е.В. Пантелеева, Т.А. Ваганова, Е.А. Лукьянец, В.Д. Штейнгарц. ЖОрХ, 2006, 42(9), 1301–1309; [2] И.И. Билькис, Т.А. Ваганова, В.И. Бобылева, В.Д. Штейнгарц. ЖОрХ, 1991, 27(1), 48–56; [3] Т.А. Vaganova, E.V. Panteleeva, V.D. Shteingarts, I.I. Bilkis. Tetrahedron Lett., 1995, 36(46), 8465–8466.

Фотокатализируемые реакции третичных алифатических аминов

А.Ю. Воробьев^{1,2}

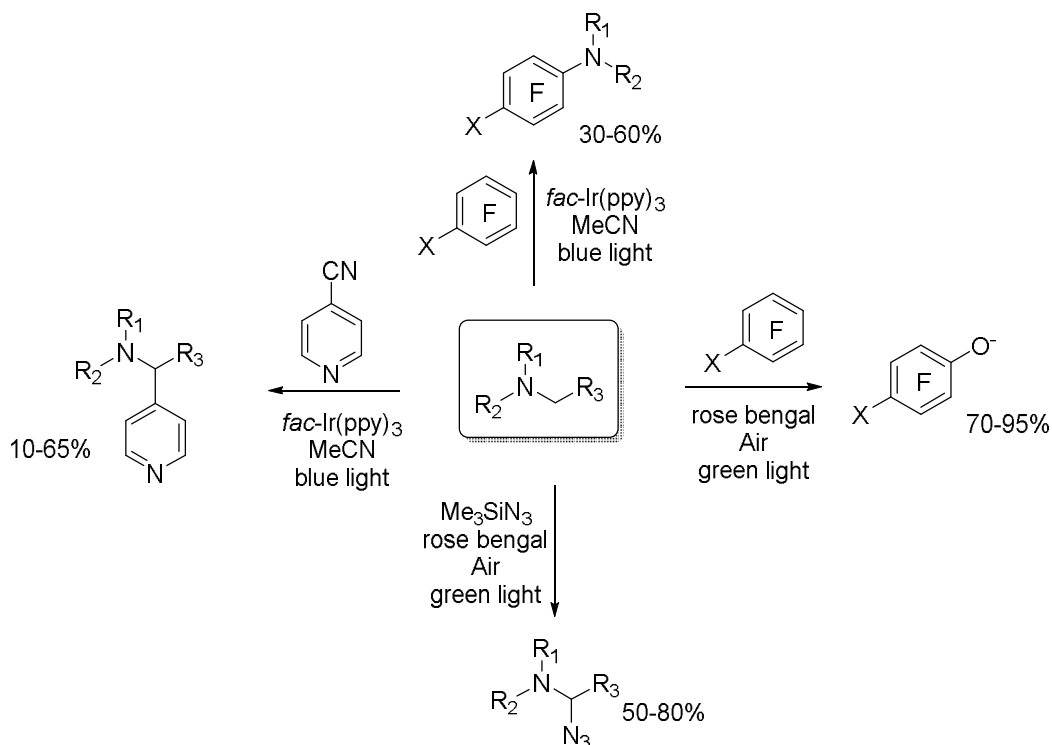
¹Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, 630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, д. 9

E-mail: vor@nioch.nsc.ru

Фотокатализ видимым светом стал мощным инструментом органического синтеза в последнее десятилетие. Третичные амины наиболее часто выступали в качестве объекта фотокаталитической модификации, в основном путем активации α -C-H-связи [1]. Однако модификации подвергались в основном N,N-дизамещенные арил и бензиламины, а фотокатализируемые реакции алифатических третичных аминов значительно менее изучены.

В данной работе показана возможность фотокаталитического α -C-H-арилирования и азидирования третичных алифатических аминов 4-цианопиридином и триметилсилилазидом соответственно. Также показана возможность функционализации C-F-связи в перфтораренах путем аминирования и оксигенирования.



Литература:

[1] J. W. Beatty, C. R. J. Stephenson. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 1474–1484.

Жидкофазное селективное гидролиз-окисление растительных полисахаридов в муравьиную кислоту в присутствии катализаторов растворов Mo-V-P гетерополикислот

Н.В. Громов,¹ **Т.Б. Медведева**,¹ **Ю.А. Родикова**,¹ **Е.Г. Жижина**,¹
О.П. Таран,¹ **В.Н. Пармон**^{1,2}

¹Институт катализа СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 5

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

E-mail: gromov@catalysis.ru

Растительные полисахариды (целлюлоза, крахмал) являются перспективным источником сырья для производства муравьиной кислоты - альтернативного восстановителя и донора водорода в процессах производства биотоплив. В данной работе превращения полисахаридов предлагается осуществлять в одностадийном one-pot жидкофазном термальном процессе в присутствии бифункциональных катализаторов «зеленой химии» на основе растворов Mo-V-P гетерополикислот (ГПК). Целью работы стало изучение влияния реакционных условий, кислотности и окислительных свойств ГПК катализаторов на кинетику образования и выходы муравьиной кислоты из полисахаридов и образцов биомассы.

В работе испытаны ГПК состава $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (ГПК-2), $Co_{0.6}H_{3.8}PMo_{10}V_2O_{40}$ (Co-ГПК-2), $H_{11}P_3Mo_{16}V_6O_{76}$ (ГПК-6') и $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (ГПК-10'), приготовленные членами коллектива. Катализаторы испытаны в автоклаве в превращениях распространенных полисахаридов целлюлозы и крахмала, а также объектов растительной биомассы (мискантус, древесина осины, и др.), при различных температурах (100-180 °С) и давлениях воздуха (10-50 атм.) [1].

По результатам испытаний предложены оптимальные условия превращения полисахаридов (крахмал при 100-110 °С, а целлюлозу - 150-160 °С). Давление воздуха в автоклаве должно быть не менее 20 атм. Максимальный выход муравьиной кислоты из полисахаридов достигает 60-66% при селективности ее образования близкой 100%. Показана линейная зависимость начальной скорости реакции от кислотности катализатора. Показано, что с ростом концентрации ГПК увеличивается выход муравьиной кислоты. Определены энергии активации превращения полисахаридов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 17-43-540664).

Литература

[1] N.V. Gromov, O.P. Taran, I.V. Delidovich, et. al., Catal. Today 278 (2016) 74-81.

Новые нитронилнитроксильные радикалы с ферроценовым остовом

Л. Гурская,¹ Л. Политанская,^{1,2} И. Багрянская,¹ М. Казанцев,^{1,2}

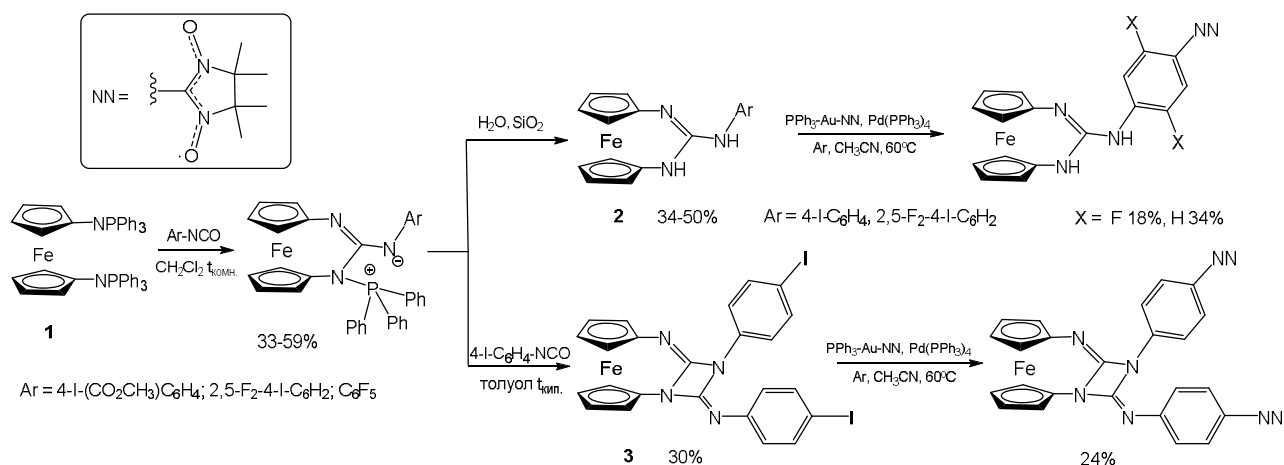
Е. Амосов,¹ Е. Третьяков^{1,2}

¹Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова,
63009, Россия Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия,
Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: smalllion@mail.ru

Нитронилнитроксилы 2-имидазолинового ряда активно используются в области молекулярного магнетизма, поскольку являются кинетически стабильными парамагнетиками, спиновая плотность в которых делокализована по нескольким донорным атомам. С целью выхода на новые сферы применения нитроксидов нами разработан подход к синтезу спин-меченых ферроценофанов, включающий реакцию аза-Виттига бистрифенилфосфоранилиденаминоферроцена **1** с ароматическими изоцианатами с последующим кросс-сочетанием полученных йод-арилферроценофанов **2**, **3** с комплексом золота(I), содержащим нитронилнитроксильную группу.



Полученные парамагнетики за счет присутствующего в их структуре гуанидинового фрагмента способны выступать в качестве pH-чувствительных зондов, а также сенсоров на ацетат-ионы. По данным ЦВА ион железа(II) в названных соединениях обратимо окисляется без затрагивания нитроксильных группировок, что может быть использовано для синтеза гетероспиновых ферроцениевых солей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-01850).

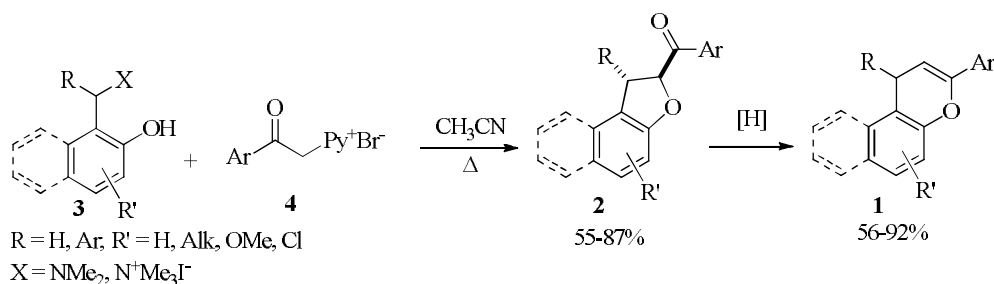
Новый метод синтеза конденсированных 4Н-пиранов

М.Р. Демидов,¹ Д.В. Осипов,¹ В.А. Осянин,¹ Ю.Н. Климочкин¹

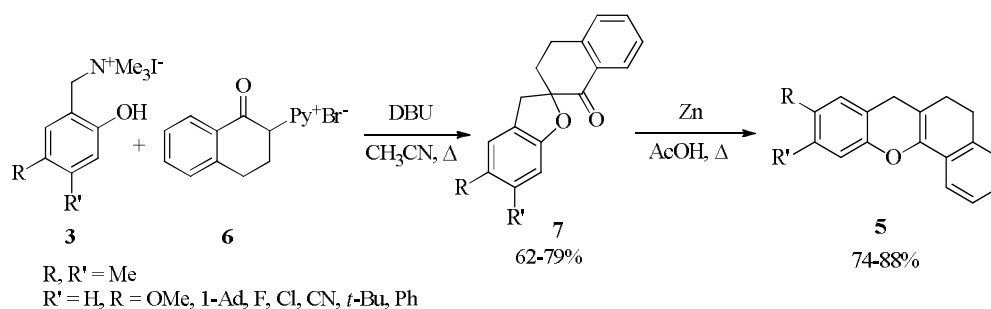
¹ «Самарский государственный технический университет»,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская 244

E-mail: demid.maxim2011@yandex.ru

Различными исследованиями показано, что производные 4Н-хроменов обладают антибактериальной, противогрибковой, противораковой и другими видами активностей, в связи с чем является актуальным разработка новых методов синтеза этих соединений. Нами был разработан эффективный двухстадийный метод синтеза 2-арил-4Н-хроменов и 3-арил-1Н-бензо[f]хроменов **1** восстановительной перегруппировкой соответствующих 2-ароил-2,3-дигидробензофуранов и 2-ароил-1,2-дигидронафто[2,1-b]фуранов **2**, которые получали по разработанной ранее методике конденсацией четвертичных солей фенольных оснований Манниха **3** или оснований Манниха нафталиновой серии с солями 2-арил-2-окоэтилпиридиния **4**.



Реакция была распространена и на синтез 6,7-дигидро-5Н-бензо[с]ксантенов **5** и их аналогов. Конденсацией четвертичных солей фенольных оснований Манниха **3** и соли пиридиния на основе 2-бромтетралона-1 **6** была получена серия спирозамещенных дигидробензофуранов **7**, перегруппировкой которых синтезированы поликонденсированные хромены **5**.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-011 58 а.

Использование реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азометиновых илидов в синтезе нитронов и нитроксильных радикалов пирролидинового ряда

С. Добрынин^{1,2} и И. Кирилюк^{1,2}

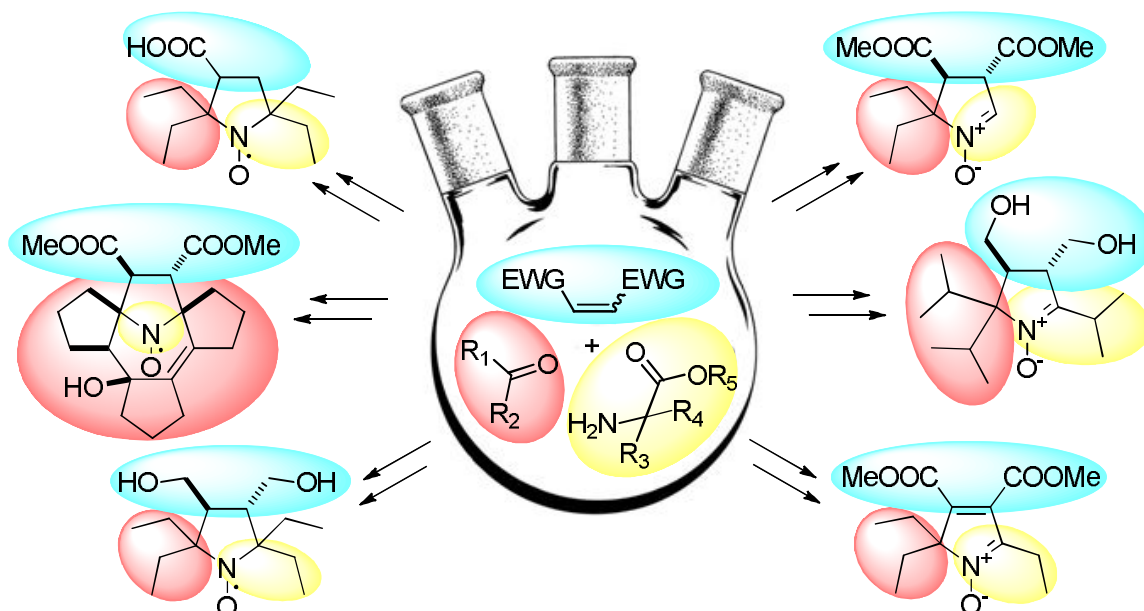
¹ Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, 630090, Россия,

² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск,
630090, Россия.

E-mail: s.a.dobrynin@gmail.com

Азометиновые илиды – высокоактивные соединения, которые могут быть сгенерированы *in situ* из производных α -аминокислот и карбонильных соединений в условиях реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с олефинами. Большая степень свободы в выборе исходных реагентов позволяет конструировать пирролидиновый цикл с различными заместителями практически во всех положениях гетероцикла [1].

Использование синтетического потенциала этой трехкомпонентной домино-реакции позволило нам разработать новые подходы к синтезу стерически затрудненных нитроксильных радикалов пирролидинового ряда, выгодно отличающиеся от классических методов синтеза нитроксильных радикалов основанных на превращениях производных триацетонамина [2].



Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект No. 18-53-76003 ЭРА_a)

Литература

- [1] Nájera, Carmen, and José M. Sansano., *Current Organic Chemistry*, **2003**, 7.11, 1105-1150.
[2] Paletta, Joseph T., et al., *Organic letters*, **2012**, 14.20, 5322-5325.

1,1-Дифторнафталин-2(1H)-оны в синтезе замещенных тетрафенов

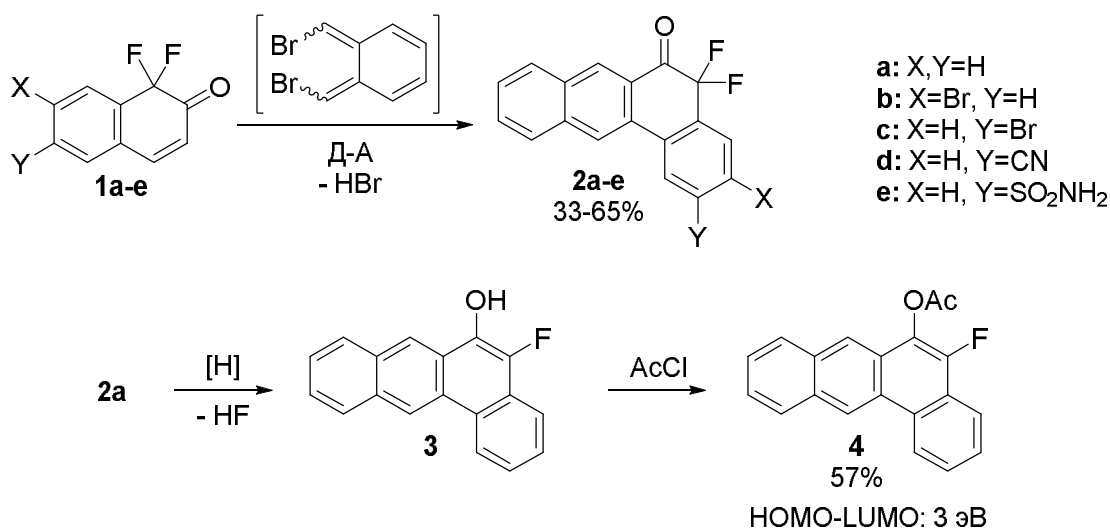
Дян Ок Тон,¹ П.А. Заикин,¹ Д.С. Фадеев¹ и Г.И. Бородкин^{1,2}

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: dyan_ok@nioch.nsc.ru

Функционально замещенные полиароматические соединения являются одним из наиболее перспективных классов соединений для использования в органической полупроводниковой электронике [1]. Одним из возможных методов синтеза соединений данного класса является введение замещенных нафталинонов в реакцию Дильса-Альдера с последующей ароматизацией полученных аддуктов циклоприсоединения.



В данной работе был синтезирован ряд фторсодержащих тетрафенов **2** по реакции [4+2]-циклоприсоединения нафталинонов **1** с дигалоген-орто-хинодиметаном. Изучено влияние условий реакции на конверсию нафталинонов, время протекания реакции составляет 30 минут. На примере тетрафенона **2a** продемонстрирована возможность восстановительной ароматизации с последующей модификацией путем ацилирования. Полученный фтортетрафенилацетат **4** является стабильным соединением с высокой растворимостью в органических растворителях. По данным оптической спектроскопии в УФ и видимой области величина энергетического зазора НОМО-LUMO для **4** составляет 3,1 эВ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-33-00944.

Литература:

[1] Yamashita, Y., Sci. Technol. Adv. Mater.. **2009**, 10 (2), 024313

Методы изменения реакционной способности алкоксиаминов – инициаторов радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования цепи

**М. Еделева,^{1,2} Д. Пархоменко,¹ Д. Морозов,^{1,2} С. Живетьева,^{1,2} И. Кирилюк,^{1,2} С. Марк,³
Е. Третьяков,^{1,2} Е. Багрянская^{1,2}**

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук (НИОХ СО РАН), 630090, Россия, Новосибирск, пр-с
Лаврентьева 9.

² Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, Пирогова 2.

³ Aix Marseille Univ, CNRS, ICR UMR 7273, case 551, Avenue Escadrille Normandie-Niemen,
13397 Marseille Cedex 20 FRANCE.

E-mail: edeleva@nioch.nsc.ru

Современные применения макромолекул чрезвычайно широки и включают в себя как конструкционные материалы, так и биомедицинские приложения. Для этих приложений актуально использование макромолекул сложной структуры и состава, которые определяют их свойства. Для синтеза таких макромолекул можно применять метод радикальной полимеризации с обратимым ингибированием (РПОИ), который позволяет получать сложные по составу и структуре полимерные молекулы в мягких реакционных условиях.

Эффективность проведения РПОИ зависит в том числе от скорости инициирования процесса и равновесия «активная цепь – ингибированная цепь». В частности, более эффективными являются инициаторы с высокими константами скорости гомолиза. Однако такие вещества тяжело хранить и транспортировать.

В докладе рассмотрены методы изменения реакционной способности алкоксиаминов, направленные как на повышение констант скорости гомолиза для более эффективного проведения полимеризации, так и на замедление процесса гомолиза с целью безопасного обращения с инициаторами. Методы включают в себя протонирование функциональных групп, образование комплексов с ионами металлов, химические модификации, проводимые *in situ*.

Авторы благодарят РНФ (грант № 17-73-10101) за финансовую поддержку.

Литература:

- [1] Bagryanskaya E. et al. *Macromol. rapid comm.* **2012**, 33,152-157.
- [2] Edeleva, Mariya V., et al. *J. Org. Chem.* **2011**,76, 5558-5573.
- [3] Audran, G. et al. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2016**, 3, 1464-1472.
- [4] Edeleva M., et al. *Aus J Chem* **2018** DOI: 10.1071/CH175703

Реакции кросс-сочетания галогензамещенных клозо-декаборатов – новый путь к селективному получению биологически активных соединений

А. Жданов и К. Жижин

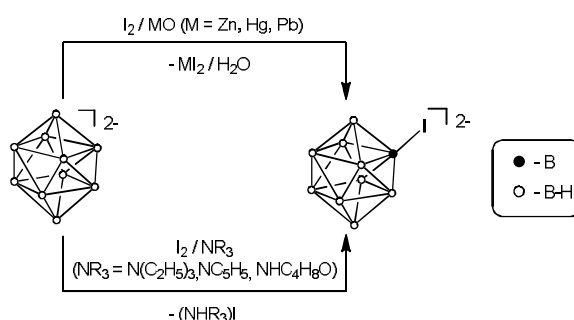
ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 31

E-mail: zhdanov@igic.ras.ru

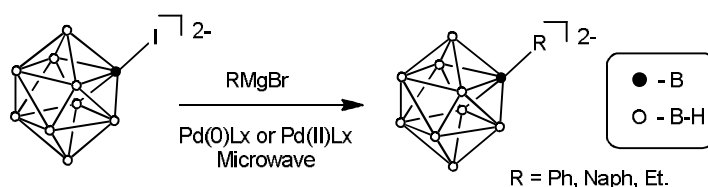
Одной из важнейших областей применения кластерных анионов бора является создание препаратов для БНЗТ. При этом основное внимание исследователей направлено на поиск эффективных транспортных групп для селективной доставки соединений бора в опухолевые клетки. Успешное создание бионеорганических и биомиметических систем на основе кластерных анионов бора с экзо-полиэдрическими связями В-С, В-N, В-О требует разработки селективных методов получения последних.

Синтез замещенных производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с экзо-полиэдрической связью В-С является важной и актуальной проблемой, для решения которой можно с успехом использовать процессы палладий-катализируемого кросс-сочетания. Данная работа посвящена разработке новых методов получения замещенных клозо-декаборатов с экзо-полиэдрическими связями В-С.

В ходе работы был также предложен новый способ селективного получения иодзамещенных клозо-декаборатов – субстратов для последующего палладий-катализируемого кросс-сочетания. Для повышения селективности процесса галогенирования реакция проводилась в условиях контроля рН реакционной среды:



Также было проведено исследование реакционной способности синтезированных галоген-клозо-декаборатов в условиях процессов кросс-сочетания. В качестве нуклеофилов были выбраны реактивы Гриньяра:



Благодарности - Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60182 мол_а_дк»

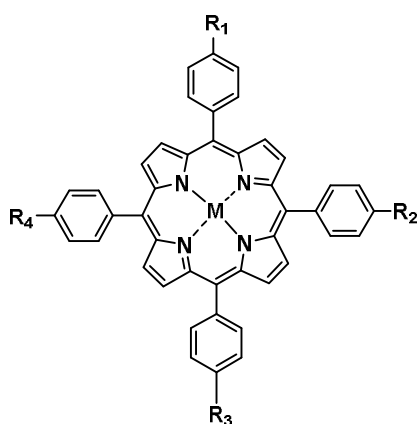
Синтез катионных и анионных мезо-арилпорфиринов - потенциальных фотосенсибилизаторов для антимикробной фотодинамической терапии

К.А. Жданова, А.Н. Морозова, К.С. Черепанова, Н.А. Брагина и А.Ф. Миронов

Московский Технологический Университет (МИТХТ), 119571, Российская Федерация,
Москва, проспект Вернадского, дом 86

E-mail: zhdanova_k@mirea.ru

Метод антимикробной фотодинамической терапии (АФДТ) основан на использовании фотосенсибилизатора (ФС), который при активации светом соответствующей длины волны генерирует активные формы кислорода, обладающие цитотоксическим действием¹. Важно, что противомикробное действие ФДТ не снижается со временем, а бактерицидный эффект носит локальный характер и не затрагивает нормальную флору организма. Применение АФДТ позволяет избежать ряда побочных эффектов, наблюдаемых при применении антибиотиков и антисептиков, поэтому данный метод является легко переносимым и может применяться многократно.



$R_1=R_3=R_3=R_4=O(CH_2)_nCOOH, n=5, 10$
 $R_1=O(CH_2)_nCOOH, R_2=R_3=R_4=C_6H_5, n=5, 10$
 $R_1=R_2=R_3=R_4=OCO(CH_2)_5Py^+Br^-, n=5, 10$
 $R_1=OCO(CH_2)_5Py^+Br^-, R_2=R_3=R_4=C_6H_5, n=5, 10$
 $M=2H, Zn, Co, Cu, Ni$

В данной работе были разработаны и оптимизированы подходы к синтезу симметричных и несимметричных заряженных мезо-арилпорфиринов (катионных и анионных). Основной стратегией синтеза является получение предварительно функционализированных бензальдегидов, которые затем вводятся в реакцию монопиррольной конденсации по методу Линдсея. Далее для получения катионных порфиринов проводили реакцию кватернизации. Целевые анионные порфирины были получены щелочным гидролизом порфиринов-предшественников, имеющих терминальные карбметоксильные группы. Полученные соединения будут далее исследованы в качестве ФС для АФДТ.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект №17-73-10470

Литература:

[1] R. Dosselli, R. Millioni, L. Puricelli, P. Tessari, G. Arrigon, C. Franchin, A. Segalla; E. Teardo, E.Reddi. J.Proteomics. **2012**, 77, 329–343

Синтез новых фосфониевых бетаинов и бис-бетаинов – производных гексафтор-1,4-нафтохинона

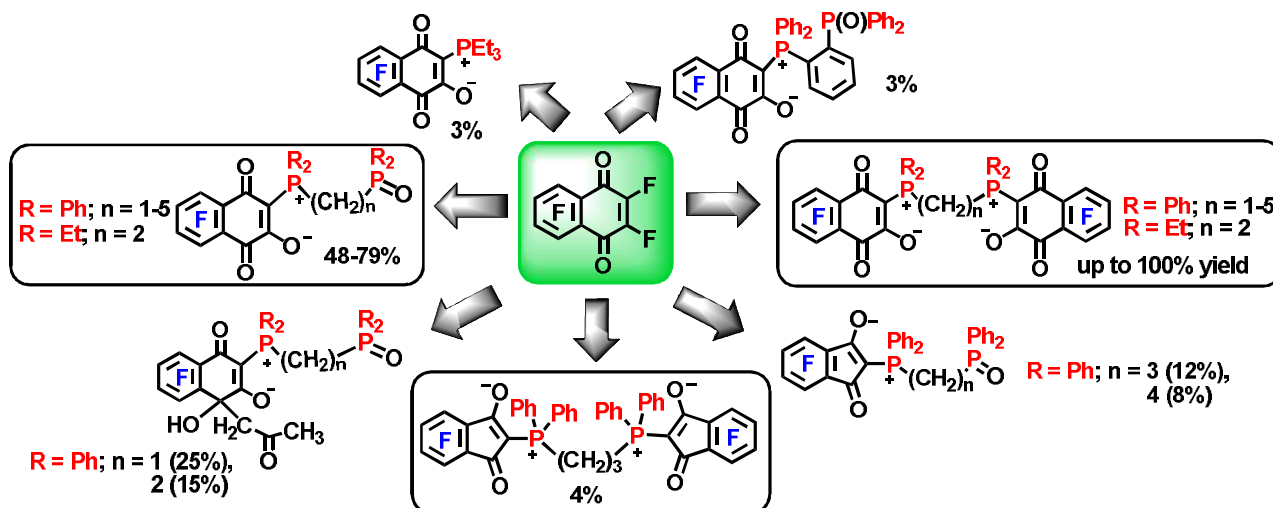
С. Живетьева,¹ Е. Третьяков^{1,2} и И. Багрянская^{1,2}

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: zhivietsv@nioch.nsc.ru

Недавно было установлено, что ряд фосфор-содержащих полифторированных 1,4-нафтохинонов обладают противоопухолевой активностью и служат эффективными антиоксидантами, защищающими клетки от спонтанного и индуцированного H_2O_2 мутагенеза [1,2]. В настоящей работе были изучены реакции гексафтор-1,4-нафтохинона с Р-центрированными бис-фенилфосфанами $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$ (где $n = 1$ to 5), $Et_2P(CH_2)_2PEt_2$ и $Ph_2P(C_6H_4)PPh_2$ в различных растворителях (безводный C_6H_6 , водн. C_6H_6 , водн. диоксан, водн. ДМСО, или MeOH). Было показано, что в большинстве случаев использование водного диоксана или водного ДМСО приводит к наибольшим выходам полифторированных фосфониевых бетаинов и бис-бетаинов, соответственно. Оказалось, что в некоторых случаях при выделении методом ТСХ бетаины образовывали стабильные продукты присоединения одной молекулы ацетона к $C=O$ связи или продукты, соответствующие сужению кольца с образованием новых полифторированных инденонов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00005 мол_а).

Литература:

- [1] G. Nevinsky, O. Zakharova, L. Goryunov, S. Zhivetyeva, and V. Shteingarts, RU Patent 2535676, 2014.
- [2] O. Zakharova, L. Ovchinnikova, S. Zhivetyeva, L. Goryunov, et. all, *Adv. Res.* 2016, 6, 1-12.
- [3] S. Zhivetyeva, O. Zakharova, L. Ovchinnikova, D. Baev, et. all, *J. Fluorine Chem.* 2016, 192, 68-77.
- [4] S. Zhivetyeva, E. Tretyakov, Bagryanskaya, *J. Fluorine Chem.* in press, DOI : 10.1016/j.jfluchem.2017.11.010.

Large Positive Magneto-LC Effect Observed in a Novel All-Organic Non- π -delocalized Discotic Diradical Liquid Crystal

E. Zaytseva,^{1,2} Y. Takemoto,² K. Suzuki,² Y. Uchida,³ T. Kato,² D.G. Mazhukin,¹ R. Tamura²

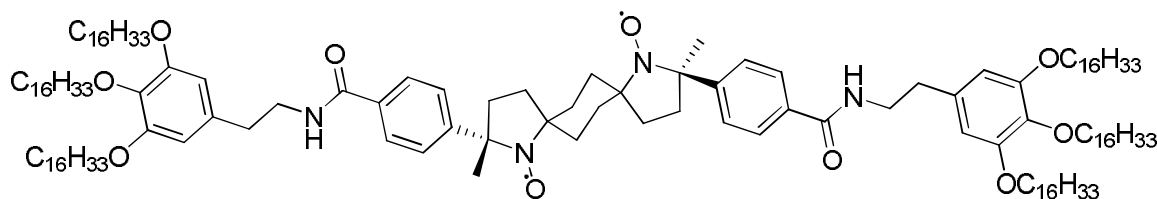
¹*Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, Lavrentiev Avenue, 9*

²*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Kyoto, Japan*

²*Graduate School of Human and Engineering Science, Osaka University, Osaka, Japan*

E-mail: elena@nioch.nsc.ru

Since 2008 positive magneto-LC effect has been observed in various rod-like liquid crystalline (LC) phases of all-organic nitroxide monoradical [1] and biradical [2] compounds and, as only one example, in the hexagonal columnar LC phase of a π -delocalized hexabenzocoronene derivative carrying a conjugated nitroxide monoradical group [3]. However, the mechanism of this effect was not clear, it has been proposed that a sort of spin glass-like inhomogeneous magnetic interactions ($J > 0$) occurred in the LC domains under weak magnetic field in the case of rod-like LC. Here we report that a novel achiral non- π -delocalized nitroxide diradical compound successfully shows a rare phase transition behavior and a large positive magneto-LC effect in the hexagonal columnar LC phase. The origin of this magnetic phenomenon can be rationalized in terms of the partial formation and enlargement of magnetically inhomogeneous domains with intermolecular short contacts in the LC phase under weak magnetic field.



Acknowledgments

This investigation was supported by RFBR grant no. 17-53-50043

Literature

- [1] R. Tamura, Y. Uchida, K. Suzuki, *In Handbook of Liquid Crystals*, 2nd edition, Wiley-VCH, **2014**, 8, 837-864
- [2] K. Suzuki et al. *Chem Commun.*, **2016**, 52, 3935
- [3] M. Baumgarten et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 12860

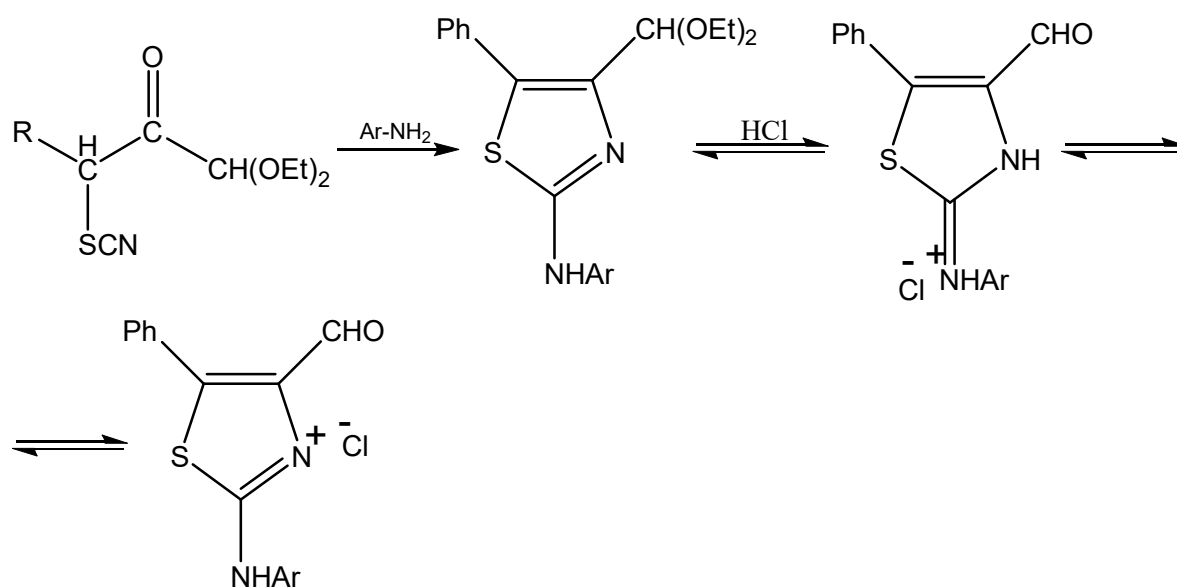
Синтез тиазолсодержащих карбальдегидов

**А.Ю. Казаков, М.Ф. Писцов, Ф.И. Гусейнов, О.М. Лаврова,
Р.Н. Бурангулова, А.М. Сайфутдинов**

КНИТУ, 420015(Индекс), Россия, Казань, улица Карла Маркса, 68

E-mail: LavrovaOM@yandex.ru

При взаимодействии хлоркетонов с роданидом калия синтезированы соответствующие тиоцианатокетоны. Синтезированные тиоцианатокетоны легко реагируют с алифатическими и ароматическими первичными аминами. Установлено, что структура конечных продуктов зависит от природы заместителя исходного реагента. При пропускании через раствор производного тиазола сухого HCl с высоким выходом удается получить тиазолсодержащий карбальдегид.



Тиазолсодержащие карбальдегиды представляют интерес как исходные вещества для синтеза производных тиазола ввиду высокой реакционной способности карбонильной группы. Производные тиазола применяются в качестве лекарственных препаратов таких как: норсульфазол, тиамин, фталазол, амиказол, пенициллин и др.

Литература:

- [1]. Т.И. Темникова, В.В. Кашина. // ЖОРХ. №8-С. 1106(1972).
- [2]. J.Teller, H. Deline, Th. Zimmermann, Z. Chem. // 29,255(1989).
- [3]. R.G. Guy, Ph. Mountford. Tetrahedron Letters. // 28,117(1987).
- [4]. R.P. Kroop, V.P. Sharma, Om V.Sing, Indian J. Chem. // 30,1152 (1991).
- [5]. Ф.И. Гусейнов, Х. А. Асадов, Р.Н. Бурангулова, В.В. Москва. // Взаимодействие диалкилоксифосфорил-хлоруксусных альдегидов с 2-аминопиридинами. // ХГС.С. 1139(2001).

Синтез производных пиразолов, содержащих фрагмент антраниловой кислоты

А.А. Котова,^{1,2} В.А. Савельев,¹ Т.В. Рыбалова,^{1,2} Э.Э. Шульц^{1,2}

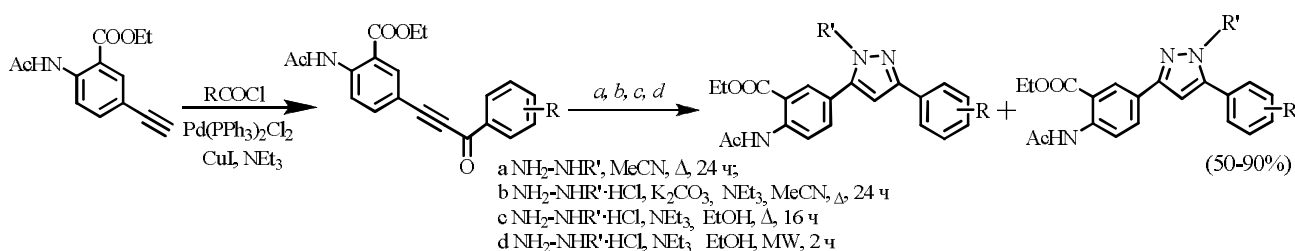
¹Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: kotova@nioch.nsc.ru

Пиразолы привлекают большое внимание благодаря своей разнообразной биологической активности (антиаритмические, противоопухолевые, противогрибковые и др.) [1]. Перспективным подходом к созданию новых лекарственных средств на основе пиразола является синтез молекул, имеющих в своей структуре помимо пиразольного также фрагменты других биологически активных соединений, например, антраниловой кислоты, производные которой известны в качестве обезболивающих, противовирусных агентов [2].

В данной работе представлен метод получения производных пиразола, содержащих фрагмент антраниловой кислоты, на основе реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания этил-5-этинилацетилантранилата с замещёнными бензоилхлоридами и последующего взаимодействия полученных алкинилкетонов с производными гидразина в различных условиях.



Использование этилового спирта вместо ацетонитрила в качестве растворителя значительно увеличивает конверсию (вплоть до количественной) и выход реакции, а также сокращает время реакции, однако в некоторых случаях при этом снижается региоселективность. Применение микроволнового излучения сокращает время протекания реакции ещё больше. Эти закономерности проявляются для реакций как с фенилзамещёнными, так и с метилгидразинами.

Литература:

- [1] Fioravanti R. et al. European Journal of Medicinal Chemistry, 2017, 141, 15-25.
[2] Han S. H. et al. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2017, 27(10), 2129-2134.

Взаимодействие октафтортолуола с 2-меркаптоэтанолом

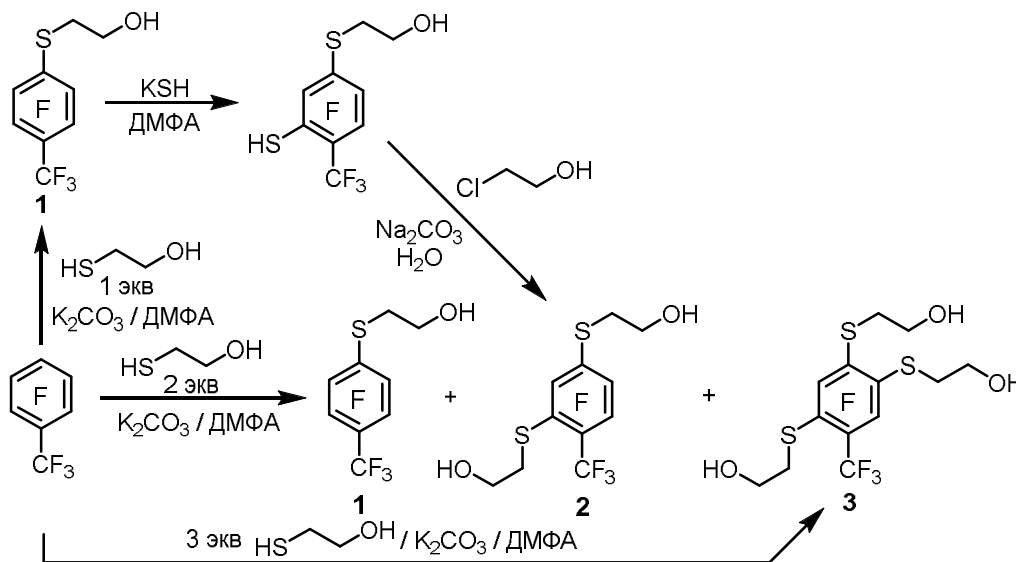
Б.В. Кошечев, А.М. Максимов, Р.А. Бредихин, В.Е. Платонов и В.В. Шелковников

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090, Российская Федерация, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

E-mail: koscheev@nioch.nsc.ru

Одним из компонентов материалов, проявляющих нелинейно-оптические свойства, является спейсер. В настоящее время прослеживается тенденция к использованию в структурах такого типа полифторароматических фрагментов [1].

Нами предложен путь к созданию предшественников спейсеров взаимодействием полифтораренов с 2-меркаптоэтанолом. Нами изучено взаимодействие октафтортолуола с 1, 2 и 3 эквивалентами данного спирта. При соотношении реагентов 1:1 или 1:3 реакция приводит исключительно к спиртам **1** или **3** соответственно. Однако взаимодействие 2 эквивалентов 2-меркаптоэтанола с октафтортолуолом приводит преимущественно к соединениям **1** и **3**; целевой спирт **2** обнаружен в смеси в небольшом количестве. Для селективного получения последнего реализован путь введения меркапто-группы в ароматическое кольцо спирта **1** с последующим ее алкилированием 2-хлорэтанолом.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 16-13-10156.

Литература:

[1] M.J. Cho et al., Progress in Polymer Science. 2008, 33, 1013-1058.

N-оксильные радикалы с электроноакцепторными группами при атоме азота в реакциях окислительного C-O сочетания

И.Б. Крылов,¹ С.А. Павельев,¹ А.С. Будников,^{1,2} Е.Р. Лопатьева,^{1,2} А.О. Терентьев^{1,2}

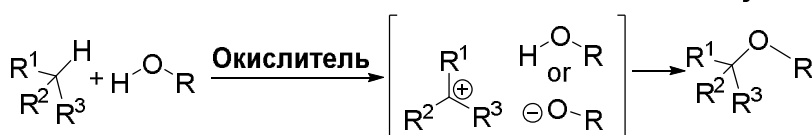
¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Россия, Москва, Ленинский просп., 47

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

E-mail: krylovigor@yandex.ru

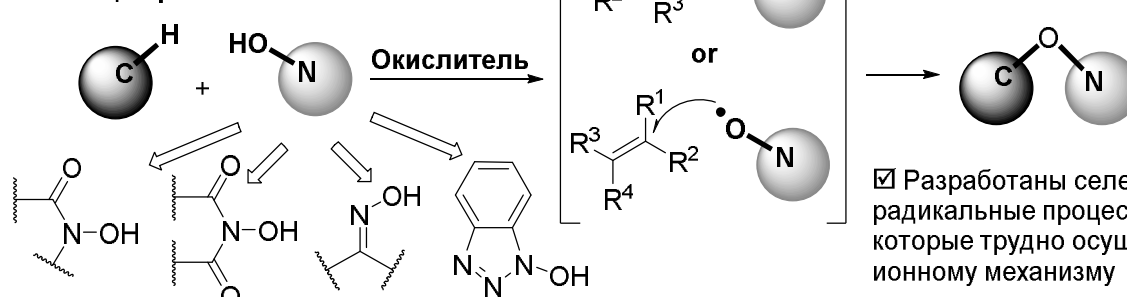
В отличие от традиционных методов нуклеофильного замещения и кросс-сочетания, требующих введения уходящих функциональных групп (Hal, OTf, BR₂, SnR₃, MgHal, ZnHal, SiR₃ и др.), в окислительном сочетании новая связь C-C или C-Гетероатом образуется с отщеплением лишь атомов водорода от исходных молекул. Таким образом минимизируется количество отходов и стадий синтеза. Область применения окислительного сочетания сильно ограничивается трудностями контроля селективности из-за протекания побочных процессов окисления. Особенно остро эта проблема стоит в окислительном C-O сочетании; как правило, оно осуществляется в жестких условиях и требует больших избытков одного из компонентов сочетания для подавления побочных процессов.[1] В настоящей работе найдены селективные процессы C-O сочетания, в которых связь C-O образуется по радикальному механизму с участием электрофильных N-оксильных радикалов.

Классическое окислительное C-O сочетание по ионному механизму:



- Побочные реакции со сторонними нуклеофилами
- Не всегда возможна генерация электрофильного интермедиата из CH-реактента

Радикальное окислительное C-O сочетание, развиваемое в настоящей работе:



- Разработаны селективные радикальные процессы, которые трудно осуществить по ионному механизму

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 17-73-10405.

Литература:

[1] I.B. Krylov, V.A. Vil' and A.O. Terent'ev. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, 11, 92–146.

Новый подход к присоединению триарилметильных меток к ДНК для структурных ЭПР исследований

А. Кужелев,^{1,3,4} Г. Шевелев,² Е. Гуляк,^{2,4} А. Ломзов,² О. Крумкачева,^{1,3,4}
М. Купрюшкин,² В. Тормышев,¹ М. Федин,^{3,4} Д. Пышный,² Е. Багрянская^{1,4}

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СОРАН, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 8

³Международный томографический центр СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3а

⁴Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

E-mail: kuzhelev@nioch.nsc.ru

Триарилметильные (третил, ТАМ) радикалы являются перспективным классом спиновых меток для измерения расстояний в нанометровой шкале в биомолекулах при физиологических температурах [1, 2, 3]. Однако, до настоящего времени существующие подходы для сайт-направленного ТАМ-мечения ДНК имеют предназначены лишь для введения меток на конец олигонуклеотида. Таким образом, это препятствует к применению большинства востребованных приложений. В данной работе мы сообщаем о новом универсальном подходе для введения ТАМ в произвольные положения нуклеиновых кислот. Мы демонстрируем синтез ряд олигонуклеиновых комплексов, в которые введены третильные метки в середину и конец олигонуклеотида. Кроме того мы показываем возможно проведения исследования при комнатной температуре методом двухквантовой когерентности электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Разработанный подход позволит расширить спектр нуклеиновых кислот и нуклеопротеиновых комплексов, доступных для структурных ЭПР исследований при комнатной температуре.

Данная работа была поддержана Российским научным фондом (№ 14-14-00922) и грантом Президента Российской Федерации (МК-3214.2017.3).

Литература:

- [1] Z. Yang, Y. Liu, P. Borbat, J. L. Zweier, J. H. Freed and W. L. Hubbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 9950–9952
- [2] G.Y. Shevelev, O.A. Krumkacheva, A.A. Lomzov, A.A. Kuzhelev, O.Y. Rogozhnikova, D.V. Trukhin, T.I. Troitskaya, V.M. Tormyshev, M.V. Fedin, D.V. Pyshnyi and E.G. Bagryanskaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 9874–9877.
- [3] A.A. Kuzhelev, G. Y. Shevelev, O.A. Krumkacheva, V.M. Tormyshev, D.V. Pyshnyi, M.V. Fedin and E.G. Bagryanskaya, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, 2544–2548.

Синтез новых агонистов рецептора FFA1 в качестве потенциальных гипогликемических агентов

С. Куранов,¹ О. Лузина,¹ О. Онопченко,² П. Бориско,² С. Зозуля,^{2,3}

М. Красавин,⁴ Н. Салахутдинов^{1,5}

¹НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

²Enamine Ltd, Киев, 02094

³КНУ, 01033, Украина, Киев, Владимирская, 62

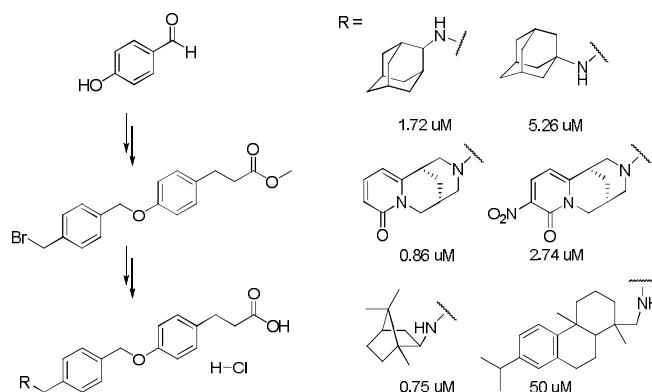
⁴СПбГУ, 199034, Россия, Петергоф

⁵НГУ, 630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 2

E-mail: s.o.kuranov@chemotmsu.ru

Рецептор на свободные жирные кислоты FFA1 (GPR40, free fatty acid receptor 1) представляет собой перспективную биологическую мишень для создания новых терапевтических агентов против сахарного диабета второго типа. При активации рецептора происходит нормализация уровня глюкозы в крови без риска гипогликемии [1]. Известно, что эффективными агонистами FFA1 являются производные фенилпропановой кислоты [2].

Из коммерчески доступных 4-гидроксибензальдегида и 1,4-парадибромсилола нами синтезирована серия соединений с различными объемными аминами, в том числе и природными. Для полученных соединений были определены значения полумаксимальной эффективной концентрации (EC50).



Показано, что производные 4-гидроксифенилпропановой кислоты с борнильным и цитизинным фрагментом являются агонистами рецептора FFA1 в субмикромольных концентрациях.

Литература

[1] C.Briscoe, et al. *J. Biol. Chem.* **2003**, 278, 11303-11311

[2] M.Krasavin, et al. *Bioorg. Med. Chem.* 2016, 24, 5481-5494

Исследование чистоты фармацевтической субстанции 2R,4R,4aR,7R,8aR-4,7-Диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2H-хромен-4-ола, обладающей анальгетической активностью

А.В. Ластовка,^{1,2} В.П. Фадеева,² К.П. Волчо,² Н.Ф. Салахутдинов²

¹НИОХ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

²НГУ, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: nast.lastovka@gmail.com

Субстанция (2R,4R,4aR,7R,8aR)-4,7-Диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2H-хромен-4-ола обладает высокой анальгетической активностью в сочетании с низкой токсичностью [1]. Для дальнейшего возможного внедрения фармацевтической субстанции (ФС) в медицинскую практику необходимо всестороннее изучение физико-химических свойств и подтверждение чистоты с использованием как химических, так и инструментальных методов анализа.

Методами элементного анализа, УФ-, ИК-, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопии, РСА доказаны состав и строение ФС; исследованы физико-химические свойства и разработана методика определения процентного содержания действующего вещества [2]. Подтверждение чистоты проводили по следующим показателям: определение содержания металлов, количества остаточных органических растворителей, наличия родственных примесей. Предложен способ определения металлов в ФС разложением в микроволновой системе автоклавного растворения с последующим определением металлов методом МП-АЭС. Разработана методика определения остаточных органических растворителей на газовом хроматографе Кристалл 2000 с капиллярной колонкой (30мх0.32ммх0.3мкм), заполненной поли(1-триметилсилил-1-пропином), в изотермическом режиме. Ранее такая колонка для подобных задач не применялась. Для доказательства отсутствия родственных примесей, продуктов дегидратации соединения, исходных реагентов (тиофен-2-карбальдегида и (-)-изопулегола) разработана методика на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром А02». Благодаря подобраным хроматографическим условиям с требуемым разрешением удалось разделить пики вещества и его стереоизомера. Проведена валидация разработанных аналитических методик.

Литература:

- [1] E. Nazimova, A. Pavlova, O. Mikhailchenko, I. P'ina, D. Korchagina, T. Tolstikova, K. Volcho, N. Salakhutdinov, Medicinal Chemistry Research. 2016, Vol. 25, N7, P. 1-15.
- [2] А. В. Ластовка, В. П. Фадеева, И. В. Ильина, С. Ю. Курбакова, К. П. Волчо, Н. Ф. Салахутдинов, Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017, Т. 83(10), 11-17 с.

Синтез хиральных октагидро-2Н-хроменов – перспективных ингибиторов тирозил-ДНК фосфодиэстеразы I

Н. Ли-Жуланов,^{1,2} К. Волчо,^{1,2} Д. Корчагина,¹ Н. Салахутдинов^{1,2}

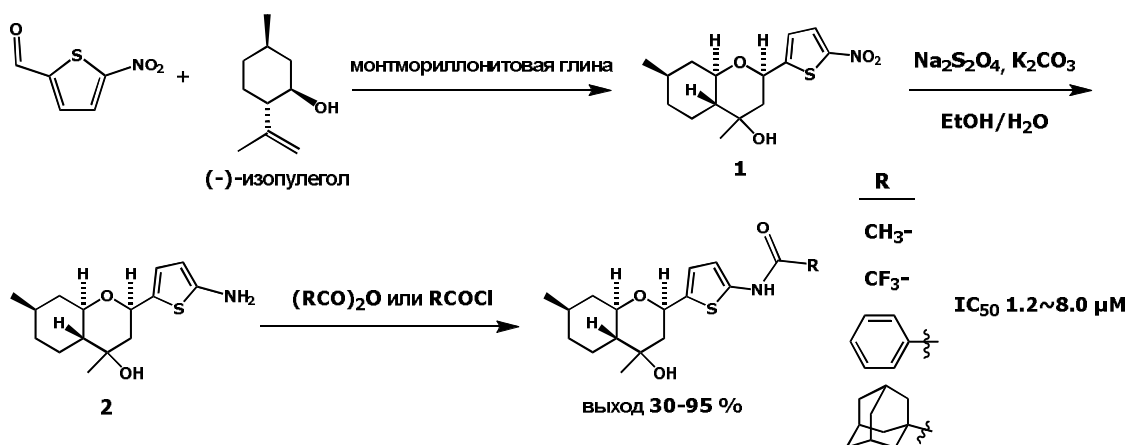
¹ Новосибирский Институт Органической Химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

² Новосибирский Государственный Университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: lizhulanov@mail.ru

Ранее в нашей лаборатории была изучена реакция между (-)-изопулеголом и гетероароматическими альдегидами в присутствии монтмориллонитовой глины K10, приводящая к образованию соединений с октагидро-2Н-хроменовым остовом [1]. Некоторые из этих соединений продемонстрировали антивирусную и высокую анальгетическую активность [2,3].

В данной работе мы разработали метод получения октагидро-2Н-хроменов, содержащих амидную группу. Взаимодействие (-)-изопулегола с 5-нитротиофен-2-карбальдегидом в присутствии монтмориллонитовой глины K10 приводит к нитро-соединениям **1**. Последующее восстановление соединений **1** в соответствующие амины **2** и их селективное ацилирование дает желаемые продукты.



У полученных продуктов была обнаружена ингибирующая активность в отношении тирозил-ДНК фосфодиэстеразы I (Tdp1) в микромолярных концентрациях. Tdp1 играет ключевую роль в устранении повреждений ДНК обусловленных противораковыми препаратами, такими как камптотecin и его производные. Ингибиторы Tdp1 могут повысить эффективность применяемой в настоящее время противоопухолевой терапии.

Литература:

- [1] Yadav, J.S. et al, Tetrahedron Lett., **2001**, 42(1), 89~91.
- [2] Nazimova, E. et al, Medicinal Chemistry Research, **2016**, 25, 1369~1383.
- [3] Nazimova, E. et al, Chemistry of Natural Compounds, **2017**, 53(2), 260~264.

Синтез монотерпеновых производных 1-адамантанкарбоновой кислоты

**Е. Можайцев,¹ А Захаренко,^{2,3} Е. Сулов,¹ А. Мункуев,^{1,2} Д. Корчагина,¹ О. Захарова,^{2,3}
К. Волчо,^{1,2} Н. Салахутдинов,^{1,2} О. Лаврик^{2,3}**

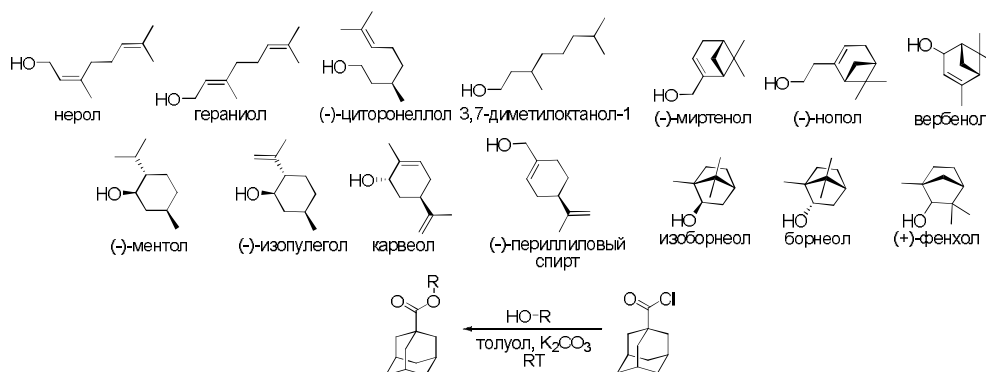
¹ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9.

²ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет, Российская Федерация, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³ФГБУН Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090,
Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 8.

E-mail: mozh@nioch.nsc.ru

Был получен ряд сложных эфиров 1-адамантанкарбоновой кислоты, содержащих фрагменты монотерпенов, посредством взаимодействия хлорангирида 1-адамантанкарбоновой кислоты с соответствующими монотерпеновыми спиртами. Полученные соединения были исследованы на наличие ингибирующей активности к ферменту репарации ДНК человека Tdp1 в ЛБХФ ИХБФМ СО РАН. Все полученные соединения проявили ингибирующую активность с IC₅₀ от 0,86 до 4,08 мкг/мл. Наилучший результат был показан для производного (-)-цитронеллола.



Ингибиторы Tdp1 имеют большие перспективы в химиотерапии онко- и нейродегенеративных заболеваний.

Сложные эфиры 1-адамантанкарбоновой кислоты, содержащие остатки гераниола, (-)-ментола, борнеола и изоборнеола были ранее описаны в литературе [1], однако их биологическая активность не изучалась.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 16-13-10074.

Литература:

[1] E.A. Dikusar, N.G. Kozlov, V.I. Potkin, N.V. Kovganko, *Chem. Nat. Comp.*, **2003**, 39 (3), 276-279.

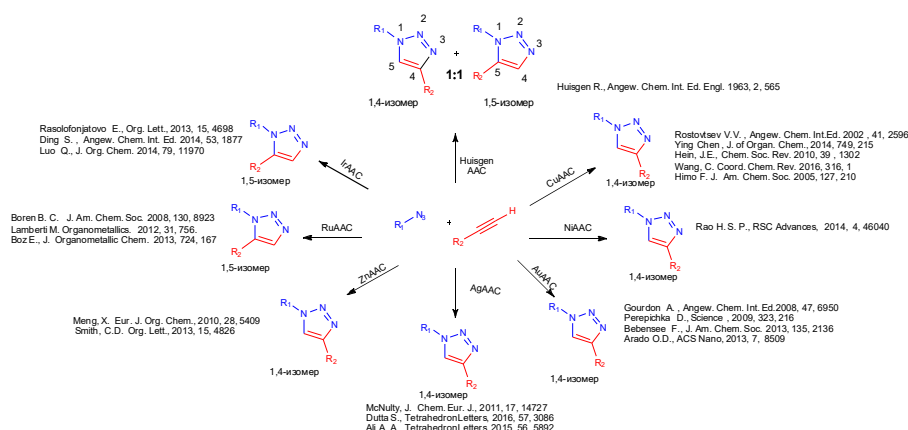
Цинк, как катализатор для реакции азид-алкинового циклоприсоединения

М.А. Морозова, М.Е. Трусова, П.С. Постников

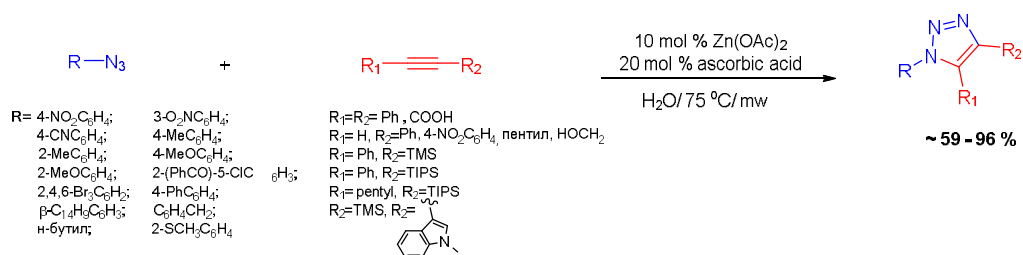
ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: morozovama@tpu.ru

Реакции азид-алкинового циклоприсоединения (ААС) нашли широкое применение в органическом синтезе, биохимии, науках о материалах и полимерной химии [1-5]. На данный момент существуют различные металл-содержащие каталитические системы, который направляют реакцию ААС в сторону образования лишь одного изомера.



Нами разработан универсальная синтетическая процедура [7] позволяющая проводить реакцию ААС как с терминальными, так и с интернальными, что позволяет получить широкий ряд 1,4-дизамещенных и 1,4,5-тризамещенных-1,2,3-триазолов по общей схеме:



Как видно из схемы, реакция ZnAAC имеет общий характер и мы впервые показали, что в случае ААС в присутствии $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ на структуру продукта влияют стерические затруднения в структуре интернальных алкинов. Данная закономерность позволяет нам предсказывать структуру 1,4,5-тризамещенного-1,2,3-триазола, основываясь на стерических факторах в структуре исходных реагентов.

Литература:

- [1]. Sharpless K. B.; Fokin, V. V. and et all, *Angewandte Chemie*, 2004, 30, 4018-4022.
- [2]. Fournier, D.; Hoogenboom, R. and et all, *Chemical Society Reviews*, 2007, 36, 1369-1380.
- [3]. Rostovtsev, V. V.; Green, L. G and et all, *Angewandte Chemie*, 2002, 114, 2708-2711.
- [4]. Golas, P. L.; Matyjaszewski, K., *Chemical Society Reviews*, 2010, 39, 1338-1354.
- [5]. Huisgen, R., *Angewandte Chemie*, 1963, 2, 565-598.
- [6]. Morozova, M. A., Yusubov, M. S. and et all, *Org. Chem. Front*, 2017, 4, 978-985

Дизайн и супрамолекулярные свойства политопных лигандов на (тия)каликс[4]ареновой платформе

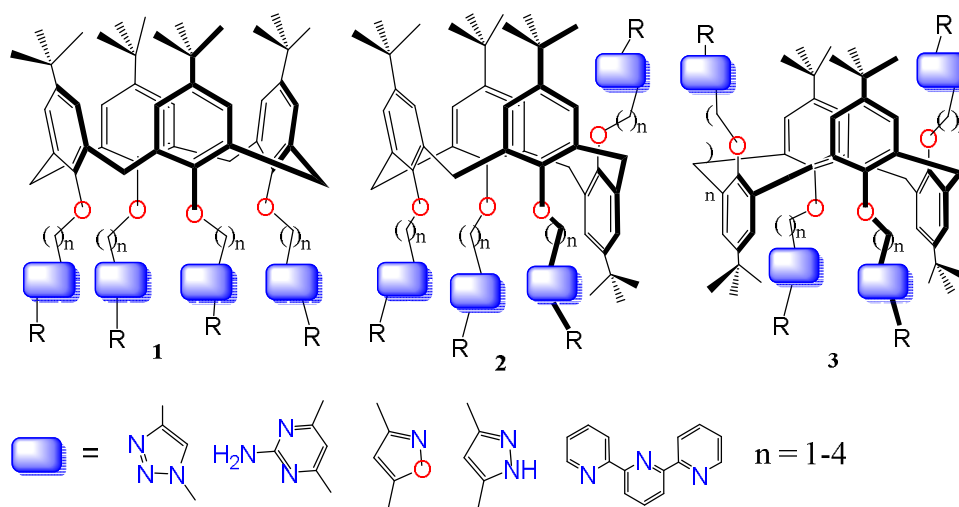
А.А. Муравьев,¹ Ф.Б. Галиева,² С.Е. Соловьева,¹ И.С. Антипин,^{1,2} А.И. Коновалов¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, Казань, ул. Арбузова, 8
²Химический Институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, 420111, Россия, Казань, ул. Кремлевская, 1/29

E-mail: antonm@iopc.ru

Введение биологически активных гетероциклических фрагментов на платформу каликсаренов представляет большой интерес вследствие амфифильной природы макроцикла, его способности к самоорганизации в жидкой фазе и на границе раздела фаз вода–воздух, а также предорганизации центров связывания и, как следствие, возможного снижения терапевтической дозы препарата. Целью данной работы является дизайн политопных гетероциклических рецепторов на платформе (тия)каликс[4]арена, способных к распознаванию ионов и молекулярному на границе раздела фаз.

В данной работе предложен и реализован подход к синтезу гетероциклических производных каликс[4]аренов **1–3** как введением готовых гетероциклов (терпиридины), так и их формированием по реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения (триазолы) и конденсации (пиразолы, изоксазолы, пиримидины и др.). Установлены закономерности формирования истинных монослоев Ленгмюра гетероциклических производных (тия)каликс[4]аренов на границе раздела фаз вода–воздух, а также осуществлен перенос их монослоев на твердую подложку, которые были визуализированы методом АСМ.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-00389).

Супрамолекулярные полимеры на основе пиллар[5]аренов, содержащих амидные фрагменты

А.А. Назарова, А.И. Гилязева, И.И. Стойков

*Казанский федеральный университет,
420008, Российская федерация, Казань, Кремлёвская 18*

E-mail: anas7tasia@gmail.com

На сегодняшний день под термином «супрамолекулярные полимеры», как правило, понимают полимерную упорядоченность мономерных звеньев, удерживаемых вместе посредством высоконаправленных и обратимых нековалентных взаимодействий, что обуславливает их полимерные свойства в растворе и массе. В случае пиллар[5]аренов взаимодействие типа «гость-хозяин» является движущей силой образования супрамолекулярных полимеров. Пилларарены построены из пяти или более гидрохиноновых фрагментов, соединенных метиленовыми мостиками в 2,5-положениях и образующих столпообразные архитектуры. Эти макроциклические хозяева с жесткой структурой могут быть легко функционализированы, что позволяет менять их специфические связывающие способности по отношению к различным гостям. Вышеназванные преимущества макроциклической платформы пиллар[5]аренов позволили получить интересные и разнообразные структуры для построения комплексов гость-хозяин и супрамолекулярных полимеров.

В рамках проведенной работы был получен ряд новых монофункционализированных пиллар[5]аренов, содержащих амидные и аминокамидные фрагменты, а также показана их супрамолекулярная самосборка. Структура синтезированных производных была доказана комплексом физических методов ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ИК спектроскопией и масс-спектрометрией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №17-13-01208).

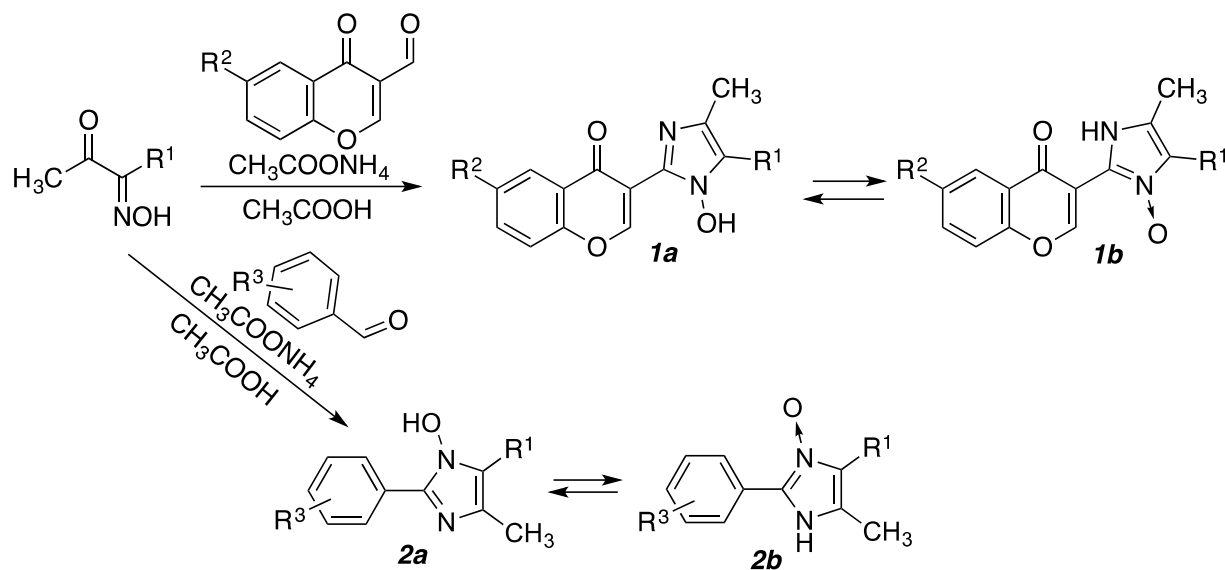
Синтез и изучение прототропной таутомерии замещённых 1-гидрокси-4-метилимидазолов

П.А. Никитина, Т.Ю. Колдаева и В.П. Перевалов

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

E-mail: polinandrevna@yandex.ru

Известно, что 1-гидроксиимидазолы могут существовать в виде двух прототропных таутомеров: N-гидрокси- и N-оксидной таутомерных формах (см., напр., обзор [1]). В продолжение наших работ по изучению прототропной таутомерии 1-гидроксиимидазолов [2,3] конденсацией исходных альдегидов с соответствующими оксимами и ацетатом аммония в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре были получены производные 1-гидроксиимидазола **1** и **2**.



R¹ = H; CH₃; C₂H₅; COCH₃; COOC₂H₅

R² = H; CH₃; OH; NO₂

R³ = H; 2-OH; 4-N(CH₃)₂; 4-NO₂

Анализ спектров ¹H ЯМР (дейтерированные хлороформ и ДМСО) и ИК (таблетки KBr) показал, что наличие акцепторных групп у заместителей в положении 2 имидазола приводит к возрастанию кислотности протона гидроксигруппы и, как следствие, к переходу 1-гидроксиимидазола в N-оксидную таутомерную форму **b**.

Литература:

[1] П.А. Никитина, В.П. Перевалов, ХГС. 2017, 53(2), 123-149.

[2] P.A. Nikitina, L.G. Kuz'mina, V.P. Perevalov, and I.I. Tkach, *Tetrahedron*. 2013, 69, 3249-3256.

[3] P.A. Nikitina, A.S. Peregudov, T.Yu. Koldaeva, L.G. Kuz'mina, E.I. Adiulin, I.I. Tkach, and V.P. Perevalov, *Tetrahedron*. 2015, 71, 5217-5228.

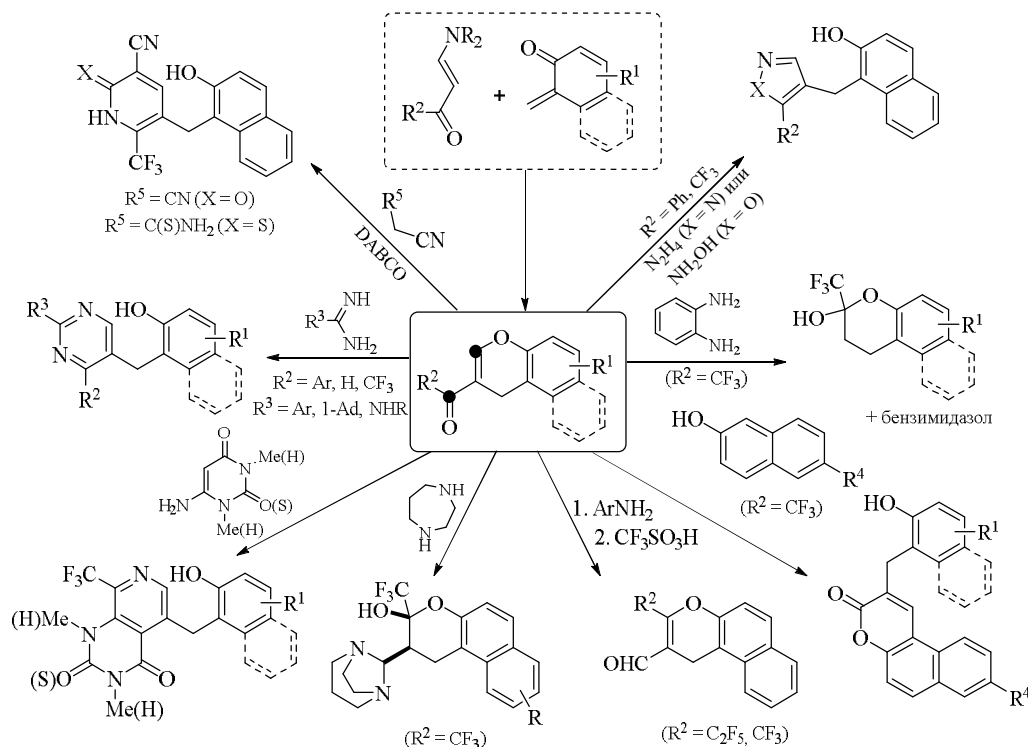
Пуш-пульные 4*H*-хромены как билдинг-блоки в синтезе гетероциклов

Д.В. Осипов, А.В. Лукашенко, В.А. Осянин

«Самарский государственный технический университет»,
443100, Россия, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: osipovdv25@mail.ru

Недавно нами был разработан путь к пуш-пульным хроменам взаимодействием *o*-хинонметидов и высокополяризованных олефинов [1]. Полученные хромены за счет наличия двух электрофильных центров и склонности к раскрытию пиранового цикла оказались ценными билдинг-блоками в синтезе различных гетероциклических систем. Было показано, что они реагируют с бинуклеофилами и амбифилами с получением пяти- и шестичленных *o*-гидроксибензилированных гетероциклов. Реакция трифторацетилзамещенных хроменов с *o*-фенилендиамином и гомопиперзином сопровождается перегруппировкой и приводит к 2-трифторметилхромен-2-олам. В то же время из взаимодействия с ароматическими аминами протекает с раскрытием цикла, который далее можно замкнуть в 2-трифторметилхромен-3-карбальдегид. Реакция с 2-нафтолами приводит к замещенным кумаринам за счет внутримолекулярного галоформного расщепления.



Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 17-73-10400).

Литература:

[1] Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климович, *Усп. химии*. 2017, 86, 625-687

Макроциклические ионные жидкости: дизайн, синтез и свойства

П.Л. Падня, О.С. Потрекеева, Е.Е. Баярашов и И.И. Стойков

Казанский федеральный университет, 420008, Россия, Казань, ул. Кремлевская 18

E-mail: padnya.ksu@gmail.com

Замена традиционных растворителей является важнейшей практической задачей, одно из возможных решений которой заключается в применении расплавов солей - ионных жидкостей.

Актуальным направлением современной органической химии является синтез ионных жидкостей с заданными свойствами. Особый интерес представляет разработка подходов к созданию новых высокоэффективных систем на основе ионных жидкостей и функционализированных макроциклов, таких как циклодекстрины, кукурбит[n]урилы, каликс[n]арены и т.д., для извлечения и разделения различных веществ из сложных смесей.

Таким образом, были синтезированы новые производные тиакаликс[4]арена, содержащие одновременно амидные и имидазолиевые фрагменты по нижнему ободу в конфигурации конус и 1,3-альтернат. Структура полученных макроциклов была подтверждена рядом физико-химических методов – ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а состав – данными элементного анализа. Были получены ионные соединения, имеющие температуру плавления меньше 100 градусов Цельсия, что соответствует определению ионной жидкости по ИЮПАК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-33-60141 мол_а_дк) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-3597.2016.4).

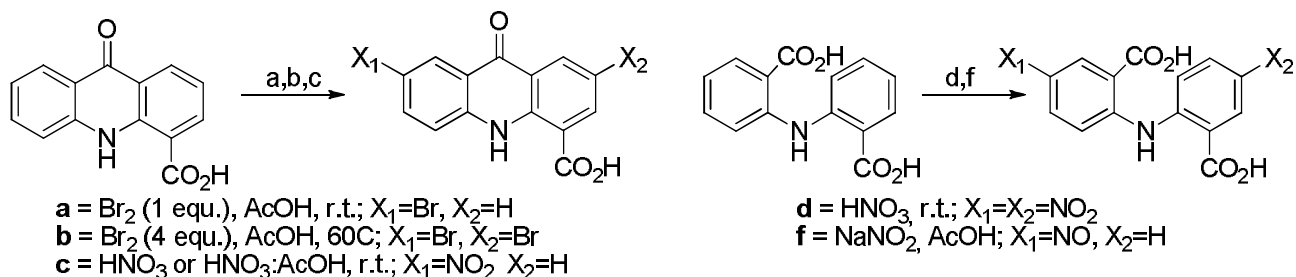
Электрофильное замещение в 4-карбокси-9(10H)-акридоне и дифениламино-2,2'-дикарбоновой кислоте

М.А. Панфилов, И.А. Халфина

Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 2

E-mail: m.panfilov@g.nsu.ru

В синтезе производных 4-карбокси-9(10H)-акридона (**ACR**) обычно используются реакции с участием карбоксильной, карбонильной и аминогрупп. Синтетический потенциал реакций электрофильного ароматического замещения сводится к введению нитро- или сульфогруппы в положение 7 [1,2]. Цель данной работы – изучить реакции электрофильного ароматического замещения **ACR** и его предшественника - дифениламино-2,2'-дикарбоновой кислоты.



Показано, что 7-монобромпроизводное **ACR** можно получить не только с использованием бензилтриэтиламмония трибромида [3], но и брома в уксусной кислоте. Проведение реакции в более жестких условиях с избытком Br₂ приводит к 2,7-дибромпроизводному. Нитрование **ACR** в различных условиях протекает только в положение 7. Следует отметить, что дифениламино-2,2'-дикарбоновая кислота легче вступает в реакции электрофильного ароматического замещения по сравнению с **ACR**. Так, эта кислота способна вступать в реакцию нитрозирования, причем 7-нитрозопроизводное получено в качестве основного продукта. Нитрование дифениламино-2,2'-дикарбоновой кислоты концентрированной азотной кислотой приводит к 4,4'-динитропроизводному.

Литература:

- [1]. Gao C., Liu F., Luan X., Tan C., Liu H., Xie Y., Jin Y. and Jiang Y., Bioorg. Med. Chem. 2010. Vol. 18, № 21. P. 7507–7514.
- [2]. Markovich Y.D., Kudryavtseva T. N., Brylev M. I., Markovich V. Yu. and Koroleva I. A., Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82, № 1. P. 149–152.
- [3]. Lim J., Boueres J.K., Munoz B., Pracitto R., Stock N. and Venkatraman S., WO Pat. 2005051915, 2005.

Синтез производных трифлата десмотропосантонина и исследование их активности в реакциях Сузуки и Соногаширы

С. Патрушев,^{1,2} Д. Решетников,^{1,3} Э. Шульц^{1,2}

¹Новосибирский институт органической химии им Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090 Российская Федерация, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090 Российская Федерация, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

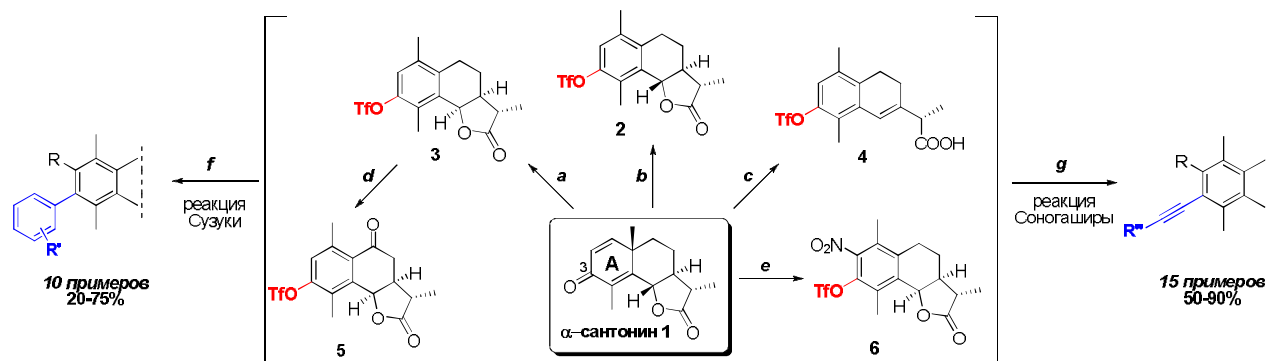
³Новосибирский государственный педагогический университет
630126 Российская Федерация, Новосибирск, ул. Вилюйская, 28

E-mail: patrush@nioch.nsc.ru

α -Сантонин – сесквитерпеновый лактон эудесманового типа, выделяемый из различных видов полыни *Artemisia*, и обладающий разнообразной биологической активностью. Особое внимание в последнее время уделяется исследованию цитотоксической активности сантонина и его производных, а также получение данных структура-активность. Целью настоящей работы является модификация α -сантонина по положению С(3) кольца с использованием Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания.

Впервые исследована реакция α -сантонина с ангидридом трифторметансульфо кислоты и пиридином, в ходе которой были выявлены условия образования трифлата *транс*-десмотропосантонина, трифлата *цис*-десмотропосантонина и трифлата дегидроартемизиновой кислоты. Установлено, что увеличение времени реакции способствует образованию трифлата *цис*-десмотропосантонина и трифлата дегидроартемизиновой кислоты.

Трифлат десмотропосантонина **3** проявил низкую активность в реакции Соногаширы с фенилацетиленом и реакции Сузуки с фенилборной кислотой. Мы показали, что введение акцепторных заместителей в С(2), С(5) и С(6) положение трифлата десмотропосантонина увеличивает его реакционную способность в реакциях Соногаширы с терминальными ацетиленами и Сузуки с борорганическими кислотами и позволяет получить продукты кросс-сочетаний с более высокими выходами (>75 %).



Условия и реагенты: а) Tf_2O , пиридин, CH_2Cl_2 , 0-5°C, 1ч; б) Tf_2O , пиридин, CH_2Cl_2 , 0-5°C, 18ч; в) Tf_2O , пиридин, CH_2Cl_2 , 0-5°C, 36ч; д) $CuSO_4$, $Na_2S_2O_8$, ацетонитрил/вода, кипячение, 4ч; е) 1. H_2SO_4 (50%), 60°C, 12ч; 2. $Ni(NO_3)_2$, *p*-TSA, ацетон, кипячение, 4ч; 3. Tf_2O , пиридин, CH_2Cl_2 , 0-5°C, 3ч; ф) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3 , толуол/вода, 110°C, 8-16ч г) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, PPh_3 , CuI , NEt_3 , ДМФА, 110°C, 8-24ч

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-33-00830).

Конденсация 2-гидроксиафтохинонов с *o*-аминоацетофеноном - простой путь к синтезу аналогов морского алкалоида асцидидемина

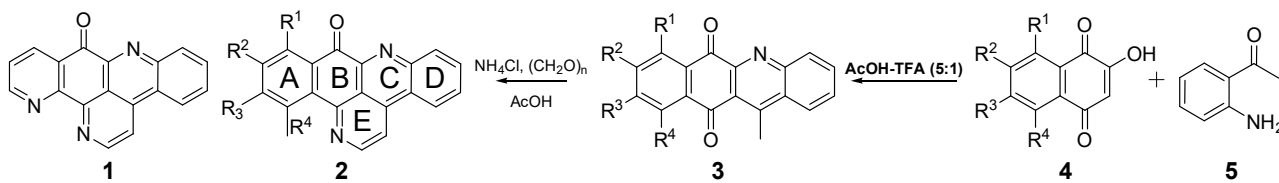
Д.Н. Пелагеев,^{1,2} Е.А. Хмелевская,² К.Л. Борисова¹

¹Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100 лет Владивостоку, д. 159.

²Дальневосточный федеральный университет, 690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, д. 8

pelageev@piboc.dvo.ru

Морской алкалоид асцидидемин (**1**), выделенный из окинавских оболочников *Didemnum* sp., и его синтетический 13-деаза аналог (**2a**), проявляют высокую биологическую активность, что делает их и родственные им соединения перспективными для разработки противоопухолевых лекарственных препаратов. [1]. В связи с низким содержанием в морских объектах, их синтез представляет значительный интерес.



2,3,4: R¹=R²=R³=R⁴=H (a); R¹=OH, R²=R³=R⁴=H (b); R¹=R²=R³=H, R⁴=OH (c); R¹=R⁴=OH, R²=R³=Me (d); R¹=R⁴=OH, R²=R³=OMe (e); R¹=R⁴=OH, R²=OMe, R³=H (f); R²=R³=R⁴=OMe (g).

К настоящему времени в литературе описаны несколько подходов к синтезу асцидидемина и его аналогов [2]. В одном из них ключевыми интермедиатами для синтеза 13-деаза аналогов являются производные 12-метилбензо-[*b*]акридин-6,11-диона **3**, однако круг исходных субстратов ограничен хинонами без электронодонорных групп. Другие известные подходы, как правило, являются многостадийными или требуют дорогостоящих реагентов.

Нами было установлено, что взаимодействие 2-гидроксиафтохинонов **4** с *o*-аминоацетофеноном (**5**) под действием сильных кислот приводит к образованию метилакридиндионов **3**, которые были использованы для получения производных деазаасцидидемина **2** с различными заместителями в кольце А по методу Брахера.

Литература:

- [1] V.M. Dirsch, S.O. Kirschke, M. Estermeier, B. Steffan and A.M. Vollmar, *Oncogene*. **2004**, №23, 1586-1593
[2] A. Plodek, S. Raeder and F. Bracher, *Tetrahedron*. **2013**, № 69, 9857–9864

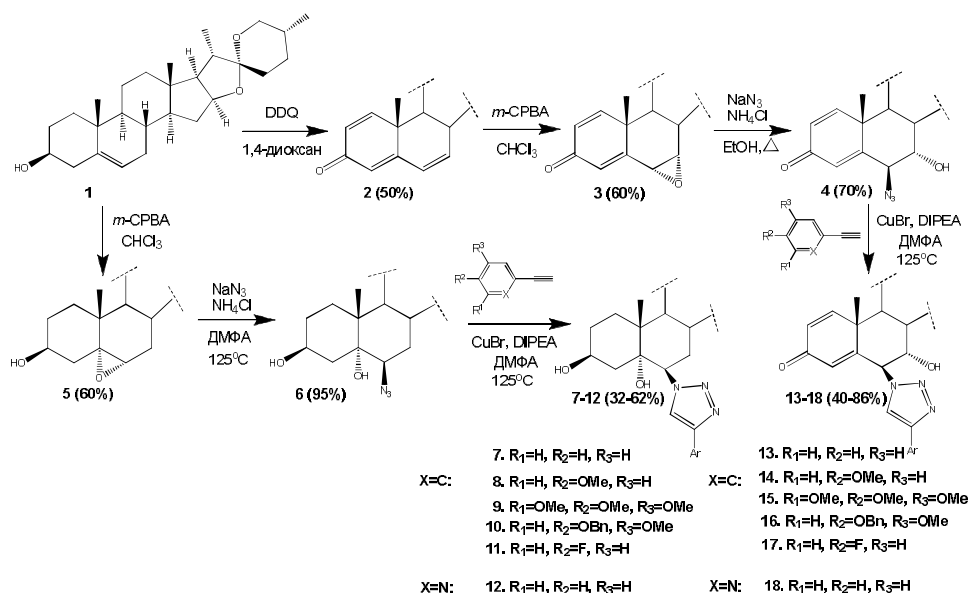
Синтез 6-(4-R-1,2,3-триазалил)-замещенных производных диосгенина

В.К. Печуров, М.Е. Миронов, М.А. Покровский, Э.Э. Шульц

Новосибирский институт органической химии СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9

schulz@nioch.nsc.ru

25(R)-спирост-5-ен-3 β -ол (диосгенин) **1** представляет собой стероидный гликозидный агликон, который обладает рядом ценных фармакологических свойств [1]. Ранее синтезированные 3-О-связанные 1,4-дизамещенные 1,2,3-триазалил [2] и 7-иминоксизамещенные производные [3] диосгенина проявляли антипролиферативный и апоптоз индуцирующий эффекты против различных линий клеток рака человека. В продолжении исследования структуры и активности N-замещенных спиростанов в работе были синтезированы 25(R)-6-(4-арил-1,2,3-триазол-1-ил) спиростаны путем эпоксилирования кратной связи **1** и **2**, раскрытия эпоксидной группы азидом натрия с получением азидоспиртов **4**, **6** и CuAAC реакции последних с арилацетиленами. Некоторые из полученных триазолов показали цитотоксическую активность против линий клеток рака человека MDA-MB-231, BT474, DU-145, MEL-8 (4,4-7,8 мкМ).



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-10274)

Литература:

- [1] Patel K. et. al. // Nat. Prod. Biopros. – 2012. – 2. – Pp. 46-52.
[3] Masood-Ur-Rahman et. al. // Steroids. – 2017. – 118. – Pp. 1-8.
[3] Hamid A.A. et. al. // Steroids. – 2017. – 119. – Pp. 43-52.

Однореакторный подход к функционализированным цианбисаренам на основе кросс-сочетания дианиона терефталонитрила с нейтральными цианаренами

**Р.Ю. Пешков,^{1,2} Чуньянь Ван,^{2,3} Джичао Юй,^{2,3} Е.В. Пантелеева,^{1,2}
Е.В. Третьяков^{1,2} и В.Д. Штейнгарц²**

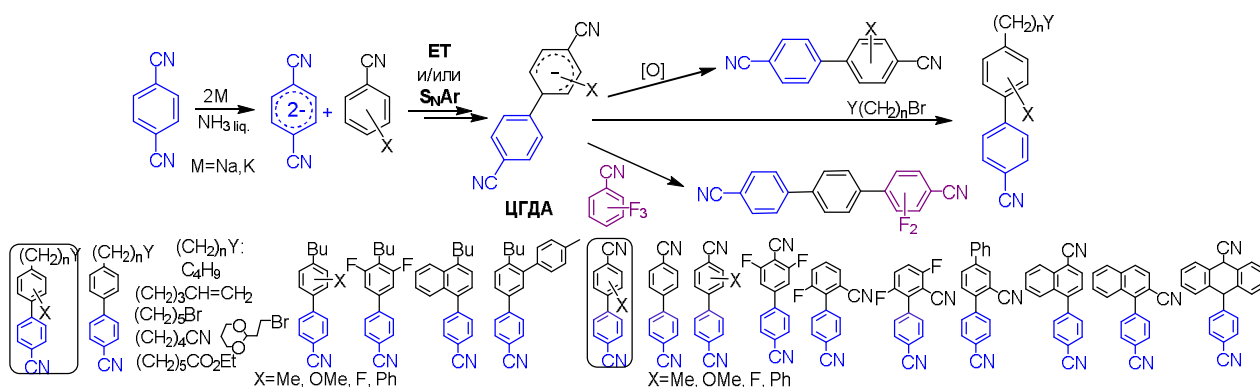
¹ НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9.

² Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³ Heilongjiang University, 150080, China, Harbin, Xuefu Road, 74.

E-mail: peshkov@nioch.nsc.ru

Дианион терефталонитрила, генерированный действием щелочного металла в жидком аммиаке, взаимодействует с цианаренами с различными типами остова (бензольный, дифенильный, нафтильный, антраценильный) и с дополнительными заместителями (Me, MeO, F) по механизму с переносом электрона и дальнейшей рекомбинацией и/или по полярному механизму (S_NAr) [1-3] с образованием долгоживущих циклогексаденильных анионов (ЦГДА). ЦГДА могут быть окислены в дицианбисарены, проалкилированы различными алкилгалогенидами с образованием алкилцианбисаренов, или могут арилироваться трифторбензонитрилами, приводя к *para*-терфенилам. Предлагаемый подход однореакторный, не требует применения переходных металлов, использует доступные реагенты, не требующие преактивации введением элементоорганических групп. Продукты, получаемые с хорошими выходами (35-90%), ценны как предшественники новых материалов и биологически активных веществ.



Авторы выражают благодарность СО РАН за финансовую поддержку (проект V.44.1.13).

Литература:

- [1] E. V. Pantelееva et al. *European J. Org. Chem.*, 2005, 12, 2558–2565. [2] R. Y. Peshkov et al, *European J. Org. Chem.*, 2015, 20, 4524–4531. [3] Peshkov, R. Y. et al. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2016, 12, 1577–1584.

Исследование активных сайтов металл-органических каркасов методом ЭПР спиновых зондов

А. Порываев, А. Шевелева, Д. Кузьмина, М. Федин

*Международный Томографический Центр СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск,
Институтская, 3а*

E-mail: poruyev@tomo.nsc.ru

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является спектроскопическим методом для исследования систем содержащих неспаренные электроны. Данный подход успешно применяется во многих областях науки, в том числе и для изучения металл-органических каркасов (МОК). Например, использование ЭПР спектроскопии позволило исследовать фотокаталитические свойства МОК, возникающие вследствие переноса электрона внутри каркаса. Так же с помощью метода спиновых зондов были изучены структурные переходы, индуцируемые температурой или давлением, в гибких МОК. Однако, несмотря на широкий диапазон применений, данная область исследований не является хорошо развитой, отчасти это связано со сложностями, возникающими при приготовлении образца. Потому что для применения данного вида спектроскопии необходимо включить ЭПР активные частицы в структуру.

Недавно мы показали, что постсинтетическая адсорбция стабильных нитроксильных радикалов, с последующей характеристикой методом ЭПР, является мощным подходом для исследования дышащего поведения и гость-хозяин взаимодействий в МОК. Значительным преимуществом этого подхода является возможность использовать минимальные количества молекул гостя для изучения внутреннего окружения пор МОК, без какого либо влияния на структуру каркаса. Высокая чувствительность метода позволила нам изучить активность μ 2-гидроксогрупп MIL-53(Al) без подавления дышащего поведения каркаса. Полученные данные ЭПР и молекулярно динамических (МД) расчетов показали, что эффективность взаимодействия нитроксильного радикала с μ 2-гидроксогруппой MIL-53(Al) находится в корреляции с моделью молекулярного движения и расположением зонда в поре. Также эти методы были применены для исследования свойств активных сайтов в других МОК

Методы стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии были применены для системы: спиновый зонд@МОК. Молекулярно динамические расчеты были использованы для качественного описания полученных экспериментальных данных.

Мы выражаем благодарность гранту РФ (№ 14-13-00826) и гранту президента РФ (МК.3272.2017.3) за финансовую поддержку.

Синтез и определение абсолютной конфигурации энантиомеров Цигерола, полученных из гераниола и нерола

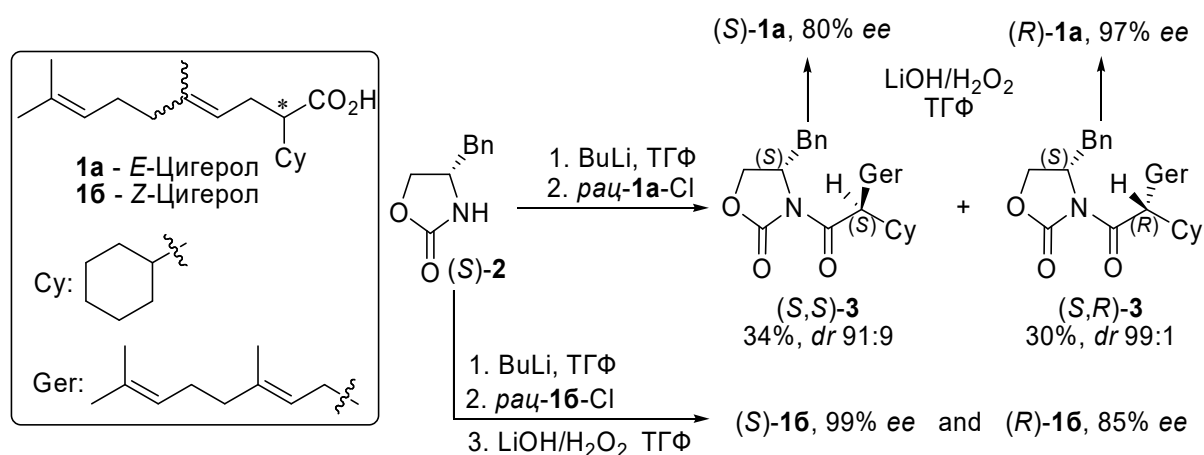
А.А. Суханова,¹ И.А. Пучкин,^{1,2} А.А. Васильев¹ и С.Г. Злотин¹

¹ Институт Органической Химии РАН им. Н.Д. Зелинского,
119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 47

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1 стр.3

E-mail: ilya.puchkin@gmail.com

(E,Z)-5,9-Диметил-2-циклогексил-4,8-декадиеновая кислота (**1**) является активным компонентом ранозаживляющего препарата Цигерол. Нами были синтезированы оба энантиомера соединений **1a** и **1b**, а также доказана их абсолютная конфигурация.



Рацемические E- и Z-изомеры были превращены в легко разделяемые с помощью колоночной хроматографии диастереомерные имиды (например, геранилзамещенные имиды (S,S)-**3** и (S,R)-**3**) хирального (S)-4-бензилоксозолидин-2-она (**2**). В условиях мягкого гидролиза (LiOH/H₂O₂/ТГФ) нам удалось преобразовать полученные диастереомеры в соответствующие хиральные кислоты (S)-**1a**, (R)-**1a**, (S)-**1b** и (R)-**1b** с высокой энантиомерной чистотой (до 99% ee). Абсолютная конфигурация определялась на основе характеристических сигналов в ¹H ЯМР спектре соответствующих имидов, а также дериватизацией конечных хиральных кислот до соединений с известным углом оптического вращения.

Литература:

[1] A.A. Sukhanova, I.A. Puchkin, A.A. Vasil'ev, and S.G. Zlotin, *Tetrahedron: Asymmetry* 2017, <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2017.10.024>

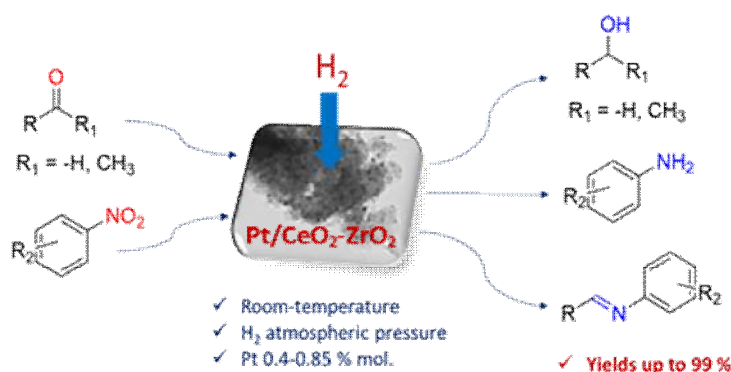
Высокоэффективный катализатор селективных превращений карбонильных и нитро-соединений в присутствии водорода при комнатной температуре

Е. Редина, К. ВIKANова и Л. Кустов

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

E-mail: redinalena@yandex.ru

Сегодня органическая химия столкнулась с проблемой разработки новых атом-эффективных методологий, удовлетворяющих принципам «зеленой химии». Одним из решений данной проблемы является реализация химических превращений в условиях катализа, в особенности, гетерогенного катализа [1]. В настоящей работе, нам бы хотелось сфокусировать внимание на реакциях селективного гидрирования карбонильных и нитро-соединений как одних из наиболее важных типов превращения в органической химии и синтезе лекарственных препаратов. На сегодняшний день не существует эффективных гетерогенно-каталитических систем для проведения реакций селективного гидрирования таких соединений при комнатной температуре и атмосферном давлении, что необходимо при реализации процессов тонкого органического синтеза.



Нами предложен наноструктурированный катализатор Pt/CeO₂-ZrO₂ для селективного гидрирования различных альдегидов, кетонов, нитро-ароматических соединений в соответствующие спирты (в том числе, ненасыщенные) и амины при комнатной температуре и атмосферном давлении, причем время синтеза не превышает 2 ч. Более того, полученный катализатор позволяет синтезировать широкий спектр иминов из альдегидов и нитроароматических соединений по стратегии ‘one-pot’ в обычных условиях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 17-73-20282

Литература:

- [1] E.A. Redina*, O.A. Kirichenko, A.A. Greish, A.V. Kucherov, O.P. Tkachenko, G.I. Kapustin, I.V. Mishin, L.M. Kustov, *Catalysis Today*. **2015**, 246, 216-231

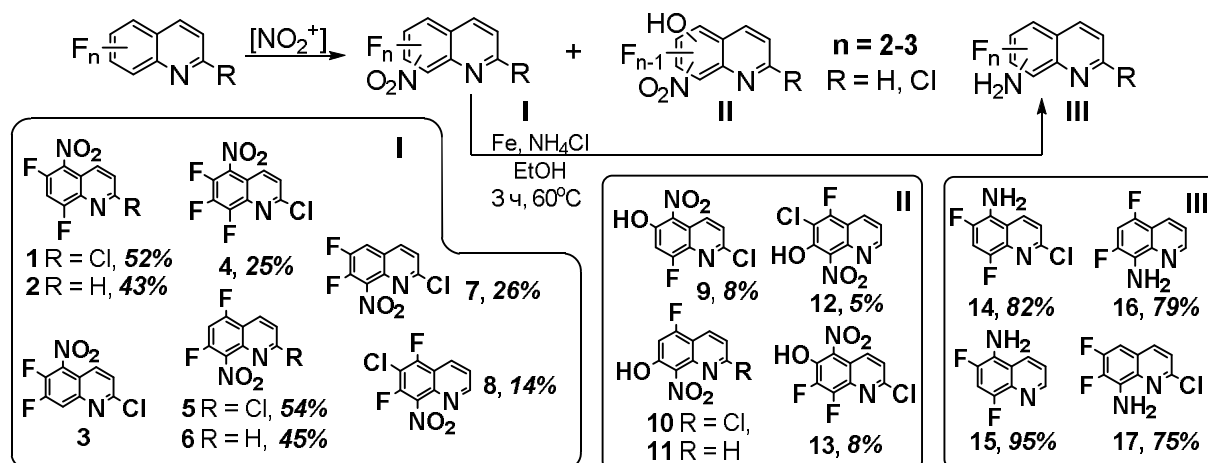
Исследование нитрования фторированных по бензольному кольцу хинолинов и хинолин-2-онов

А.Д. Сколяпова, Г.А. Селиванова, Е.В. Третьяков

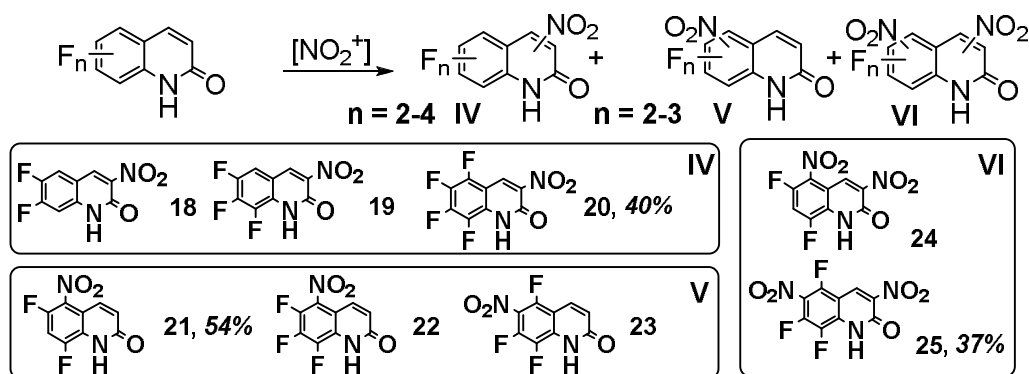
ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9.

E-mail: alskol@nioch.nsc.ru

Исследовано нитрование полифторированных по бензольному фрагменту хинолинов в системах: смесь HNO_3 и H_2SO_4 , NaNO_3 в H_2SO_4 , $\text{NO}_2\text{BF}_3\text{OH}$ в сульфолане и NaNO_3 в олеуме. При отсутствии заместителей в положениях 5 или 8 образуются 5-нитро- (1-4) и/или 8-нитропроизводные (5-8), в иных случаях продукты нитрования не зафиксированы, вероятно, вследствие окислительной деструкции хинолинов. В ряде случаев помимо основных продуктов обнаружены гидросинитрохинолины (9-13), образующиеся в результате замещения атомов F в орто-положении к нитрогруппе. Предложен способ восстановления нитрохинолинов до аминоксинолинов (14-17), недоступных другими методами.



Хинолин-2-оны подвергаются нитрованию по пиридиновому (18-20), бензольному (21-23) или обоим фрагментам (24, 25) в зависимости от структуры исходного соединения.



Благодарим Химический сервисный центр коллективного пользования СО РАН.

Новые кремнийорганические наноструктурированные люминофоры на основе производных фенилоксазолов

М.С. Скоротецкий, Н.М. Сурин, О.В. Борщев, С.А. Пономаренко

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Россия, Москва, ул. Профсоюзная, 70

E-mail: Skorotetskiy@ispm.ru

В последнее время значительные усилия исследователей направлены на изучение свойств люминесцентных разветвленных, сверхразветвленных и дендритных молекул, что в первую связано с их уникальным электронным и оптическим свойствам.

В ходе данной работы разработан препаративный метод получения различных люминесцентных материалов (рис.1) на основе фенилоксазолов и их кремнийорганических производных в мягких условиях с использованием реакций Ван Лёссена и катализируемого комплексами палладия региоселективного прямого арилирования [1-3]. Получен новый кремнийорганический люминесцентный полимер, в основной цепи которого находятся фрагменты РОРОР, а в качестве боковых заместителей – донорные фрагменты РРО [4].

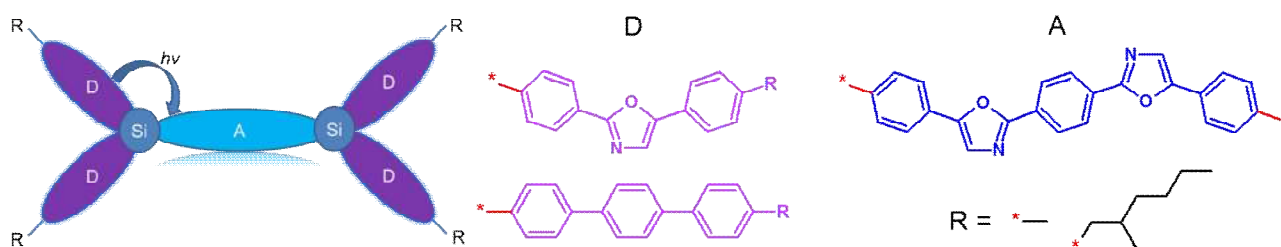


Рис. 1. Схематическое изображение полученных кремнийорганических люминофоров.

Все полученные соединения обладают высоким квантовым выходом люминесценции и эффективным внутримолекулярным переносом энергии электронного возбуждения от донорных (D) фрагментов к акцепторному (A). Изучение свойств показало, что они могут найти применение в качестве высокоэффективных спектросместителей, сцинтилляторов, детекторах излучения Черенкова, а также в функциональных слоях органических светоизлучающих диодов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК- 5235.2018.3 и РФФИ № 18-03-00699.

Литература:

- [1] S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, M.S. Skorotetskiy and A.M. Muzafarov, *Proc. SPIE*, **2015**, 9545, 954509
- [2] S.A. Ponomarenko, O.V. Borshchev, N.M. Surin, M.S. Skorotetskiy et. al., *Proc. SPIE*, **2017**, 10344, 103440N
- [3] M.S. Skorotetskiy, O.V. Borshchev, N.M. Surin et. al., *Dyes and Pigm.*, **2017**, 141, 128
- [4] M.S. Skorotetskiy, N.M. Surin, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, *Mendeleev Commun.*, **2017**, 27, 377.

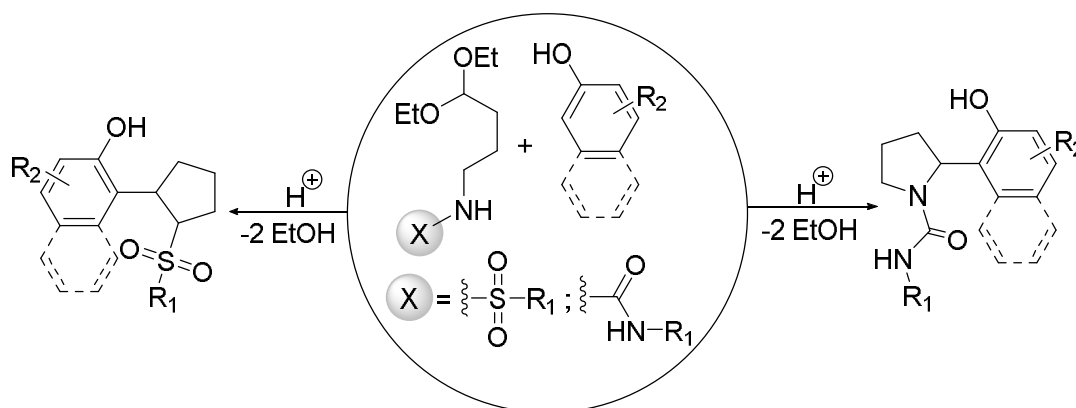
Синтез новых 2-арилпирролидинов на основе кислотно-катализируемой реакции фенолов с функционализированными производными 4,4-диэтоксибутан-1-амина

А.В. Смолобочкин, А.С. Газизов, Е.А. Аникина, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик

*Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова,
420088, г. Казань, ул. Арбузова, дом 8*

Smolobochkin@iopc.ru

Известно, что производные 2-арилпирролидина, содержащие у атома азота карбоксамидную, либо сульфоновую группы проявляют высокую фармакологическую активность. Поэтому разработка новых, более простых и удобных в препаративном отношении способов получения соединений этого класса остаётся одной из важных задач химии 2-арилпирролидинов.



Нами разработан новый подход к получению 2-арилпирролидинов, содержащих у атома азота карбоксамидную, либо сульфоновую группы, на основе кислотно-катализируемой реакции ацеталей с различными фенолами. К преимуществам метода можно отнести высокий выход целевых соединений, мягкие условия реакции и отсутствие необходимости использования дорогостоящих реактивов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10023).

Новые биологически активные производные монотерпенов, содержащие остатки адамантана и гетероадамантанов

**Е.В. Суслов,¹ Е.С. Можайцев,¹ К.Ю. Пономарев,¹ А.Л. Захаренко,^{2,3} Д.В. Корчагина,¹
О.И. Лаврик,^{2,3} К.П. Волчо,^{1,3} Н.Ф. Салахутдинов^{1,3}**

¹НИОХ СО РАН, Россия, 630090, Россия, г Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9.

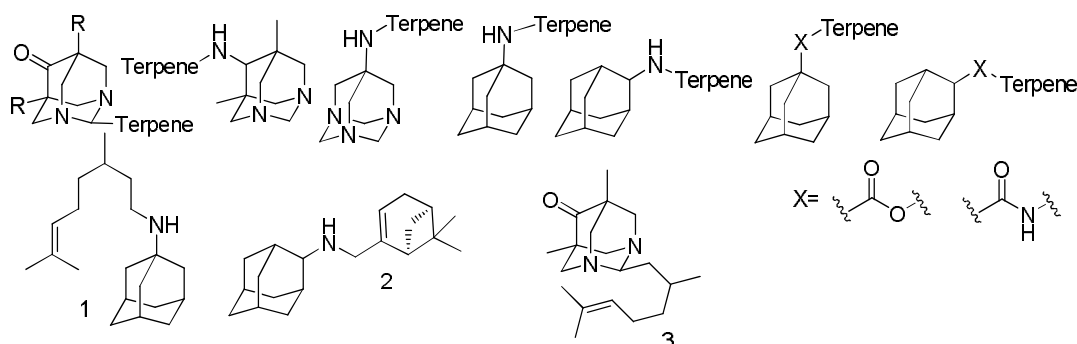
²ИХБФМ СО РАН, 630090, Россия, г Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева, 8

³НГУ, 630090, 630090, Россия, г Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: suslov@nioch.nsc.ru

Одним из подходов в создании новых лекарственных агентов является трансформация биологически активных природных метаболитов, например, монотерпеноидов – вторичных метаболитов растений. Широкое применение в клинической практике находят производные адамантана, обладающие разнообразной биологической активностью; в гораздо меньшей степени изучены азаадамантаны, содержащие в узлах каркасной структуры атомы азота. Целью нашей работы стало объединение двух этих типов фармакофорных фрагментов в одной молекуле.

В результате проведенных исследований нами синтезированы широкие библиотеки производных монотерпеноидов (ациклических, моноциклических, бициклических), содержащие фрагменты адамантана, диазаадамантана и триазаадамантана [1-4].



Полученные соединения были протестированы на различные виды биологической активности, включая противовирусную (вирусы гриппа, герпеса), антимикробную, анальгетическую, а также на способность ингибировать фермент репарации ДНК тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1 человека (Tdp1), играющий важную роль в формировании резистентности раковых клеток к противоопухолевым препаратам. Практически во всех случаях нами были обнаружены соединения, проявившие высокую биологическую активность. В частности, значительную активность против Tdp1 проявили как производные аминоадамантанов (соединения **1** и **2**), так и диазаадамантана (соединение **3**).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-13-10074).

Литература:

- [1] K. Ponomarev, A. Pavlova, E. Suslov, et al., *Med. Chem. Res.*, 2015, 24, 4146-4156.
- [2] A.L. Zakharenko, K.U. Ponomarev, E.V. Suslov, et al., *Rus. J. Bioorg. Chem.*, 2015, 41, 657-662.
- [3] E.V. Suslov, K.Yu. Ponomarev, A.D. Rogachev, et al., *Med. Chem.*, 2015, 11, 629 – 635.
- [4] G.V. Teplov, E.V. Suslov, V.V. Zarubaev, et al., *Lett. Drug Des. Disc.*, 2013, 10, 477-485.

Синтез хиральных нопинан аннелированных пиразоло[3,4-b]пиридинов

Ю. Устименко, А. Агафонцев

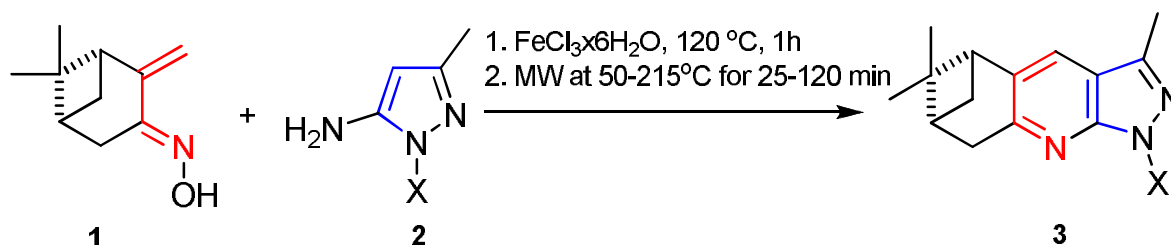
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, пр. Ак Лаврентьева, 9

E-mail: juliya.ustimenko@icloud.com

Гибридные молекулы, содержащие фрагмент пинена и пиридина, представляют большой интерес в качестве хиральных полидентатных лигандов [1, 2].

Известно, что аннелированные нопинан производные ранее были получены конденсацией оксима пинокарвона с β -кетоксидами [3] и с енаминами из карбонильных или 1,2-дикарбонильных соединений [4]. Так как 5-аминопиразолы можно рассматривать, как гетероциклические аналоги енаминов, мы решили использовать их в конденсации с оксимом пинокарвона для получения новых конденсированных гетероциклических систем.

Ранее нами были получены соответствующие пиразоло[3,4-b]пиридины **3** при конвекционном нагревании и в условиях микроволнового излучения. В результате было обнаружено, что наилучшие выходы **3** достигаются при конденсации оксима пинокарвона и аминопиразола в соотношении 2:1 в условиях микроволнового излучения при 180°C в течение 1 часа.



Продолжив оптимизировать процесс получения пиразоло[3,4-b]пиридинов **3**, мы обнаружили, что добавление SiO₂ (ИМИД 0,050-0,160) позволяет получить практически чистый продукт, а использование нанесенного на SiO₂ хлорида железа приводит к увеличению выхода продукта до 40%.

Литература:

- [1] G. Chelucci, R. P. Thummel, *Chemical Reviews*. **2002.**, 102, 3129–3170
- [2] A. von Zelewsky, O. Mamula, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **2000**, 219–231
- [3] A. M. Chibiryayev, N. D. Kimpe & A. V. Tkachev, *Tetrahedron Letters*. **2000**, 41, 8011 – 8013
- [4] E. S. Vasilyev, A. M. Agafontsev & A. V. Tkachev, *Synthetic Communications*. **2014**, 44, 1817–1824

Новый региоспецифичный подход к синтезу аномальных нуклеозидов на основе тетразоло[1,5-а]пиримидинов

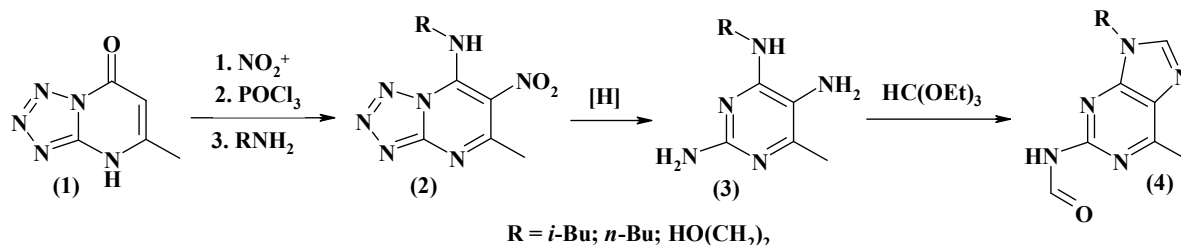
В.В. Федотов, К.В. Саватеев, Е.Н. Уломский, В.Л. Русинов

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

E-mail: i-krafttt@yandex.ru

Синтез аномальных нуклеозидов пуринового ряда на сегодняшний день в том или ином виде включает реакцию алкилирования пуринового основания, которая протекает с определенной степенью селективности, приводя к смеси N7 и N9-алкилированных нуклеозидов. Таким образом, разработка региоспецифичного метода синтеза аномальных нуклеозидов пуринового ряда является актуальной задачей.

Нитротетразоло[1,5-а]пиримидины являются малоисследованным классом соединений, однако, благодаря своему строению, представляют интерес в качестве предшественников аномальных нуклеозидов пуринового ряда. Нами, на основе указанных гетероциклов, была разработана принципиальная схема региоспецифичного синтеза аномальных нуклеозидов пуринового ряда.



Последовательное нитрование соединения (1), хлордезоксигенирование и аминирование приводит к неописанным 6-нитро-7-алкиламино-1,2,3,4-тетразоло[1,5-а]пиримидинам (2). Дальнейшая обработка полученных гетероциклов (2) водородом на платиновом катализаторе привела к образованию триаминопиримидинов (3) за счет восстановления нитрофрагмента и деструкции тетразольного фрагмента. Циклоконденсация имидазольного остатка была выполнена с помощью кипячения соединений (3) в триэтилортоформате с образованием соответствующих N9-алкилированных пуринов (4).

Таким образом, в настоящей работе был предложен новый региоспецифичный метод синтеза аномальных нуклеозидов пуринового ряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-00159 мол_а.).

Восстановительное дезоксигенирование и/или деароматизация ароматических соединений изопропанолом в присутствии никеля Ренея

А.А. Филиппов,^{1,2} А.М. Чибиряев^{1,2}

¹ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, д. 5

² Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

E-mail: philippov@catalysis.ru

В связи с неизбежным истощением природных ресурсов и обострением глобальных экологических проблем необходимость глубокой и безотходной переработки имеющихся ресурсов становится приоритетной задачей мирового значения. Это напрямую касается природных ароматических соединений, входящих в состав нефтесодержащего сырья и растительной биомассы (лигнин).

Одним из важных процессов облагораживания кислородсодержащих ароматических соединений являются деароматизация и дезоксигенирование, в том числе восстановительное. Оба процесса могут быть успешно реализованы в условиях реакции переноса водорода (РПВ), в каталитическом или некаталитическом варианте, при относительно мягких реакционных условиях. В отличие от реакций классического гидрирования молекулярным водородом или восстановления комплексными гидридами металлов, в РПВ в качестве донора водорода используются, как правило, простые, нетоксичные, дешёвые и очень доступные органические вещества – низшие алифатические спирты, муравьиная кислота и её соли. РПВ активно изучается в процессах гидрирования С=О и С=С двойных связей, и результаты этих исследований могут быть использованы для облагораживания ароматических соединений.

В работе будут представлены результаты исследований РПВ на примере разных ароматических субстратов – ацетофенона, бензальдегида, бензилового спирта, нафталина, антрацена и других. Основные реакции проводились при 150°C в изопропанол (донор водорода) в присутствии никеля Ренея. Показано, что за 5 часов происходит полная конверсия бензофенона с образованием дициклогексилметана (34%) и бензилциклогексана (65%). Промежуточным продуктом является дифенилкарбинол (до 20%) – продукт гидрирования С=О группы, который далее в условиях реакции претерпевает дезоксигенирование и частичную деароматизацию одного или обоих бензольных колец. Деароматизация стирола в аналогичных условиях протекает значительно медленнее, чем гидрирование внешней С=С связи, поэтому быстро образующийся этилбензол медленно восстанавливается до этилциклогексана.

Предложенный метод восстановительного дезоксигенирования может быть использован не только в препаративном органическом синтезе, но и в полупромышленных процессах.

N,3-Диарилоксиран-2-карбоксамиды в синтезе хинолин-2-онов

Г.З. Хикматова,^{1,2} В.Л. Мамедова,^{1,2} В.Р. Галимуллина,² С.Ф. Кадырова,^{1,2}
Д.Э. Коршин,^{1,2} О.Г. Синяшин,^{1,2} В.А. Мамедов^{1,2}

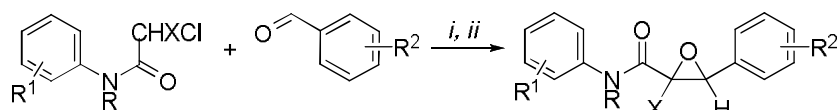
¹Казанский национальный исследовательский технологический университет
Россия, 420015 Казань, ул. Карла Маркса, 68

²Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН
Россия, 420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8

E-mail: x.g.z@mail.ru

Хинолин-2-оновый остов входит в состав многих природных и синтетических соединений с широким диапазоном фармакологических свойств. Примером этого могут служить продуцируемые стрептомицетной культурой антибиотики нибомидин и деоксинибомидин¹ и выделяемые из пенициллинов природные соединения виридикатинового ряда.²

Целью нашей работы было получение хинолин-2-оновых производных исходя из N,3-диарилоксиран-2-карбоксамидов. Последние были получены конденсацией по Дарзану хлорили дихлорацетанилидов с ароматическими альдегидами.



i: R = H; X = H; R¹ = H, *p*-Br, *m*-Br, *m*-Me, *p*-OMe; R² = *p*-NO₂, *m*-NO₂, *p*-F, *p*-Cl, *p*-Br, *m*-Br, H, *p*-Me, *p*-MeO
EtONa/EtOH, 25 °C, 24 ч (50-100%)

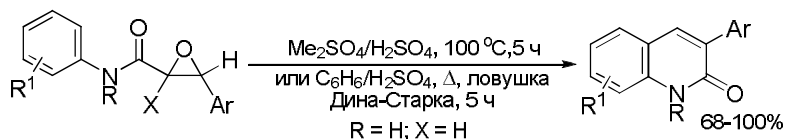
ii: R = Me; X = Cl; R¹ = H; R² = *p*-NO₂, *m*-NO₂, *p*-CN, *o*-Cl, *p*-Br

R = Bn; R¹ = H; X = Cl; R¹ = H; R² = *p*-NO₂, *m*-NO₂, *p*-CN

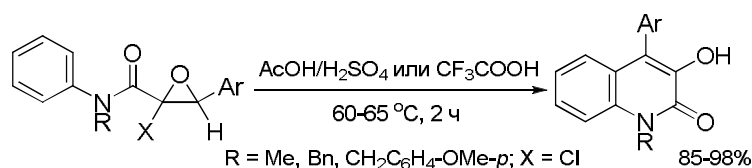
R = CH₂C₆H₅-OMe-*p*; R¹ = H, X = Cl; R¹ = H; R² = *m*-NO₂

t-BuOK/толуол, от -70 °C до 25 °C, 24 ч (73-85%)

Показано, что N(H),3-диарилоксиран-2-карбоксамиды в кислой среде превращаются в 3-арилхинолин-2-оны в результате тандемного процесса, включающего перегруппировку Мейнвальда с миграцией арильной группы и циклизацию по типу реакции Фриделя-Крафтса.



N(R),3-Диарил-2-хлороксиран-2-карбоксамиды в кислой среде претерпевают внутримолекулярную реакцию Фриделя-Крафтса без миграции арильной группы.



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00073-н)

Литература:

- [1] R.M. Forbis, K.L. Rinehart, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 5003–5013
- [2] A. Heguy, P. Cai, P. Meyn, D. Houck, S. Russo, R. Michitsch, C. Pearce, B. Katz, G. Bringmann, D. Feineis, D.L. Taylor, A.S. Tyms, Antivir. Chem. Chemother. 1998, 9, 149–155

New Polyfunctional Antioxidants Based on Se- and Te-containing Derivatives of Phenols: Synthesis and Antioxidant Activity

S. Kholshin,¹ S. Yagunov,¹ M. Skachkov,¹ N. Kandalinsteva^{1,2} and A. Prosenko^{1,2}

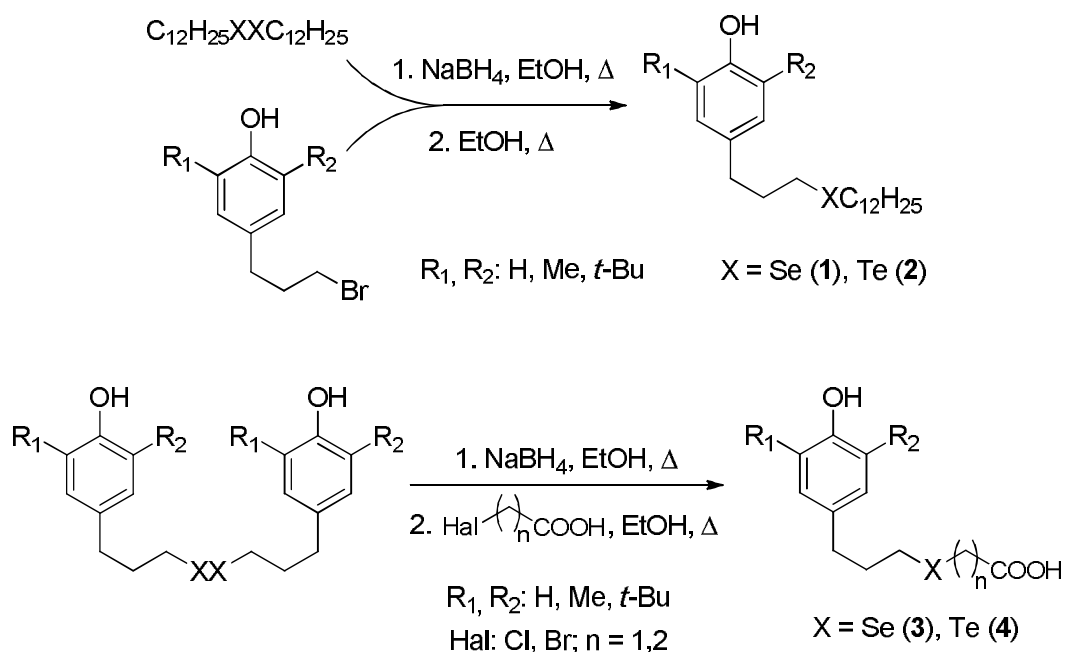
¹Novosibirsk State Pedagogical University
630126, Russia, Novosibirsk, Viluiskaya str, 28

²Novosibirsk Institute of Antioxidants
630091, Russia, Novosibirsk, Krasnyi prospekt str, 54a

E-mail: s.kholshin@gmail.com

Modification of natural and synthetic phenols by selenium and tellurium functional groups is the most promising direction in search of new high effective inhibitors of free radical oxidation. This modification leads to increase of antioxidant activity by emergence of ability to catalytic reduction of hydroperoxides (glutathione peroxidase (GPx-like) activity) [1-3].

In this work, we are present synthesis of new selenium- and tellurium-containing derivatives of alkylated phenols with lipophilic (1,2) and hydrophilic (3,4) properties.



The antioxidant activity of compounds 1-4 has been investigated in various model systems. Action of selenium-containing phenols 1,3 significantly exceed their sulfur-containing analogues in model reaction of decomposition of cumene hydroperoxide.

References:

- [1] J. Poon, V. P. Singh, and L. Engman, *J. Org. Chem.*, 2013, 78, 6008–6015
- [2] J. Poon, J. Yan, V. P. Singh, P. J. Gates, and L. Engman *J. Org. Chem.*, 2016, 81, 12540-12544
- [3] S. Kumar, H. Johansson, L. Engman, L. Valgimigli, R. Amorati, M. G. Fumo and G. F. Pedulli, *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 2583–2595

Синтез пространственно затруднённых нитроксильных радикалов ряда пиперидина и пирролидина с использованием реакции внутримолекулярного 1,3-диполярного циклоприсоединения

Ю.В. Хорошунова,^{1,2} Д.А. Морозов,^{1,2} И.А. Кирилук^{1,2}

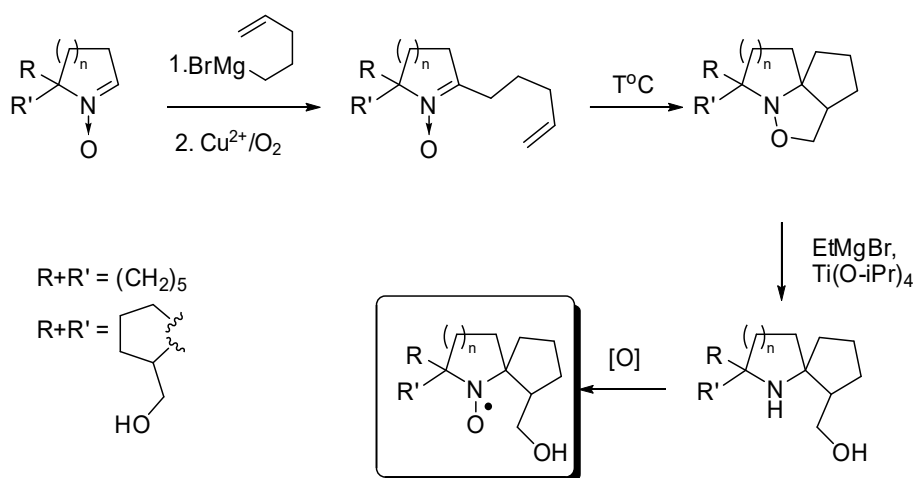
¹НГУ, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9.

E-mail: yulianna-1996@mail.ru

Недавние исследования показали, что циклические нитроксильные радикалы, имеющие четыре объёмных алкильных заместителя или пару объёмных спироциклических фрагмента в окружении нитроксильной группы N-O•, отличаются высокой устойчивостью к восстановлению в живых системах по сравнению с их тетраметильными аналогами.[1] Использование таких пространственно затруднённых радикалов в качестве спиновых меток и зондов открывает новые возможности в структурной биологии и биофизике, а их антиоксидантные свойства делают перспективными разработки терапевтических препаратов на их основе.[2]

Нами предложен оригинальный способ построения объёмных спироциклических фрагментов с помощью внутримолекулярной реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения в алкенилнитронах. Последние легко могут быть получены, например, через присоединение алкенилмагнийбромидов к доступным альдонитронам. Этот метод был нами успешно использован для получения пространственно затруднённых нитроксильных радикалов пирролидинового и имидазолинового рядов.[3] В данной работе эта схема впервые реализована для получения нитроксильного радикала ряда пиперидина.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 17-03-01132

Литература:

[1] A.P. Jagtap, et al. Free Radical Res. 2015, 49, 78-85.

[2] K. Sasaki et al. Chem.Pharm. Bull., 2016, 64, 1509-1513; T.B. Kajer, et al. Free Rad. Biol. Med. 2014, 70, 96-105.

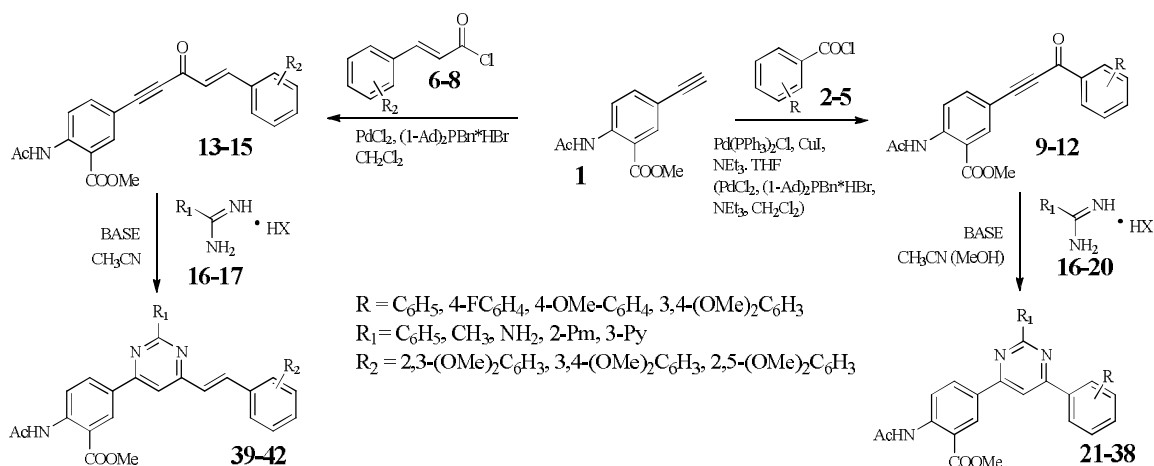
[3] D.A. Morozov, et al, JOC, 2012, 77, 10688-10698; M. V. Edeleva, et al. J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 2014, 52, 929-943.

Синтез пиримидинов, содержащих антранильный заместитель, посредством реакции кросс-сочетания

К.П. Черемных, В.А. Савельев, Э.Э. Шульц

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, 630090, РФ,
Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 9
E-mail: cherem@nioch.nsc.ru

Пиримидиновый структурный фрагмент присутствует в различных природных соединениях, а также в фармакологически важных молекулах и функциональных материалах [1, 2]. В настоящей работе нами предложен подход к синтезу пиримидинов, содержащих в структуре остаток антраниловой кислоты. Соединения с антранилатным остовом представляют интерес в качестве лигандов фарнезоидных X рецепторов, и перспективны для создания противовоспалительных и противоопухолевых агентов [3]. Pd-Катализируемое кросс-сочетание 5-этилантранилата **1** с хлорангидами бензойных **2-5** и циннамовых кислот **6-8** приводило к образованию алкинилкетонов **9-12**, **13-15** (до 80 %), которые по реакции с амидами **16-20** в присутствии основания превращались в 5-(пиримидил)-метилантранилаты **21-38**, **39-42**.



Показана возможность получения целевых соединений **21-38** «one-pot» методом, без выделения кетонов **9-12**. Использование каталитической системы PdCl₂ – (1-Ad)₂PBn·HBr и проведение реакции в хлористом метиле позволило увеличить выходы целевых продуктов реакции. При введении в реакцию амидинов, содержащих гетероциклические фрагменты, синтезированы замещенные бис-гетероциклические системы: 2,2'-бипиримидины и 2-(пиридин-3-ил)пиримидины.

Литература:

- [1] I. M. Lagoja Chem Biodivers. **2005**, 2, 1-50.
- [2] J. Blum, Oncologist **2001**, 6, 56 –64.
- [3] D. Merk, C. Lamers, J. Weber, D. Flesch, M. Gabler, E. Proschak, M. Schubert-Zsilavecz, Bioorg. Med. Chem., **2015**, 23, 499-514.

Получение самозаживляющихся полимеров методом контролируемой радикальной полимеризации

С. Черкасов,^{1,2} М. Еделева²

¹НГУ, 630090, Россия, Новосибирск, Улица Пирогова, 2

²НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 9

E-mail: cherkasov-s_95@mail.ru

Самозаживляющиеся полимеры – новый класс материалов, способных восстанавливать свою структуру и свойства после механических или иных повреждений. На молекулярном уровне самозаживление в полимерах реализуется посредством введения функциональных групп, способных к обратимым взаимодействиям. К таким взаимодействиям относятся: ковалентные, водородные, донорно-акцепторные (координационные) и стэкинг [1]. Как правило, в работах по синтезу данного рода соединений использован только один механизм самозаживления, интерес же представляет комбинация нескольких механизмов, реализованных в одном блок-сополимере. Метод радикальной контролируемой полимеризации (РКП) наиболее актуален для получения подобных соединений. В данной работе представлен синтез первого блока будущего сополимера, в котором реализован координационный механизм самозаживления.

Таким образом, целью данной работы являлось получение полимера, обладающего свойствами самозаживления, методом РКП. В качестве инициатора использован алкоксиамин SG₁-терпиридил (4-этилтерпиридил-(N-третбутил-N-(1-диэтилфосфон-2,2-диметилпропил)) нитроксид), в качестве мономера выбран стирол. Магний выбран в качестве координирующего металла, для проверки свойств самозаживления использован фторид тетрабутиламмония.

На данном этапе работы методом ЯМР-спектроскопии показано образование магниевого комплекса алкоксиамина SG₁-терпиридил, стехиометрия определена методом построения диаграммы Джоба. Методом ЭПР-спектроскопии получена константа гомолиза исследуемого алкоксиамина, на ее основе рассчитана энергия активации. Построена диаграмма Фишера, отражающая оптимальные условия полимеризации. Методом РКП получен полистирол, образование комплекса магния с ним показана с помощью гель-проникающей хроматографии. С другой стороны, магниевый комплекс полистирола получен с использованием комплекса магния с алкоксиамином SG₁-терпиридил в качестве инициатора полимеризации.

Литература:

[1] Y. Yang, M. Urban, Chemical Society Reviews. **2013**, 42, 17, 7446-7467.

3-Амино-4-арилпиридин-2(1H)-оны. Синтез и свойства

А.Л. Шацаускас,^{1,2} Э.Р. Сайбулина,² А.А. Абрамов,² Т.Ю. Железнова,^{1,2}

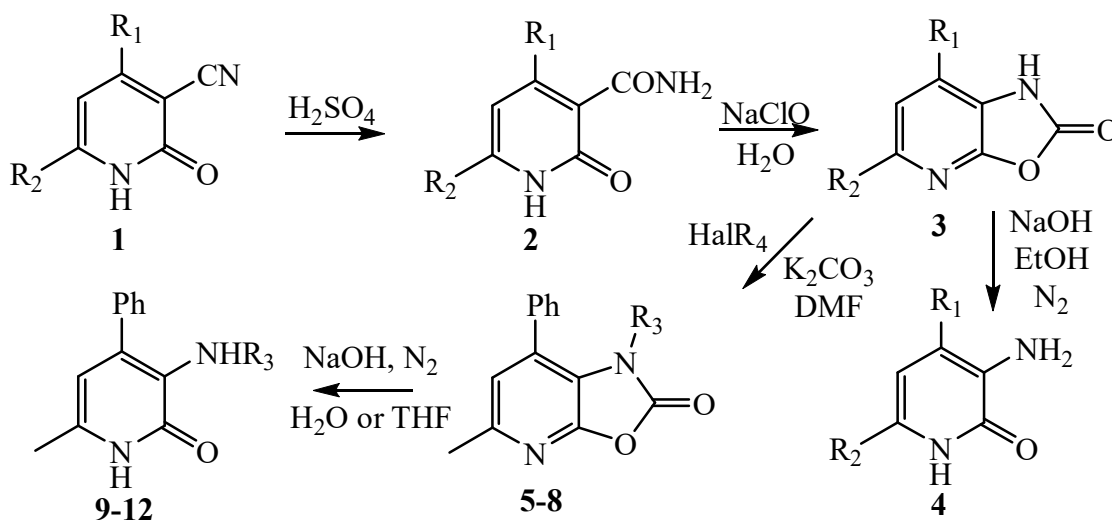
Т.Р. Каюмова,¹ П.В. Стищенко,¹ А.С. Фисюк^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Омский государственный технический университет», 644050, Россия, Омск,
пр. Мира, 11

²ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского», 644077,
Россия, Омск, пр. Мира, 55а

E-mail: a.l.shatsauskas@chemomsu.ru

3-Амино-4-арил(гетарил)пиридин-2(1H)-оны представляют интерес в качестве люминофоров [1] и биологически активных соединений [2]. Нами разработан способ их получения, основанный на превращениях 4-арил(гетаарил)-3-цианопиридин-2(1H)-онов **1**. Реакцией нитрилов **1** с H₂SO₄ были получены амиды **2**, которые в условиях реакции Гофмана превращались в 7-арил(гетарил)оксазоло[5,4-b]пиридин-2(1H)-оны **3**. Гидролиз оксазолопиридинов **3** привел к 3-амино-4-арил(гетарил)пиридин-2(1H)-онам **4**. Алкилирование соединения **3** (R₁ = Ph, R₂ = CH₃) с последующим гидролизом полученных продуктов **5-8** привело к N-замещенным 3-амино-4-арил(гетарил)пиридин-2(1H)-онам **9-12**.



1-4 R₁=Ph, C₆H₄-4-N(CH₃)₂, 4-Py; R₂= Me, Ph, 2-Py; **5, 9**: R₃=CH₂CH₂OH;
6, 10: R₃= CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃; **7, 11** R₃= CH₂(CH₂OCH₂)₂CH₂OCH₃;
8: R₃=CH₂CO₂CH₃; **12**: R₃=CH₂CO₂H.

Изучены спектры абсорбции и люминесценции соединений **4, 9-12**. Методом FRAP установлена их антиоксидантная активность относительно аскорбиновой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 4.1657.2017/4.6)

Литература:

- [1] A. Abreu, B. Hermenegildo, P. Ferreira, M. Queiroz and E. Castanheira. RSC Advances. **2016**, 76, 72141-72148
[2] Kulakov, I. V.; Matsukevich, M. V.; Shulgau, Z. T.; Sergazy, Sh.; Seilkhanov, T. M.; Puzari, A.; Fisyuk, A. S. Chem. Heterocycl. Compd. **2015**, 51, 991-996

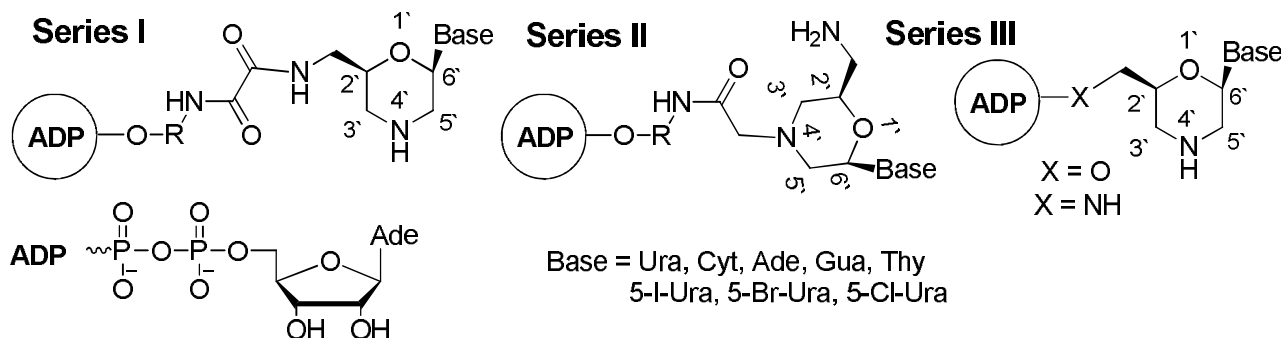
Дизайн, синтез и SAR анализ ингибиторов ПАРП 1/2 на основе конъюгатов АДФ и морфолиновых нуклеозидов

Ю. Шерстюк, А. Захаренко и Т. Абрамова

Институт Химической Биологии и Фундаментальной Медицины СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8

E-mail: tarasenko@niboch.nsc.ru

В настоящей работе предложен новый класс соединений в качестве ингибиторов ПАРП 1/2, основанный на производных АДФ, модифицированных по β -фосфату. В результате исследования создана библиотека из 44 новых конъюгатов АДФ, имитирующих основной субстрат ПАРП 1/2 НАД⁺. Библиотека включает в себя три серии миметиков НАД⁺, отличающиеся типом присоединения к АДФ и типом морфолинового нуклеозида.



В рамках работы по созданию конъюгатов АДФ оптимизирован метод образования пирофосфатной связи в нуклеозидных производных [1]. Усовершенствован протокол получения 2'-гидроксиметилморфолиновых и 2'-аминометилморфолиновых нуклеозидов из соответствующих рибонуклеозидов. Впервые получены 5-галогенопиримидиновые морфолиновые нуклеозиды из соответствующих рибонуклеозидов [2]. Соединения серий I, II и III протестированы в ферментативной системе ПАРП 1/2 в качестве ингибиторов автополи(АДФ-рибозил)ирования. На основании результатов анализа выявлена зависимость остаточной активности ПАРП 1/2 от длины линкерной группы (I, II), природы гетероциклического основания, типе и месте связывания модифицированного нуклеозида с β -фосфатом АДФ [3].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-04-00352.

Литература:

- [1] Sherstyuk Y.V., Zakharenko A.L., Kutuzov M.M., Chalova P.V., Sukhanova M.V., Lavrik O.I., Silnikov V.N., Abramova T.V., Mol. Dev., **2017**, 21, 101-113.
- [2] I. P. Vohtancev, Y. V. Sherstyuk, V. N. Silnikov, T. V. Abramova, Org. Prep. Proc. Int., **2018**, in press.
- [3] Шерстюк Ю.В., Захаренко А.Л., Кутузов М.М., Суханова М.В., Лаврик О.И., Сильников В.Н., Абрамова Т.В., Биоорг. Химия, **2017**, 43, 88-96.

Синтез новых производных берберина, модифицированных по 12 положению

Е. Широкова,^{1,2} О. Лузина,² И. Нечепуренко² и Н. Салахутдинов^{1,2}

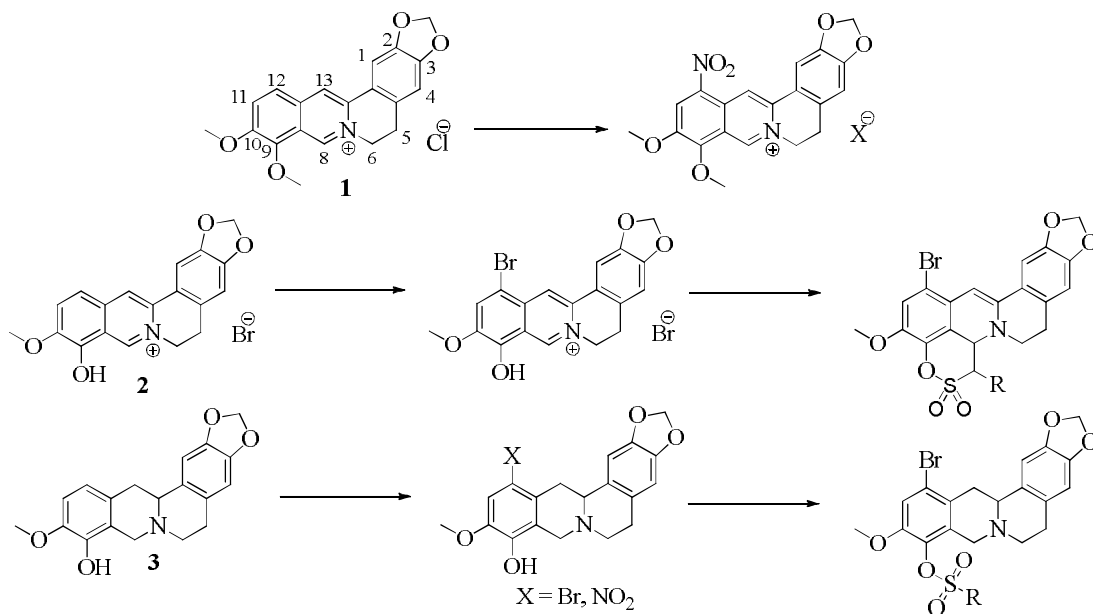
¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д.2

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.9

E-mail: liza-shirokova95@mail.ru

Производные берберина **1** активно изучаются как соединения, обладающие различными типами активности. Ранее было показано, что введение заместителей в 12 положение способствует увеличению противораковой, антидиабетической, а также гиполипидемической активности.

Нами были разработаны методы бромирования и нитрования берберина и его метаболитов (берберрубина **2**, тетрагидроберберина и тетрагидроберберрубина **3**), позволяющие получить новые 12-замещённые производные. Показано, что взаимодействие с сульфохлоридами бромтетрагидроберберрубина приводит к образованию сульфонов классического строения, тогда как в реакции с бромберберрубином образуются циклические продукты.



Работа поддержана интеграционным проектом СО РАН № 0302-2015-0002.

Синтез производных азолов с конформационно жесткими линкерами

А.Э. Шмидт, А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, проспект Ленина, 30

E - mail: schmidt_andrey_1991@mail.ru

Гибкие лиганды на основе полиазиолилалканов уже применяются в синтезе МОК [1-2], однако способы синтеза азольных производных с конформационно жесткими линкерами еще недостаточно разработаны.

Нами была проведена попытка получения данных типов лигандов согласно схеме 1:

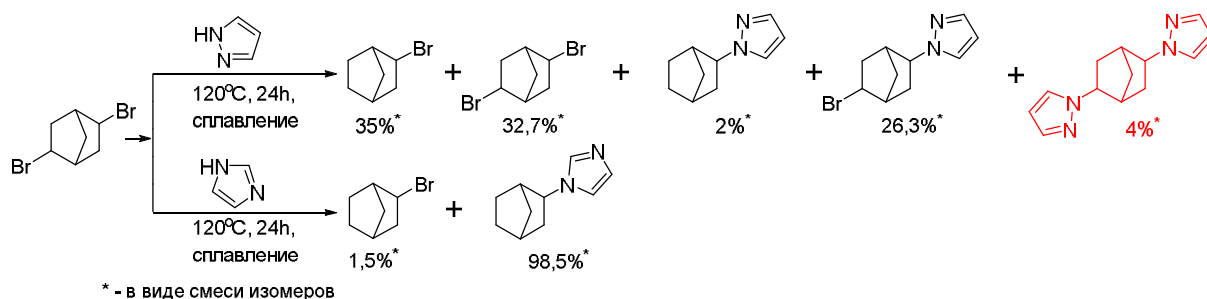


Схема 1

Также был синтезирован и выделен промежуточный продукт для дальнейшей реакции окислительной димеризации (Схема 2):

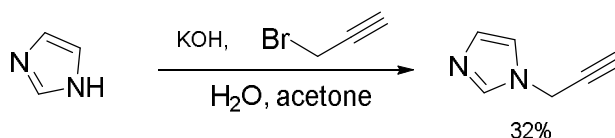


Схема 2

Таким образом, были получены продукты реакции дибромнорборнана с пиразолом и имидазолом, а также прекурсор лиганда с ацетиленовым линкером, однако во всех случаях требуется оптимизация методик.

Литература:

- [1]. M. Barsukova, T. Goncharova, D. Samsonenko, D. Dybtsev, A. Potapov, Crystals. 2016, vol. 132, No. 6.
- [2]. E.Y. Semitut, V.Y. Komarov, E.Y. Filatov, A.S. Kuznetsova, A.I. Khlebnikov, A.S. Potapov, Inorganic Chemistry Communications. 2016, vol. 64, P. 23-26.

Multifunctional Antioxidants: New S-, Se- and Te-substituted Analogues of Tocopherol

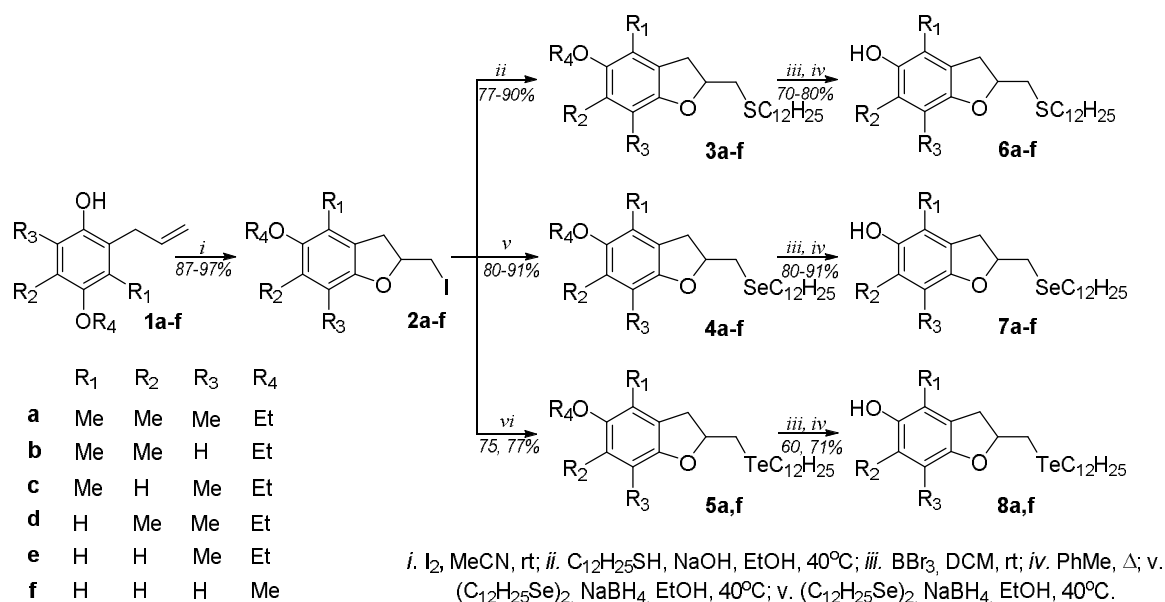
S. Yagunov,¹ S. Kholshin,¹ M. Skachkov,¹ N. Kandalinsteva^{1,2} and A. Prosenko^{1,2}

¹Novosibirsk State Pedagogical University
630126, Russia, Novosibirsk, Viluiskaya str, 28

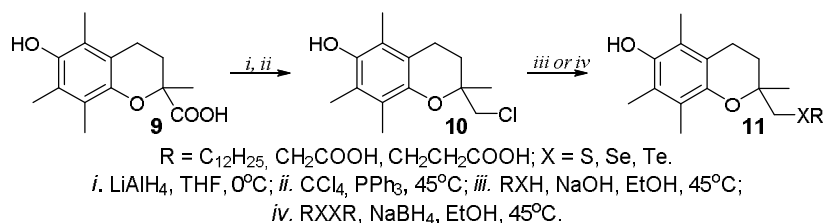
²Novosibirsk Institute of Antioxidants
630091, Russia, Novosibirsk, Krasnyi prospekt str, 54a

E-mail: syagunov@yandex.ru

The derivatives of 2,3-dihydrobenzofuran-5-ol containing sulfur, selenium or tellurium atoms (**6-8**) were prepared based on 2-allyl-4-alkoxyphenols through iodocyclization, introduction of chalcogen function and BBr₃-cleavage ether [1-3].



Chroman-6-ol derivatives **11** synthesized from Trolox (**9**) via chloromethyl chroman-6-ol **10**.



Antioxidant capacity (rate constant of HAT reaction and stoichiometric number) of novel tocopherol analogues were studied in AIBN-initiated autooxidation of styrene at 50°C. The O-H bond dissociation energies of 18 benzofuran-5-ols and 5 chroman-6-ols have been determined from experimental data.

References

- [1] S. Yagunov et al., *Russ. Chem. Bull.*, 2013, 62, 1395-1400.
- [2] S. Yagunov et al., *Russ. Chem. Bull.*, 2017, 66, 1024-1029.
- [3] S. Yagunov et al., *Russ. Chem. Bull.*, 2018, *in press*.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

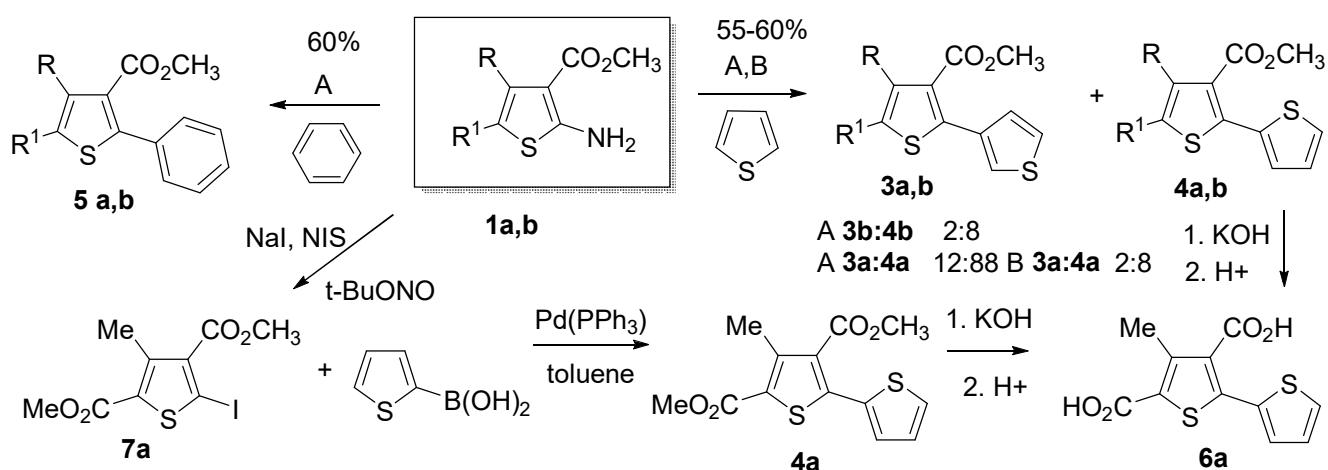
Эфиры 2-аминотиофен-3-карбоновых кислот в реакции Гомберга

Д.Р. Абайдулина,¹ А.С. Костюченко,^{1,2} А.С. Фисюк^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», 644077, Россия, Омск, пр. Мира, 55а

²Лаборатория новых органических материалов, ФГБОУ ВО «Омский государственный технический университет», 644050, Россия, Омск, ул. Химиков, 13

E-mail: d.r.abaydulina@gmail.com



a. R = Me, R₁ = CO₂Me b. R + R₁ = (CH₂)₄;

A: p-TsOH, t-BuONO, thiophene, CuCl; B NaNO₂/AcONa/H₂O/p-TsOH

Разработан метод получения производных [2,2'-битиофен]- (**4a,b**) и фенилтиофен-3-карбоновых кислот (**5a,b**) на основе эфиров 2-аминотиофен-3-карбоновых кислот **1a,b** доступных реакцией Гевальда [1]. Было показано, что диазониевые соли, полученные из соединений **1a,b** вступают в реакцию Гомберга в присутствии бензола с образованием соединений **5a,b**. В случае тиофена реакция приводит к смеси изомеров **3a,b** и **4a,b** в которой доминирующим продуктом (80-88%) являются соединения **4a,b**. Для синтеза индивидуального изомера **4a** также была использована реакция Сузуки. Продукт гидролиза эфира **4a** - 4-метил [2,2'-битиофен]-3,5-дикарбоновой кислоты **6a** - показал высокую противовоспалительную и гастропротекторную активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 4.1657.2017/4.6)

Литература:

[1] G.U. Chaturbhuj, K.G. Akamanchi. Tetrahedron Letters. 2011. P. 4950

Разработка методов синтеза 6-О- и 2-О-ацил арилгликозидов

Д. Аветян

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: ave.dave@mail.ru

Арилгликозиды являются распространённым компонентом лекарственных растений, и обладают в разной степени фармакологической активностью. Однако выделение их из растений малоэффективно – выгоднее получать такие соединения путём химического синтеза из доступных реагентов.

На данный момент известно множество подходов к синтезу арилгликозидов и их сложных эфиров со свободными гидроксилами глюкозы [1-2]. Гораздо меньше упоминаний о синтезе 6-О- и 2-О-ацил гликозидов, а существующие подходы обычно обладают низкой селективностью и низкими выходами конечных продуктов [3-4].

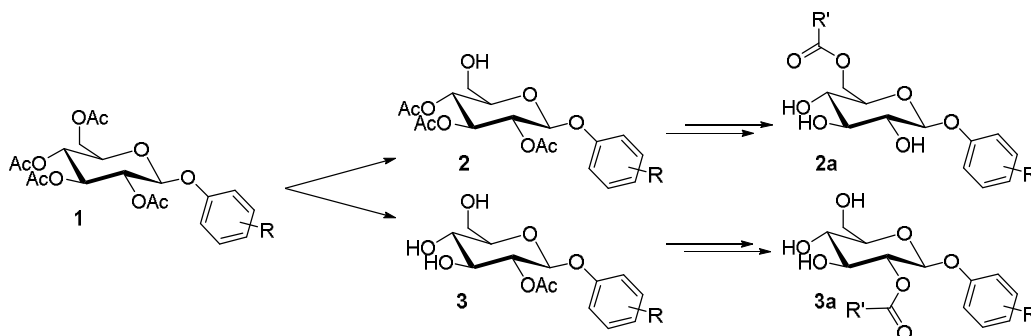


Рисунок 1. Схема синтеза 6-О- и 2-О-ацил арилгликозидов

Основной идеей для такого синтеза является селективное дезацетилирование положения 6-О полных ацетатов гликозидов **1** (рис. 1) с получением 6-ОН соединений **2**, а также селективное получение 2-ОАс гликозидов **3** с их последующей модификацией до **2a** и **3a** соответственно. Таким образом, цель данной работы – найти подходящие условия для такого синтеза, добиться высокой селективности процесса и, соответственно, выхода целевого продукта.

Литература

- [1] D. L. Avetyan, Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. **2016**, 2, 26-28
- [2] M. L. Belyanin, E. V. Stepanova, V. D. Ogorodnikov, Carbohydr. Res., **2012**, 66-72
- [3] N. K. Richtmyer, E. H. Yeakel, J Am Chem Soc, **1934**, 56(11), 2495-2497
- [4] S. Picard, P. Bouyssou, J. Chenault, Phytochemistry, **1992**, 31, 2909-2910

Мультикомпонентный синтез замещенных хромено[2,3-b]пиридинов

Ю.Е. Анисина¹, С.К. Крымов,² А.Н. Верещагин¹ и М.Н. Элинсон¹

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

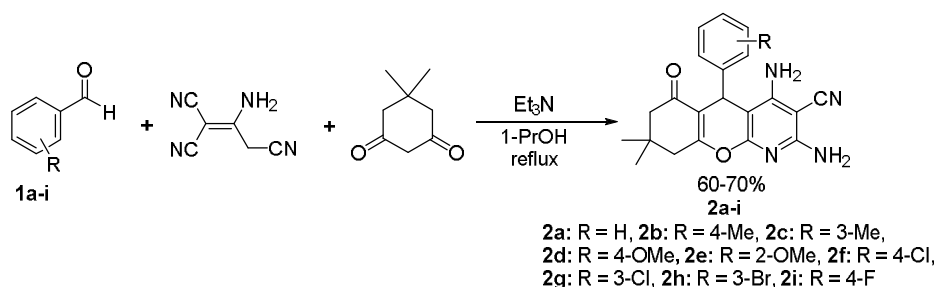
² Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., дом 9

E-mail: julia4912@mail.ru

Хромено[2,3-b]пиридины ингибируют митоген-активируемые протеинкиназы (МК-2), подавляют экспрессию TNF- α в U937-клетках [1], а также способны понижать уровень фосфорилированного кофилина в HCA2-клетках, что делает их потенциальными лекарствами в лечении синдрома Вернера [2]. 2-Амино-7,7-диметил-5-оксо-4-арил-5,6,7,8-тетрагидро-4H-хромено-3-карбонитрилы применяются в лечении нейродегенеративных расстройств человека [3].

Известен метод синтеза 2,4-диамино-8,8-диметил-6-оксо-5-арил-6,7,8,9-тетрагидро-5H-хромено[2,3-b]пиридин-3-карбонитрилов **2** из 4-арил-2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов и димедона кипячением в спирте с основным катализатором [4].

Нами установлено, что мультикомпонентная реакция бензальдегидов **1a-i**, 2-аминопроп-1-ен-1,1,3-карбонитрила и димедона в присутствии триэтиламина в н-пропаноле приводит к функционально замещенным 2,4-диамино-8,8-диметил-6-оксо-5-арил-6,7,8,9-тетрагидро-5H-хромено[2,3-b]пиридин-3-карбонитрилам **2a-i** с выходами 60-70%:



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

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МД-380.2017.3).

Литература:

- [1] D. R. Anderson, S. Hegde et al., *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, **2005**, 15, 1587-1590.
- [2] T. Davis, M. C. Bagley et al., *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, **2007**, 17, 6832-6835.
- [3] C. S. Konkoy, D. B. Fick et al., *Chemical Abstracts*, **2001**, 134, 29313a.
- [4] O. V. Ershov, E. A. Melekhin et al., *Russ. J. Org. Chem.*, **2006**, 42, 1395-1397.

Химическая модификация кверцетина и дигидрокверцетина серосодержащими агентами

Т.К. Багавиева,¹ А.Е. Просенко^{1,2}

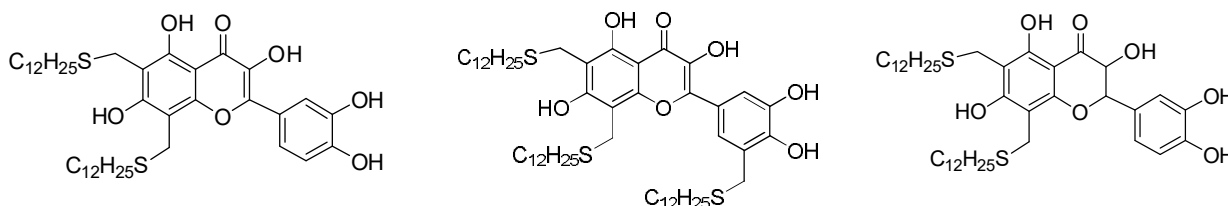
¹ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный педагогический университет»,
630126, Россия, Новосибирск, ул. Вилюйская, 28

²Новосибирский институт химии антиоксидантов,
630126, Россия, Новосибирск, ул. Вилюйская, 28

E-mail: bagavieva.tanya@mail.ru

Известно, что многие природные соединения относятся к классу многоатомных фенолов. К таковым относятся кверцетин и дигидрокверцетин, обладающие антиоксидантными свойствами. Так же, как и одноатомные фенолы, они обладают антирадикальной активностью, поэтому было бы интересно провести модификацию структуры природных соединений путем введения алкилтиометильной группы, отвечающей не только за противопероксидную активность, но и придающей дополнительно внутримолекулярный синергизм. В результате возможно получение более эффективных полифункциональных антиоксидантов.

На кафедре химии НГПУ был разработан способ получения алкилтиометилирующего реагента – (N,N-диэтиламинометил)додецилсульфида, который получали конденсацией додекантиола, параформа и диэтиламина практически с количественным выходом. Его взаимодействие с фенолами в присутствии уксусной кислоты приводило к получению целевых соединений в одну стадию. Данный способ был использован в синтезе алкилтиометилпроизводных кверцетина и дигидрокверцетина.



Проведенное тестирование антиоксидантной активности показало, что введение алкилтиометильных групп в молекулы природных фенольных антиоксидантов приводит к резкому увеличению антиоксидантной активности. Синтезированные соединения превосходят не только известные монофункциональные антиоксиданты, но и (в низкой концентрации) свои серосодержащие фенольные аналоги.

Литература:

[1] И.М. Бугасв, А.Е. Просенко, Изв.АН., Сер. хим., 2010, 4, 843-844

Митохондриально направленные разобщители окислительного фосфорилирования на основе гетероаналогов транс-ресвератрола

О.И. Балакирева, А.В. Семенов, И.В. Тарасова, Е.В. Семенова

ФГБОУ ВО "МГУ им. Н. П. Огарёва", 430005, Россия, г. Саранск, ул. Большевикская, д. 68

E-mail: olja.balakireva@mail.ru

Известно, что в раковых клетках потенцирован процесс окислительного фосфорилирования, увеличена активность электрон-транспортной цепи (ЭТЦ) и, как следствие, повышен уровень выработки активных форм кислорода (АФК), что провоцирует хронический окислительный стресс [1]. Кроме того, утечка электронов из ЭТЦ приводит к увеличению трансмембранного потенциала в митохондриях раковых клеток, который примерно на 60 мВ больше, чем у незлокачественных. В литературе имеются примеры использования пиридиновых производных в качестве митохондриально направленных транспортеров [2]. Также имеются сведения, что природные полифенолы в определенных условиях могут выступать в качестве разобщителей окислительного фосфорилирования [3].

Мы обратились к разработке потенциальных противоопухолевых препаратов, способных направленно накапливаться в митохондриях и нарушать процесс окислительного фосфорилирования. Для решения поставленной задачи в качестве объекта модификации были использованы синтезированные ранее [4] гидроксилзамещенные производные транс-стильбазола – аналоги природного полифенола – ресвератрола. На их основе были получены липофильные катионные пиридиновые соли, для которых наряду с целевыми эффектами были продемонстрированы флуоресцентные свойства, что позволяет визуализировать доставку соединений в митохондрии без добавления флуорофорных групп.

Литература:

- [1] D. Gius, D. R. Spitz, *Antioxid. Redox Signaling*. 2006, 8, 1249-1252.
- [2] Z.M. Szulc, J. Bielawski, H. Gracz, M. Gustilo, N. Mayroo, Y.A. Hannun, L.M. Obeid and A. Bielawska, *Bioorg. Med. Chem.* 2006, 14, 7083–7104.
- [3] J. Zheng and V.D. Ramirez, *British Journal of Pharmacology*. 2000, 130, 1115–1123.
- [4] O.I. Balakireva, A.V. Semenov, I.V. Tarasova, A.A. Burtasov, *Book of Abstracts. The 10th international conference for young chemists "Mendeleev-2017"*. 2017, 351.

Синтез хиральных производных пиридина на основе α -аминооксимов терпенового ряда

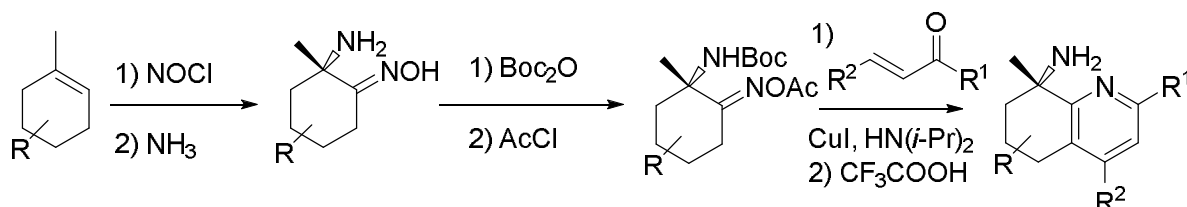
А. Баранов, А. Агафонцев

НИОХ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

E-mail: andreibari@mail.ru

Огромное количество окружающих нас соединений обладает оптической активностью, к ним относятся аминокислоты, сахара, и многие высокоэффективные лекарственные препараты. В связи с этим имеется необходимость в создании методов синтеза таких веществ в оптически чистом виде или с как можно большим энантиомерным избытком нужного энантиомера. Одним из способов позволяющим решить данную проблему является использование стереоселективных катализаторов или хиральных вспомогательных реагентов,¹ которые в свою очередь тоже приходится получать из доступных исходных соединений в оптически чистом виде. Наиболее разумный способ решения данной задачи – это использование природных оптически активных соединений в качестве первичного источника хиральности. Терпены являются тем классом природных соединений, который полностью удовлетворяет указанным выше критериям. В данной работе рассматривается возможность получения на основе монотерпенов оптически активных производных пиридина, способных выступать в качестве лигандов к различным ионам переходных металлов.

Кроме всего сказанного выше, благодаря наличию сопряженных систем в полученных соединениях, они сами и комплексы на их основе могут проявлять флуоресцентные свойства, что также представляет большой интерес. В результате работы был получен ряд производных пиридина, на основе монотерпенов.



Литература:

[1] Nogradi M., Stereoselective Synthesis: A Practical Approach, 1994.

Производные 5-ацетилимидазола в реакции альдольно-критоновой конденсации

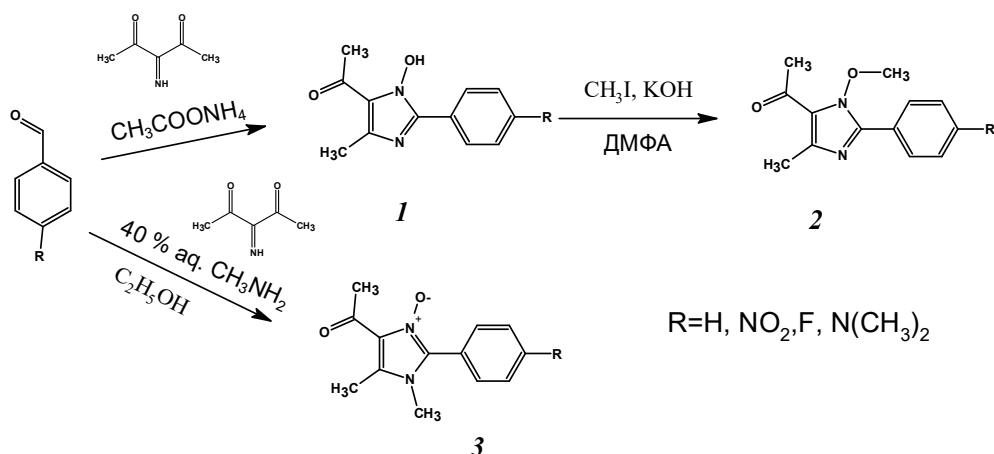
Е.И. Басанова, П.А. Никитина, Т.Ю. Колдаева, и В.П. Перевалов

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

E-mail: polinandrevna@yandex.ru

Производные имидазолов проявляют различные виды биологической активности. В ходе работы были синтезированы производные 5-ацетилимидазола **1-3** (Схема 1).

Схема 1.

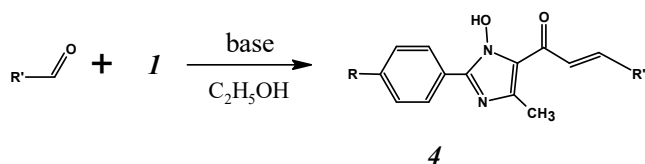


Реакция гидроксимидазолов **1** с ароматическими альдегидами в присутствии оснований приводит к образованию гетероциклических аналогов халкона **4**, в то время как производные **2** и **3** в данную реакцию не вступают (Схема 2).

Таблица 1.

N	R	R'
4a	H	
4b	NO ₂	
4c	H	

Схема 2.



Производное **4a** (Таблица 1.) проявило биологическую активность против вируса осповакцины (SI=24.74). Испытания проводили в ФБУН ГНЦ ВБ "Вектор" (г. Новосибирск).

Акрилоильные производные спироциклических тиоацеталей 4-пиперидона для полимеров с высоким показателем преломления

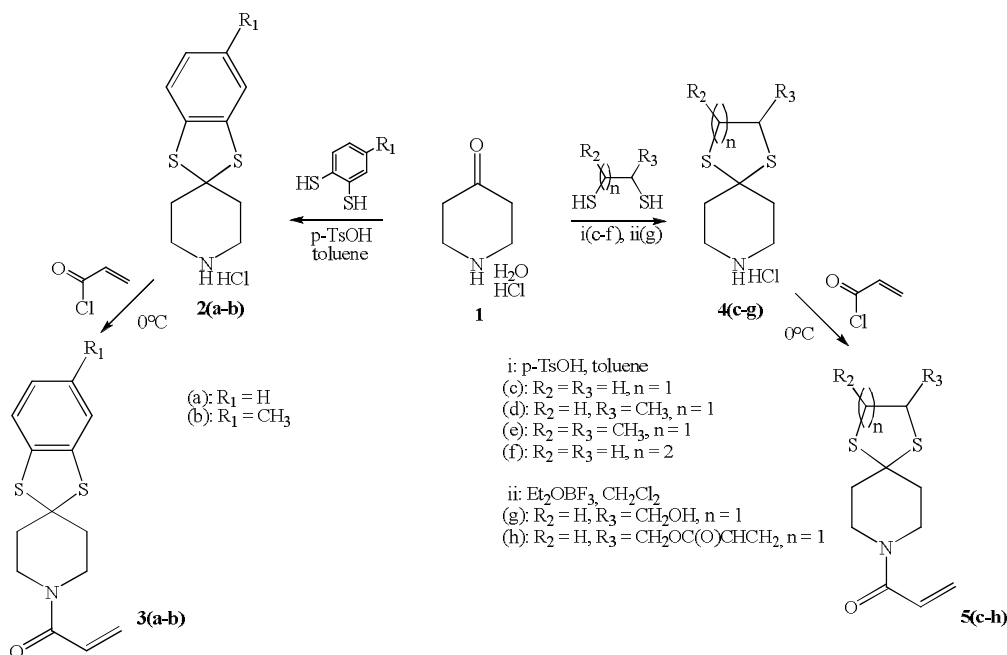
В.С. Басистый,^{1,2} А.Д. Бухтоярова,¹ В.Н. Бережная,¹ Е.В. Васильев,¹ В.В. Шелковников¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского Отделения Российской Академии Наук, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

²Новосибирский Государственный Университет, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

E-mail: basisty@nioch.nsc.ru

Синтез серосодержащих полимеров, обладающих высоким показателем преломления, является актуальной задачей на сегодняшний день^[1]. Такие полимеры находят широкое применение в оптике. Для получения полимеров были синтезированы мономеры на основе спироциклических тиоацеталей 4-пиперидона. Синтез проводили в две стадии: первая – взаимодействие 4-пиперидона с соответствующим димеркаптопроизводным, вторая – реакция полученного спироциклического тиоацетала с акрилоилом хлористым при пониженной температуре.



В результате были получены мономеры с высокими показателями преломления до 1.69. Пленки соответствующих полимеров получали при действии УФ света на мономер нанесенный на стеклянную подложку. Пленки являются прозрачными в видимом диапазоне и обладают высокими показателями преломления 1.59-1.64.

Литература:

[1] T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, **2015**, 48, 1915–1929

Катализ перегруппировки Бекмана гидроксокомплексами родия (III)

С.Н. Бердюгин,¹ Д.Б. Васильченко^{1,2}

¹ИИХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3

²НГУ, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

E-mail: berdyugin@niic.nsc.ru

В предыдущих работах $\text{Rh}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ использовали для катализа перегруппировки Бекмана в достаточно мягких условиях с высоким выходом амида [1]. Однако при приготовлении катализатора по предложенной методике образуются полиядерные комплексы родия, поэтому нельзя достоверно определить, какая из форм родия наиболее активна в катализе.

Целью данной работы было установление зависимости каталитической активности от содержания полиядерных форм. Катализатор готовили путем выдерживания 0,005M $\text{K}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2M NaOH (0 – 30 мин; 20°C, 1- 24 ч, 20°C; 2 – 60 мин, 60°C) и наносили на Al_2O_3 в виде нерастворимых солей щелочноземельных металлов, либо в виде гидроксида родия. Полученные результаты представлены в Таблице. При прочих равных условиях, катализаторы, содержащие полиядерные комплексы, обладают более высокой активностью и селективностью, а увеличение радиуса противоиона приводит к резкому ухудшению каталитических свойств.

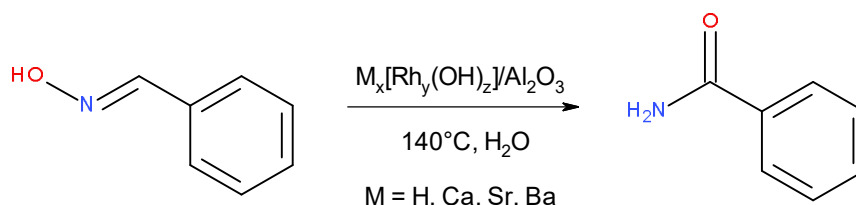


Таблица. Результаты перегруппировки Бекмана на различных катализаторах. Носитель Al_2O_3 , 2 мас.% Rh, 16 ч (* – 8 ч), 140°C. В скобках указаны условия обработки $\text{K}_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Катализатор	Конверсия	Селективность			
		Амид	Кислота	Альдегид	Нитрил
$\text{Ca}_x[\text{Rh}_y(\text{OH})_z]$ (1)	99,8%	81,1%	13,2%	0,8%	4,9%
$\text{Ca}_x[\text{Rh}_y(\text{OH})_z]$ (1)*	94,0%	86,7%	10,2%	0,9%	2,2%
$\text{Ca}_x[\text{Rh}_y(\text{OH})_z]$ (2)	98,5%	82,2%	10,2%	3,0%	4,6%
$\text{Rh}_y(\text{OH})_z$ (2)*	96,3%	88,9%	5,7%	0,3%	5,1%
$\text{Rh}(\text{OH})_3$ (0)*	55,0%	62,9%	3,1%	15,1%	18,9%
$\text{Sr}_x[\text{Rh}_y(\text{OH})_z]$ (2)	87,3%	71,0%	7,2%	9,7%	12,1%
$\text{Rh}_y(\text{OH})_z$ (1)*	100,0%	82,4%	3,9%	5,9%	7,8%
$\text{Ca}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ (0)	100,0%	75,9%	10,3%	6,9%	6,9%
$\text{Ba}_3[\text{Rh}(\text{OH})_6]_2$ (0)	78,0%	47,5%	8,1%	20,2%	24,2%

Литература:

[1] Fujiwara H., Ogasawara Y., Kotani M., Yamaguchi K., Mizuno N. Chem. - An Asian J. **2008**, 3, № 8–9, 1715–1721.

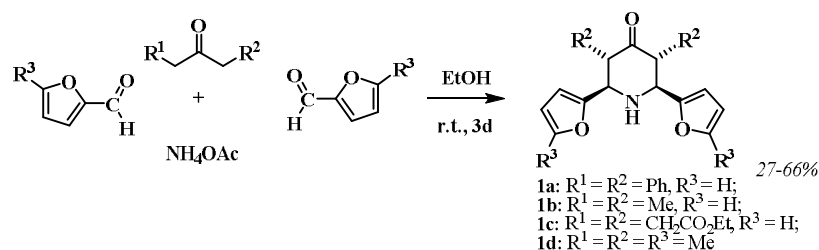
[4+2]-Циклоприсоединение малеинового ангидрида с 2,6-дифурфурилпиперидин-4-оном

К.К. Борисова, Е.А. Квятковская и Я.И. Савочкина

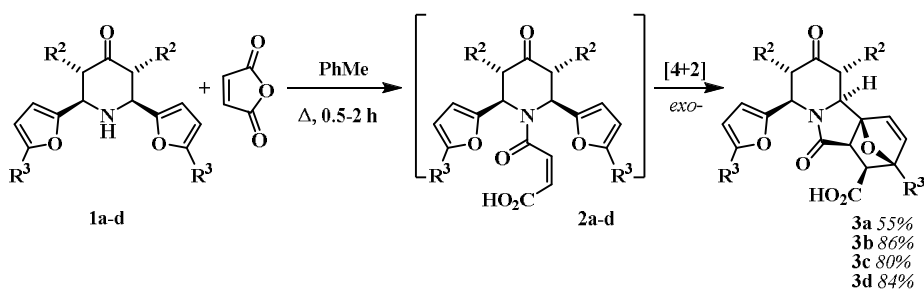
Кафедра органической химии, Российский Университет Дружбы Народов,
117198, Россия, Москва, Миклухо-Маклая, 6

E-mail: borisova_ks67@mail.ru

Настоящее сообщение является продолжением наших исследований в области химии 2,6-дифурфурилпиперидин-4-онов [1,2].



В работе продемонстрирован новый простой синтез изоиндолов 8,10а-эпоксипиперидо[2,1-a] из 2,6-дифурфурилзамещенных пиперидин-4-онов и малеинового ангидрида с помощью внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера. Было показано, что одностадийный синтез названных соединений может быть выполнен в мягких условиях и с высокой стереоселективностью.



При кипячении в толуоле промежуточные ацетильные производные **2a-d** подвергаются спонтанной внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера с фураном. Таким образом, [4 + 2]-циклоприсоединение протекает между фурановым кольцом и двойной связью N-ацетильного фрагмента и дает соответствующие аддукты **3a-d**. При этом во всех случаях циклоприсоединение протекает стереоселективным образом, когда преобладает экзо-присоединение фуранового ядра к диенофилу и приводит к единому диастереомеру гексагидро-2Н-8,10а-эпоксипиперидо [2,1-a] изоиндолу **3a-d**.

Литература:

- [1] F. I. Zubkov, E. V. Nikitina, A. V. Varlamov, Russ. Chem.Rev. (Engl. Transl.) **2005**, 74, 639.
- [2] (a) V. P. Zaytsev, E.V. Nikitina, R.S. Borisov, I.K. Airiyan, K.F. Turchin, A.V. Varlamov, Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.) **2008**, 44, 886. (b) Varlamov, A. V.; E.V. Boltukhina, F.I. Zubkov, E.V. Nikitina, K.F. Turchin, J. Heterocycl. Chem. **2006**, 43, 1479. (c) V.V. Kouznetsov, U.M. Cruz, F.I. Zubkov, E.V. Nikitina, Synthesis **2007**, 375.

Эффективный синтез сопряженных диенов с активирующей сульфидной группой из простых исходных соединений

Е.В. Борковская, В.П. Анаников

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук (ИОХ РАН), 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

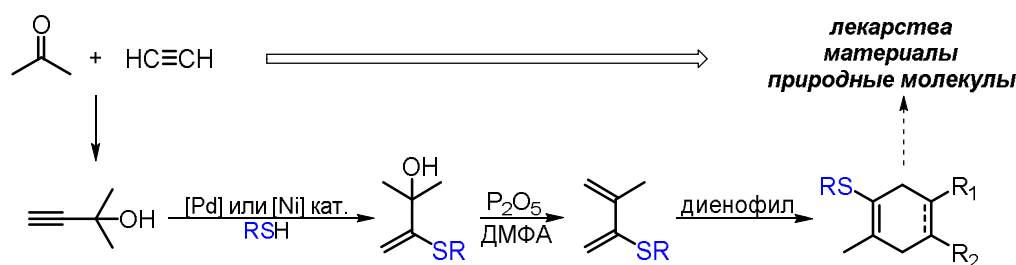
E-mail: jbev@ioc.ac.ru

Винилсульфиды являются важными промежуточными синтетическими блоками для построения более сложных молекул важного практического значения [1]. Одним из наиболее перспективных методов получения винилсульфидов является гидротиирование, благодаря своей атом-экономичности и отсутствию побочных продуктов. Использование алкина, содержащего $-C(CH_3)_2OH$ группу открывает возможность для дальнейшей дегидратации и получения еще одного универсального синтетического блока – 1,3-диена.

В данной работе мы предлагаем простой атом-экономичный и недорогой способ синтеза винилсульфидов и сопряженных диенов с электронно-донорной сульфидной группой (Схема 1). В качестве катализаторов для гидротиирования алкина использовались комплексы никеля и палладия, дегидратирующим агентом стал оксид фосфора (V) в ДМФА. Показана возможность проведения дегидратации и реакции Дильс-Альдера в одну реакцию стадию без промежуточного выделения. Кроме того, путем окисления винилсульфидов до сульфонов и сульфоксидов и последующей дегидратации получены диены с электроноакцепторными заместителями.

Следует отметить, что важной особенностью предложенной схемы является получение сложных соединений из легкодоступных веществ: ацетона, ацетилен и тиофенола. Такой подход был нами успешно опробован ранее в реакции фотокаталитического гидротиирования против правила Марковникова [2].

Схема 1



Литература:

- [1] Degtyareva E.S., Burykina J.V., Fakhruddinov A.N., Gordeev E.G., Khrustalev V.N., Ananikov V.P., ACS Catal., 2015, 5, 7208 – 7213.
[2] Zalesskiy S.S., Shlapakov N.S., Ananikov V. P., Chem. Sci., 2016, 7, 6740-6745.

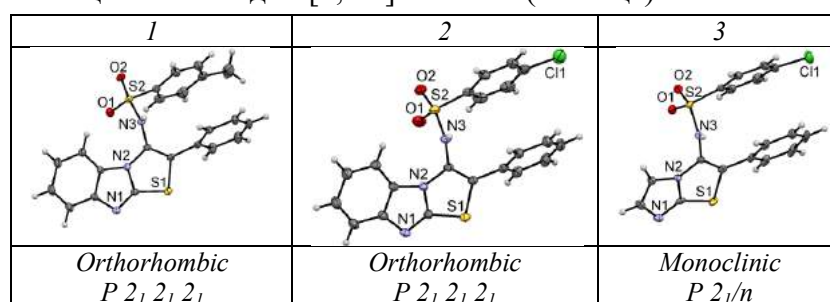
Сульфоаминозамещенные имидазо[2,1-b]тиазоловые лиганды

Т.Н. Бородина, В.И. Смирнов, В.Ю. Серых, И.Б. Розенцвейг

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664043, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, д. 1

E-mail: borodina@iriioch.irk.ru

Развитие химии координационных соединений объясняется их востребованностью как для фундаментальных исследований, так и для прикладных. Применение новых лигандов позволяет получать соединения металлов в различных состояниях окисления и необычном координационном окружении и как следствие, такие соединения обладают уникальными свойствами, определяющими их применение в различных областях. Целью настоящего сообщения является изучение молекулярной структуры новых перспективных лигандов - сульфоаминозамещенных имидазо[2,1-b]тиазолов (таблица).



Согласно данным РСА соединения 1, 2, 3 изоструктурны. Атом серы S2 во всех структурах принимает конформацию искаженного тетраэдра, валентные углы в пределах экспериментальных погрешностей близки: 1 – [O1S2O2 120.4(1)°, C12S2O2 109.5(1)°, N3S2O2 105.1(1)°]; 2 – [O1S2O2 121.4(2)°, C12S2O2 107.8(2)°, N3S2O2 105.5(2)°]; 3 – [O1S2O2 120.7(1)°, C12S2O2 109.5(1)°, N3S2O2 107.5(1)°] и соответствующим значениям, характерным для соединений с сульфоаминогруппой. Имидазо[2,1-b]тиазольный фрагмент имеет плоское строение, выход гетероатомов N1, N2 и S1 из плоскости C1C2C3C4C5 составляет: 1 – [0.006Å, 0.049Å, 0.010Å]; 2 – [0.017Å, 0.034Å, 0.001Å]; 3 – [0.00Å, 0.033Å, 0.025Å]. Плоскость C7C8C10C11 фенильного заместителя C6-C11 находится под углом к C1C2C3C4C5-плоскости имидазо[2,1-b]тиазольного фрагмента: 1 – [46.5°]; 2 – [45.93°]; 3 – [34.16°]. Плоскость C13C14C16C17 R-фенильного фрагмента C12-C17 расположена практически параллельно плоскости C7C8C10C11 фенильного заместителя C6-C11, угол между плоскостями: 1 – [4.82°]; 2 – [4.13°]; 3 – [6.12°], при этом атом S и заместитель у фенильного кольца C12-C17 (атом C метильной группы для соединения 1 и атом Cl для соединений 2 и 3) имеют выходы из плоскости C7C8C10C11: 1 – [0.200Å и 0.083Å]; 2 – [0.190Å и 0.06Å]; 3 – [0.231Å и 0.148Å]. Расстояние между центроидами C7C8C10C11 и C13C14C16C17 фенильных фрагментов C6-C11 и C12-C17 составляет [3.693Å, 3.717Å и 3.651Å] соответственно для соединений 1, 2 и 3, что свидетельствует о наличии внутримолекулярного π -стекинга.

Особенностью этих структур является конформационное отличие двух фенильных фрагментов. Для соединения 1 характерна заторможенная конформация, соединения 2 и 3 характеризуются заслоненной конформацией. Изменение конформации связано с изменением торсионного угла C2N3S2C12: 1 – [-74.3(2)°]; 2 – [-93.2(3)°]; 3 – [-90.7(2)°]. При этом разворот фенильного заместителя C6-C11 относительно имидазо[2,1-b]тиазольного фрагмента во всех соединениях изменяется не существенно, торсионный угол N3C2C1C6 составляет [2.4(5)°, -1.1(6)°, 3.9(4)°] соответственно для соединений 1, 2 и 3.

Межмолекулярная циклизация олигомеров гликолевой и молочной кислот – новый взгляд на процесс получения гликолида и лактида

В.В. Ботвин, А.Д. Латыпов, А.В. Павленко и А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия,
Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: botvino1991@gmail.com

Биоразлагаемые полимеры на основе гликолида и лактида в настоящее время широко применяются в медицине, фармакологии, легкой и пищевой промышленности, в аддитивных технологиях [1]. Известно, что исходные гликолид и лактид, мономеры для синтеза высокомолекулярных полиэфиров, получают в условиях внутримолекулярной циклизации олигомеров гликолевой (ОГК) и молочной кислот (ОМК), соответственно (Рис., а) [1]. Мы предположили и впоследствии экспериментально подтвердили, что взаимодействия олигомерных молекул протекают также и по межмолекулярному механизму (Рис., б) [2].

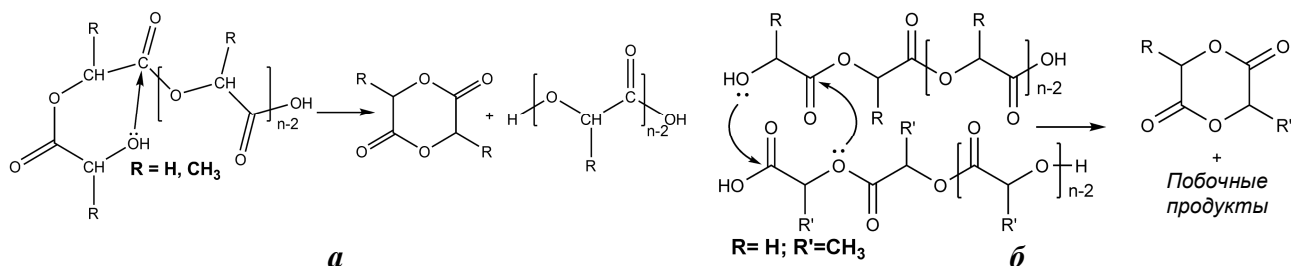


Рисунок. Внутри- (а) и межмолекулярное (б) взаимодействия ОГК и ОМК

Для подтверждения межмолекулярного механизма циклизации мы проводили каталитическую деполимеризацию механических смесей ОГК и ОМК в заданных условиях. Продуктом межмолекулярной циклизации являлся смешанный диэфир – 3-метилгликолид, который, как и другие компоненты реакционной смеси, качественно и количественно определяли методами ГХ/МС (с хиральной колонкой), ЯМР ¹Н и ¹³С.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (Соглашение № 14.575.21.0164, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0164).

Литература :

- [1] Huang W., Qi Y. Polym. Degrad. Stab. **2014**, 101, 18.
- [2] Botvin V., Pozdniakov M., Filimoshkin A. Polym. Degrad. Stab. **2017**, 146, 126.

Синтез макрогетероциклических соединений, содержащих фрагменты 1,2,3-триазола и фломизоиновой кислоты

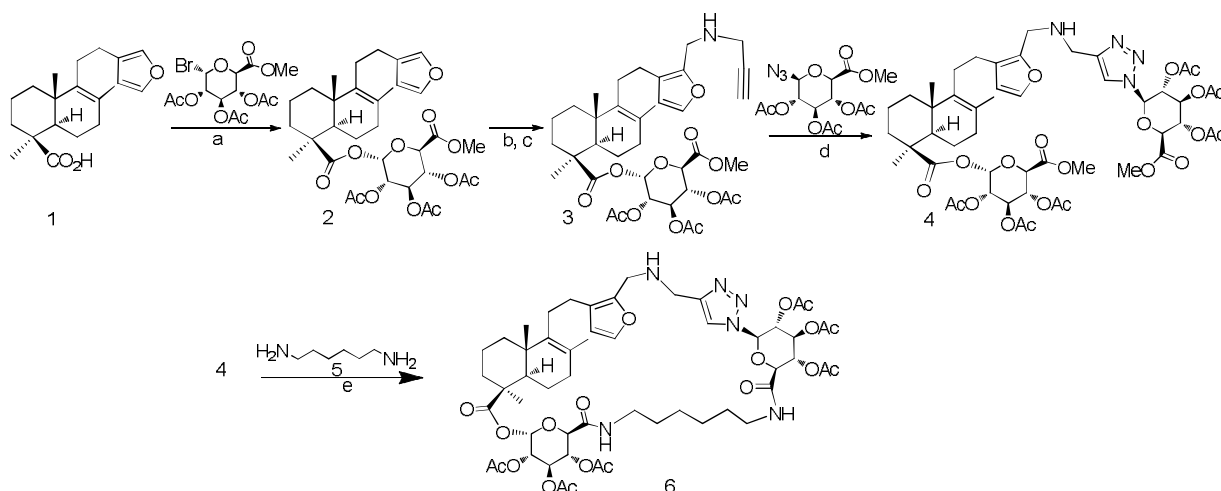
О.И. Брусенцева, Ю.В. Харитонов, Э.Э. Шульц

НИОХ СО РАН Российская Федерация,
630090. г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9,

E-mail: olgakremenko@gmail.com

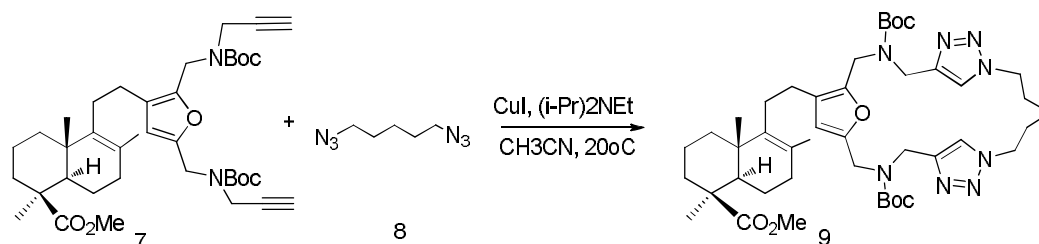
Природные и синтетические макроциклические терпеноиды представляют интересную группу соединений с необычными характеристиками и ценными биологическими свойствами. В настоящей работе описан синтез хиральных макрогетероциклических соединений на основе производных фломизоиновой кислоты **1**.

В синтезе макроциклического гликотерпеноида **6** проводили гликозилирование кислоты **1**, формилирование **2**, взаимодействие полученного альдегида с гидроклоридом пропаргиламина с последующим восстановлением образующегося имина NaBH_4 и, на заключительной стадии, реакцию глюконозида **4** с 1,6-гекседиамином **5**.



Реагенты и условия: а. CsCO_3 , ТВАВ, CH_2Cl_2 ; б. POCl_3 , DMF, AcONa ; в. (1) $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, Et_3N , CH_2Cl_2 (2) MgSO_4 (3) NaBH_4 , MeOH; д. CuI, DIPEA, CH_3CN ; е. MeOH, Py.

Макрогетероциклическое соединение **9** получено Cu(I)-катализируемой реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения 1,5-дiazопентана **8** к 15,16-бис(N-(*tert*-бутоксикарбонил)-N-(проп-2-ин-1-ил)аминометил)-15,16-эпоксилабдатриену **7**.



Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Новосибирской области (проект № 17-43-543235).

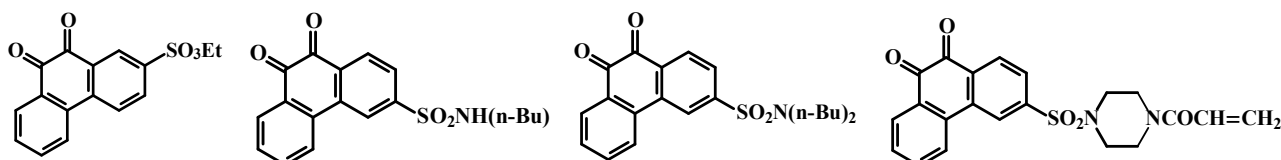
Голографическая запись в фотополимерных материалах, сенсibilизированных производными фенантренхинона

Н.В. Васильева, В.В. Русских, В.В. Шелковников

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия,
Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

E-mail: nadya85@ngs.ru

Голографические фотополимерные материалы (ГФПМ) представляют интерес для развития голографической памяти. Они не требуют сложной постобработки, устойчивы к воздействию температур и поэтому подходят для однократной записи и хранения данных. Для повышения плотности записи информации в ГФПМ целесообразно использовать излучение ближней УФ области. Известным сенсibilизатором для записи голограмм в УФ области является фенантренхинон [1]. Однако, фенантренхинон обладает низкой растворимостью в полимерной матрице, поэтому для увеличения растворимости был проведен синтез его производных, обладающих большей растворимостью в полимерной матрице поливинилацетата.



В работе проведено исследование записи пропускающих голограмм в ближней УФ области на длине волны излучения твердотельного лазера 375 нм в ГФПМ при иницировании радикальной полимеризации с использованием синтезированных производных фенантренхинона и определены эффективные сочетания производных фенантренхинона и мономеров.

Достигнутые значения дифракционной эффективности исследованных ГФПМ составили от 45 до 70% при чувствительности 1 - 2 Дж/см².

Литература:

[1] Steckman G.J., Solomatine Yu., Zhou G., and Psaltis D., Optics Letters, 1998, 23. P. 1310-1312.

Разработка методов синтеза алкокси производных бензимидазолов

Ю.А. Власенко

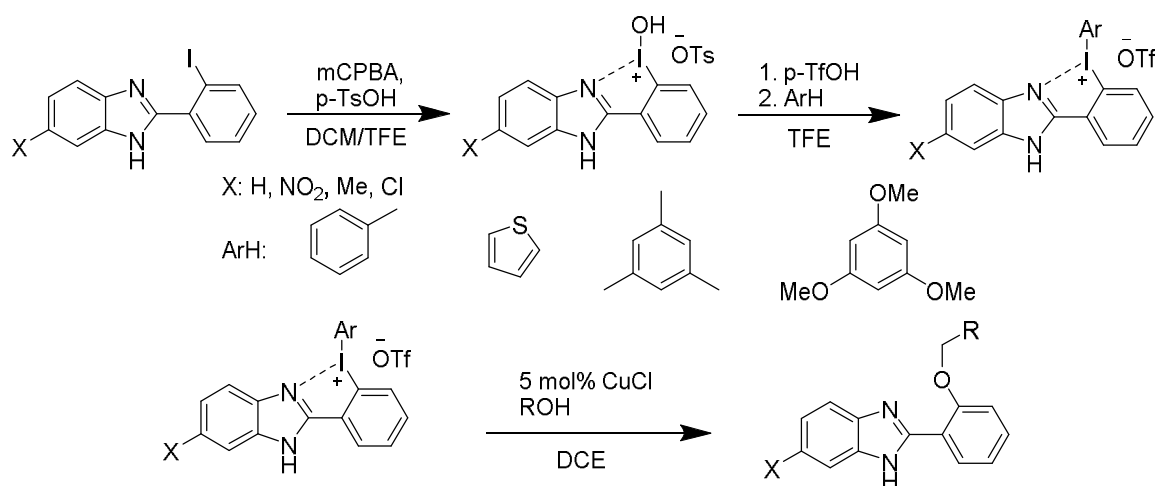
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vuua_16@mail.ru

В настоящее время алкилариловые эфиры представляют интерес для широкого спектра синтетических и медицинских применений [1]. Для синтеза данных соединений существует множество методов формирования С-О связей, включая реакции О-арилрования с использованием катализируемых переходными металлами реакций кросс-сочетания [2] или реакций ароматического нуклеофильного замещения (S_NAr) [3].

Диариодониевые соли являются одними из наиболее перспективных реагентов в реакциях образования новых С-О связей. Наиболее часто для этого используется реакция с алкоксидами щелочных металлов [4]. Вместе с тем, каталитических методов на данный момент известно не много, что делает данные исследования крайне актуальными.

С использованием процессов прямого окисления в присутствии соответствующих кислот и аренов нами был получен широкий ряд псевдоциклических иодониевых солей на основе 2-йодфенилбензимидазола и показана их высокая реакционная способность в реакциях О-арилрования алифатических спиртов.



Литература:

- [1] Liu, X., Hsiao, C.-C., Kalvet, I., Leiendecker, M., Guo, L., Schoenebeck, F., Rueping, M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, 55 (20), pp. 6093-6098; Lin, L., Zhang, G., Kodama, K., Yasutake, M., Hirose, T., *Journal of Polymer Science*, **2015**, 53(17), 2050-2058; Cong, X., Tang, H., Zeng, X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(45), c. 14367-14372.
- [2] Maligres, P. E.; Li, J.; Krska, S. W.; Schreier, J. D.; Raheem, I. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 9071; Terrett, J. A.; Cuthbertson, J. D.; Shurtleff, V. W.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2015**, 524, 330.
- [3] Ouellet, S. G.; Bernardi, A.; Angelaud, R.; O'Shea, P. D. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3776.
- [4] Lindstedt, E.; Ghosh, R.; Olofsson, B. *Org. Lett.* 2013, 15, 6070; Sundalam, S. K.; Stuart, D. R. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 6456.

Калиевая соль нитроацетальдегида в синтезе азоло[5,1-с][1,2,4]триазинов

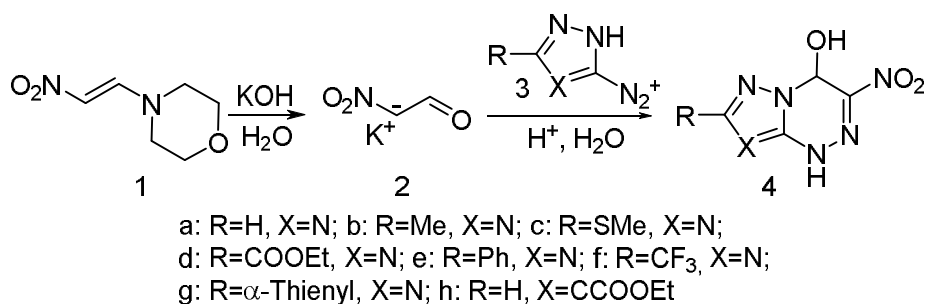
Е.К. Воинков, Р.А. Дрокин, В.В. Федотов, Д.Н. Ляпустин, Е.Н. Уломский, В.Л. Русинов

Уральский федеральный университет имени первого Президента Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: voinkov-egor@mail.ru

Нитроацетальдегид – высокореакционное соединение, актуальный строительный блок, содержащий одновременно и нуклеофильный и электрофильный центр. Такая структурная особенность нитроацетальдегида является причиной его чрезвычайно низкой стабильности. Поэтому, несмотря на высокий синтетический потенциал нитроацетальдегида в области гетероциклических соединений, количество публикаций, посвященных его применению, не превышает десяти работ. Так, нитроацетальдегид использовали в синтезе 1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]-триазинов, хинолинов и их предшественников, а калиевую соль в синтезе сложных природных полициклических структур и аминокислот. Для синтеза калиевой соли нитроацетальдегида используют диметилацеталь диметилформамина или 2-N,N-диметиламино-1-нитроэтилен.

Нами предложен новый эффективный способ получения и синтетического использования калиевой соли нитроацетальдегида, для чего в качестве удобного реагента нами использован самый доступный из аминонитроэтиленов – 1-морфолино-2-нитроэтилен (**1**), получаемый однореакторной конденсацией морфолина, триэтилортоформиата и нитрометана с высоким выходом.



Преимущество разработанного подхода к получению калиевой соли нитроацетальдегида (**2**) состоит в том, что этот доступный синтетический эквивалент можно использовать в синтезе азотистых гетероциклов *in situ*. Щелочным гидролизом нитроэтилена (**1**) был получен раствор калия нитроацетальдегида (**2**), взаимодействие которого с солями азолдизония (**3**) приводит к получению азолотриазинов (**4**) с выходами 9-49 %.

Работа была выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки России (№ 4.6351.2017/8.9), а также при поддержке гранта РФФИ № 16-13-00008.

Синтез дирадикалов из радикал-содержащих строительных блоков по реакции Соногашира

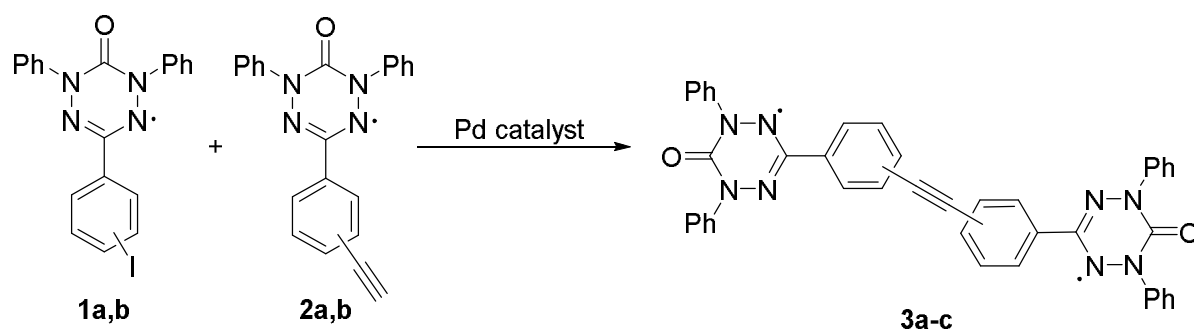
Д.Е. Воткина, П.В. Петунин, Е.А. Мартынко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: dvotkina@mail.ru

Палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания занимают особое место в органической химии [1]. Их применимость не ограничивается синтезом диамагнитных молекул: например, был показан синтез олигорадикальных систем на основе нитронил-нитроксильных радикалов с помощью реакции Соногашира [2]. Использование реакций кросс-сочетания позволяет решить проблему синтеза олигорадикалов из соответствующих радикал-содержащих строительных блоков. Ранее нами была показана возможность протекания реакции Соногашира вердазильных радикалов с рядом ацетиленов, а также были оптимизированы условия данной реакции [3].

Целью нашего исследования является синтез дирадикалов с использованием реакции Соногашира. В качестве исходных субстратов нами были выбраны иод- и этинил-замещенные 3-оксовердазилы (**1a,b** и **2a,b** соответственно). В результате реакции кросс-сочетания были получены дирадикалы **3a-c**, образование которых подтверждено с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения.



В дальнейшем необходимо подтвердить структуру полученных соединений с помощью рентгеноструктурного анализа и электронного парамагнитного резонанса и провести исследование спин-спинового взаимодействия SQUID-магнитометрией. Данные соединения могут быть использованы в различных областях спинтроники.

Литература:

- [1] R. Chinchilla, and C. Nájera, Chem. Rev., **2007**, 107(3), 874-922.
- [2] D.J. Keddie, K.E. Fairfull-Smith, and S.E. Bottle, Organic & biomolecular chemistry, **2008**, 6(17), 3135-3143.
- [3] P.V. Petunin, et al. Eur. J. Org. Chem., **2017**, paper in press

Нитрование N-фтординитроэтильных производных азолов

А.Г. Гладышкин,¹ Н.В. Палысаева,² А.Б. Шереметев²

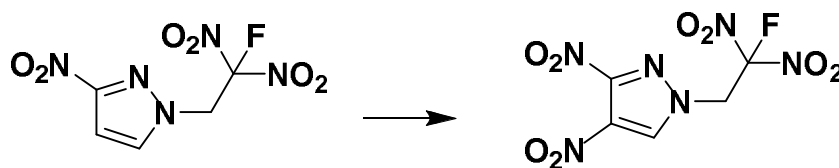
¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Российская Федерация, Москва, Миусская пл., 9.

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Российская Федерация, Москва, Ленинский пр., 47.
E-mail: ghjk12395@yandex.ru

Развитие военной и космической технологий нуждаются в разработке нового поколения смесевых твёрдых ракетных топлив (СТРТ). Достижение уникальных технических параметров ракетной техники (скорость и дальность полёта, полезная нагрузка) связано с повышением удельного импульса, который зависит от энергонасыщенности и плотности компонентов топлив. Поиск новых эффективных окислителей и пластификаторов для полимерной основы СТРТ является актуальной научно-технической задачей.

Соединения с фтординитроэтильной группой содержат значительное количество активного кислорода. При этом углерод и водород дают лёгкие продукты сгорания (H_2O , CO_2 , CO), а фтор улучшает горение металлического горючего (Al, В и др.), газифицирует продукты его сгорания, что крайне важно для СТРТ.

С целью получения перспективных компонентов СТРТ в настоящей работе осуществлен синтез *N*-(1-фтор-1,1-динитроэтильных) производных полинитроазолов. Для этого исследовано нитрование ряда азотистых гетероциклов, включающих *N*-(1-фтор-1,1-динитроэтильную) группировку. Изучены различные нитрующие реагенты и условия реакции, обеспечивающие введение в гетероцикл нитрогрупп, не разрушающие при этом фтординитроэтильный фрагмент молекулы. Один из примеров представлен на схеме:



Структура полученных соединений доказана совокупностью современных спектральных методов, а для некоторых производных и рентгеноструктурным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 14-13-01153).

Синтез 2-(5-метил-7-оксо-2-арил-7Н-фуро[3,2-*b*]пиран-3-ил)уксусных кислот на основе конденсации 5-гидрокси-2-метил-4Н-пиран-4-она, арилглиокселей и кислоты Мельдрума

**Ю. Горбунов,¹ А. Комогорцев,¹ Б. Личицкий,¹ А. Дудинов,¹
В. Митянов^{1,2} и М. Краюшкин¹**

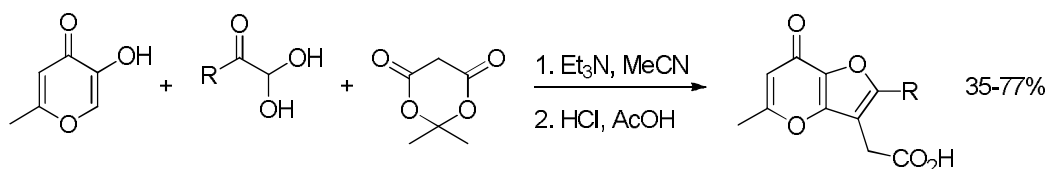
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 47

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

E-mail: goryr@mail.ru

Производные койевой кислоты находят широкое применение в медицине, косметике, сельском хозяйстве, пищевой и химической промышленности. Так, например, ее использование в косметологии связано с ингибированием меланина и предотвращением образования пигментных пятен. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых подходов к синтезу гетероциклических систем, содержащих фрагмент койевой кислоты. Для этого может быть применена методология многокомпонентных реакций, несомненным преимуществом которых является возможность получения большого набора продуктов без использования сложной последовательности многостадийных синтезов.

Ранее нами был разработан удобный метод синтеза конденсированных дигидропиранонов и эфиров 3-арилпропионовой кислоты на основе многокомпонентной конденсации гетероциклических енолов с ароматическими альдегидами и кислотой Мельдрума [1-3]. Мы предположили, что в качестве альдегидов могут быть использованы арилглиоксали, в результате чего будут получены соответствующие циклические производные дигидропиранонов, либо их открытые аналоги. Однако применение предложенного ранее метода синтеза циклических дигидропиранонов привело к фурилуксусным кислотам.



R= 4-MeOC₆H₄ (a), 2,5-MeC₆H₃ (b), 2,4-MeC₆H₃ (c), 3,4-MeC₆H₃ (d), 3-F,4-MeOC₆H₃ (e), Naphthyl (f), C₆H₅ (g), 4-OHC₆H₄ (h), 3,4-(OCH₂O)C₆H₃ (i), 3,4-(OC₂H₄O)C₆H₃ (j).

Литература

- [1]. Б. Личицкий, А. Осипов, А. Комогорцев, А. Дудинов, М. Краюшкин. Изв. АН Сер. хим. -2014. – Т. 2, с. 457-461.
- [2]. Б. Личицкий, А. Осипов, А. Комогорцев, А. Дудинов, М. Краюшкин. Изв. АН Сер. хим. -2015. – Т. 5, с. 1083-1088.
- [3]. Б. Личицкий, С. Шорунов, А. Осипов, А. Комогорцев, А. Дудинов, М. Краюшкин. Изв. АН Сер. хим. -2017. – Т. 5, с. 886-889.

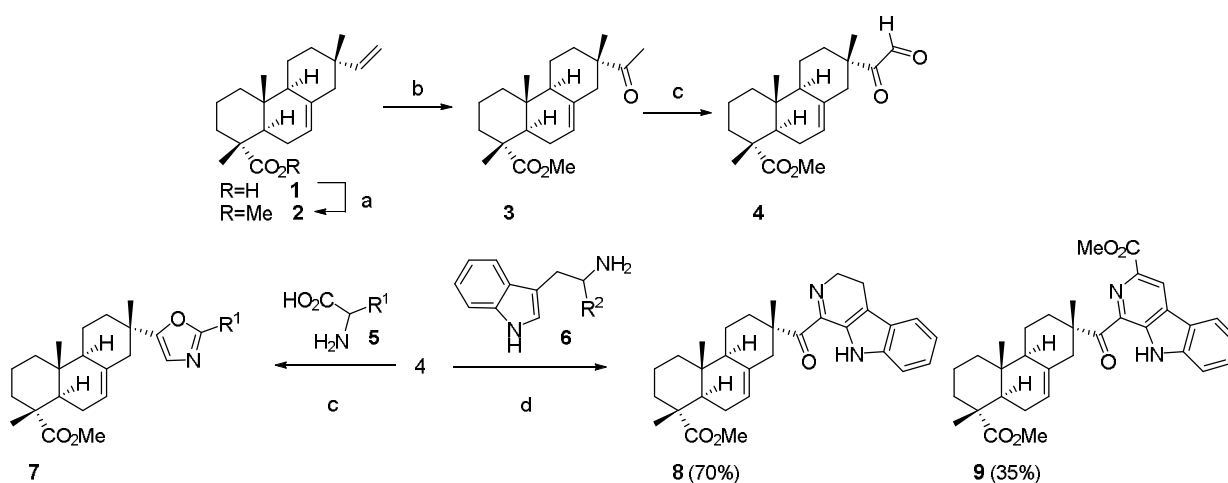
Синтез гетероциклических производных метилизопимарата: модификация по винильной группе

М.А. Громова, Ю.В. Харитонов, Э.Э. Шульц

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, 630090, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 9

E-mail: timoshenko_m_a@mail.ru

В рамках работы по разработке селективных методов химической модификации изопимаровой кислоты **1** – доступного метаболита кедр сибирского *Pinus sibirica* R. Mayr. – и исследования взаимосвязи структура-активность в ряду ее производных синтезированы метилизопимараты с оксазольным и β -карболиновыми заместителями. В качестве предшественника для получения новых гетероциклических систем использовали терпеноидный 16-ооацетальдегид **4**. Синтез метил 13-(оксазол-5-ил)-15,16-бисноризопимаратов **7** проведен последовательностью превращений, включающих Вакер-окисление метилизопимарата **2**, обработку метил 15-оксо-15,16-дигидроизопимарата **3** иодом в ДМСО и конденсацию образующегося глиоксилового эфира **4** с аминокислотами. Показано, что реакции кетона **3** с аминокислотами проходит с большей конверсией и более выходами целевых продуктов в присутствии CuO (1.1 экв.). Взаимодействие кетоальдегида **4** с триптамином в условиях реакции Пикте-Шпенглера приводит к образованию 3,4-дигидро-9Н-пиридо[3,4-*b*]индола **8** (выход 70%). Аналогичная реакция с триптофаном протекает с образованием β -карболина **9**, выделенного с выходом 35%. Структура соединений **3**, **7**(R=H), **9** подтверждена данными РСА.



a: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, MeOH; b: PdCl_2 , BQ, $\text{DMSO-H}_2\text{O}$; c: I_2 , CuO^* , DMSO , 5, 110°C ; d: **6**, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, CH_2Cl_2 , rt.

5,7: $\text{R}^1=\text{Me}$ (53%), Et (60%), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (60%), $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (32%), (60%*), C_6H_9 (21%), (59*), CH_2Ph (34%), $(\text{CH}_2)_2\text{SMe}$ (32%); **6**: $\text{R}^2=\text{H}$, CO_2Me

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта №17-43-543235.

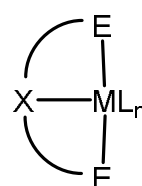
POCN пинцетные комплексы никеля(II): синтез и каталитическое гидросилирование

К.А. Гудун, М. Сегизбаев, А. Адамов, А.Ю. Халимон

Химический факультет, Школа Наук и Технологий, Назарбаев Университет, ул. Кабанбай Батыра, 53, Астана, 010000, Республика Казахстан

E-mail: kristina.gudun@nu.edu.kz; andrey.khalimon@nu.edu.kz

За последние несколько десятилетий пинцетные комплексы (рис. 1) вызвали значительный интерес у большого числа исследовательских групп¹. Такие соединения широко изучались в реакциях активации C-H, C-C, C-N, C-O и недавно N-H и O-H связей¹. В то время как



Pincer complexes

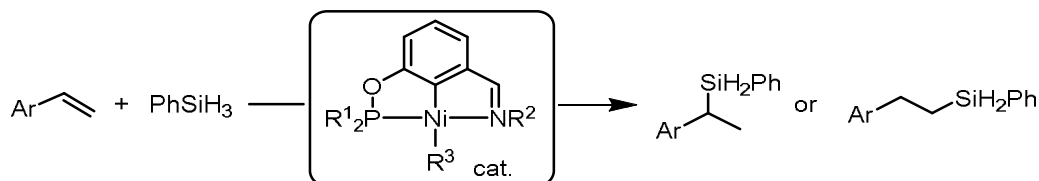
X = C, N, P, Si, etc.
E = N, P, O, etc.
M = metal

Рис. 1

химия пинцетных комплексов переходных металлов симметричных лигандов EXE типа с нейтральными 2e-донорными заместителями E в боковых позициях (NR₂, PR₂ и т.д.) и нейтральными или анионными 2e-донорными заместителями X в центральном положении (C⁻, N⁻, N, и т.д.) находится на продвинутой стадии развития¹, химия несимметричных пинцетных комплексов с различными боковыми донорами, таких как PXN, PXS и т.д., изучена в меньшей степени^{1,2}. Такое несимметричное замещение в боковых положениях пинцетных лигандов дает возможность тонкой регулировки устойчивости и каталитической активности пинцетных комплексов, и часто оказывает влияние на селективность каталитических превращений.

В работе представлено получение ряда иминофосфинитных POCN пинцетных лигандов, полученных из 3-гидроксibenзальдегида, и их комплексов с Ni(II). Была показана каталитическая активность (POCN)Ni(II) комплексов в гидросилировании алкенов (схема 1). Несимметричный характер лигандов POCN обеспечивает дополнительный контроль над региоселективностью реакций гидросилирования (Марковников и анти-Марковников).

Схема



Литература:

- [1] Morales-Morales, D., Jensen, C. M. (2007) The Chemistry of Pincer Compounds. Amsterdam: Elsevier.
[2] Choi, J., MacArthur, A. H. R., Brookhart, M., Goldman, A. S. Chem. Rev. 2011, 111, 1761.

Разработка и исследование биodeградируемых скаффолдов на основе полимолочной кислоты с модифицированной поверхностью

Р.О. Гуляев, С.И. Горенинский, К.С. Станкевич, В.В Лисина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск,
пр. Ленина 30, 634050*

E-mail: guliaev.g2016@yandex.ru

Биоразлагаемые скаффолды на основе полимолочной кислоты (ПМК) находят широкое применение в регенеративной медицине [1]. Однако, у них есть ряд недостатков, таких как гидрофобность поверхности, малое количество реакционно-способных групп, присутствие остаточных растворителей [2]. Нанесение биополимеров, таких как, желатин позволяет увеличить скорость пролиферации стромальных клеток костного мозга, гидрофильность, резобцию и, биосовместимость и биodeградацию, а так же улучшить механические свойства скаффолдов [3].

Используя ранее предложенную стратегию «хороший/плохой» растворитель [4], получен биodeградируемый материал на основе полимолочной кислоты с модифицированной поверхностью. Полученные материалы обладают повышенной гидрофильностью. Если рассматривать желатин как модельное вещество, то предложенный нами метод модифицирования может использоваться для нанесения белков.

Литература:

- [1]. Ma P.X.// Scaffolds for tissue fabrication. Mater. Today. 2004. — Vol. 7, —№ 5. — P. 29–41.
- [2]. Kasoju N., Bora U. // Silk Fibroin in Tissue Engineering Adv. Healthc. Mater. — 2012. — Vol. 1. № 4. — P. 393–412.
- [3]. Yanzhong Zhang, Hongwei Ouyang, Chwee Teck Lim, Seeram Ramakrishna, Zheng-Ming Huang // Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials. 2005. 156-159.
- [4]. Ksenia Stankevich; Victor Filimonov; Alexandru Gudima; Julia Kzhyshkowska// Materials Science and Engineering. June 2015. C 51:117-126

Синтез и полимеризация мономера смешанного акрилатно-акриламидного типа на основе 4,4'-бис(гидрокси)дифенилсульфида

Д.И. Деревянко, Н.А. Орлова, В.В. Шелковников

НИОХ СО РАН 630090 г.Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д.9.

E-mail: derevyanko@nioch.nsc.ru

В мире активно разрабатываются и исследуются фотополимерные гибридные органически-неорганические материалы на основе соединений с органическими функциональными блоками встроенными в кремний-кислородный каркас (гибримеры). Известными блоками являются эфиракрилатные блоки для проведения свободно-радикальной фотополимеризации. В частности, ранее исследован гибример на основе тетраакрилатного производного 4,4'-бис(гидрокси)дифенилсульфида [1]. Полиамидные блоки, как правило, превосходят соответствующие сложноэфирные аналоги по прочностным свойствам, имеют более высокие температуры стеклования, труднее гидролизуются. Можно ожидать, что использование мономеров смешанного акрилатно-акриламидного типа на основе серосодержащих ароматических структур приведет к гибридным материалам с улучшенными термо-механическими характеристиками.

В работе синтезирован акрилат-акриламидный мономер, содержащий две акрилатных и две акриламидных функциональных группы. Синтез мономера проводили, исходя из 4,4'-бис(гидрокси)дифенилсульфида, в результате последовательных реакций: взаимодействие с эпихлоргидрином, раскрытие эпоксидного цикла реакцией с пиперазином, акрилоилирование двух гидроксильных групп и двух пиперазиногрупп с образованием разветвленного тетраакрильного мономера смешанного акрилатно-акриламидного типа (Схема 1). Структура акрилат-акриламидного мономера подтверждена методами спектроскопии ЯМР ^1H и масс-спектрометрии.

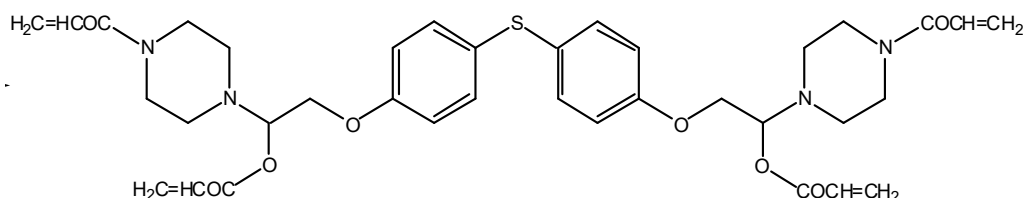


Схема 1. Структурная формула мономера смешанного акрилатно-акриламидного типа

Литература:

- [1] Shelkovnikov V.V., Ektova L.V., Orlova N.A., Ogneva L.N., Derevyanko D.I., Shundrina I.K., Salnikov G.E., Yanshole L.V. *J. Mater. Sci.* 2015, v. 50, No. 23, p. 7544-7556.

Получение стабильных σ -аддуктов азоло[5,1-с][1,2,4]триазинов с полифенолами

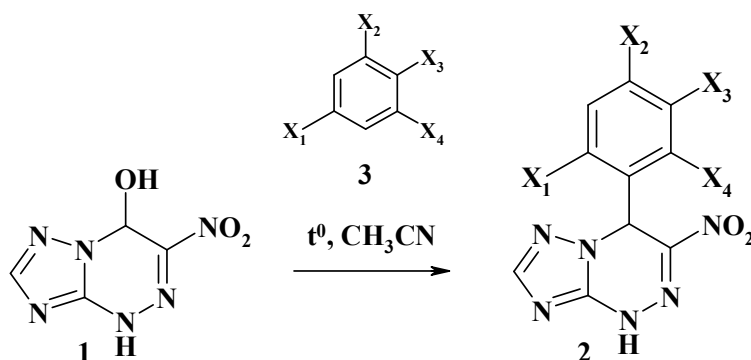
**Р.А. Дрокин, Е.К. Воинков, Е.Н. Уломский,
В.В. Федотов, Д.Н. Ляпустин, В.Л. Русинов**

Уральский федеральный университет имени первого Президента Б.Н. Ельцина,
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: drokinroman@gmail.com

Азоло[5,1-с][1,2,4]триазины – структуры, принадлежащие к перспективному классу соединений, которые могут быть использованы для дальнейших превращений и модификаций. Химия 6-нитроазоло[5,1-с]триазинов (**1**) до настоящего времени в литературе представлена единичными примерами, включающими описание процессов образования некоторых аддуктов.

В связи с этим, задачей настоящего исследования являлось изучение реакций нуклеофильного замещения водорода (S_N^H) по окислительному типу.



a: $X_1=H, X_2=OH, X_3=H, X_4=OH$, b: $X_1=H, X_2=OH, X_3=OH, X_4=OH$
c: $X_1=OH, X_2=OH, X_3=H, X_4=OH$, d: $X_1=H, X_2=OH, X_3=OH, X_4=H$
e: $X_1=OH, X_2=H, X_3=OH, X_4=H$

Нитро-гидрокси-азолотриазины легко вступают в реакцию с полифенолами (**3**), которые известны своими антиоксидантными свойствами, с образованием σ -аддуктов (**2**), что в перспективе позволяет получить структуры двойного действия: противовирусного и антиоксидантного.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 16-13-00008.

Полимеризация и синтез нанокompозитов под действием ионизирующего излучения

А.И. Емельянов,¹ А.С. Поздняков,¹ А.А. Зезин,² Е.А. Зезина,² Г.Ф. Прозорова¹

¹Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН,
664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского, 1

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, 1

E-mail: emelyanov@irioch.irk.ru

Радиационная полимеризация при одновременном восстановлении различных ионов переходных и благородных металлов до атомов представляет собой весьма перспективный способ как для изучения процессов формирования наноструктур, так и для синтеза металлополимерных нанокompозитов. Данный метод позволяет получать полимерные нанокompозиты в одну стадию без использования дополнительных инициаторов и восстановителей, что упрощает процесс очистки и выделения. Варьирование мощности поглощенной дозы дает возможность эффективно управлять процессами восстановления в реакционных системах и синтезировать наночастицы с заданными размерами и узким распределением по размерам.

В настоящей работе приведены результаты по синтезу и исследованию физико-химических свойств полимерных нанокompозитов с наночастицами Ag путем радиационной полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола при одновременном радиационно-химическом восстановлении ионов серебра.

Получение нанокompозитов проводили путем облучения водно-спиртовых растворов 1-винил-1,2,4-триазола с добавлением нитрата серебра. В ходе эксперимента варьировали время облучения, соотношение мономера и нитрата серебра. Радиолит растворов приводил к полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола и образованию наночастиц металлического серебра, равномерно распределённых в полимерной матрице (размеры 2-20 нм).

Состав и строение полученных полимерных нанокompозитов устанавливали методами ИК-, УФ-спектроскопии, электронной микроскопии, элементного и рентгенофазового анализа.

Синтез 2,5-(диалкилтиометил)гидрохинонов и потенциальные области их применения

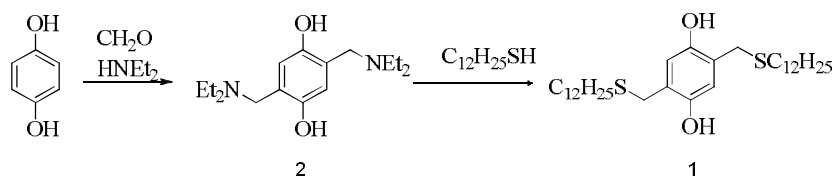
И.А. Емельянова,¹ **Т.К. Багавиева**,¹ **А.Е. Просенко**^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный педагогический университет»,
630126, Россия, Новосибирск, ул. Вилюйская, 28

²Новосибирский институт химии антиоксидантов,
630126, Россия, Новосибирск, ул. Вилюйская, 28

E-mail: airina95@mail.ru

В настоящее время одним из наиболее значимых направлений поиска новых высокоэффективных антиоксидантов является разработка серосодержащих производных многоатомных фенолов, поскольку они проявляют большую антиоксидантную активность и обладают меньшей токсичностью по сравнению с серосодержащими аналогами на основе фенола. Одним из таких антиоксидантов является 2,5-бис(додецилтиометил)гидрохинон (**1**). Разработан двухстадийный способ синтеза соединения **1** через основание Манниха – 2,5-бис(диэтиламинометил)гидрохинон (**2**):



В результате проведенной оптимизации условий синтеза были получены основание Манниха (**2**) с выходом по первой стадии 78 % и целевого продукта (**1**) с выходом по второй стадии 79 %. Данный способ можно считать эффективным и технологичным.

Разработанный способ успешно апробирован при получении 2,5-бис(октилтиометил)гидрохинона и 2,5-бис(октадецилтиометил)гидрохинона.

Тестирование антиоксидантной активности показало, что по способности ингибировать автоокисление свиного жира и растительного масла синтезированные соединения превосходят известные моно- и полифункциональные антиоксиданты. Проведенное исследование острой токсичности выявило чрезвычайно низкую токсичность соединения **1**, что соответствует IV классу.

Сочетание высокой антиоксидантной активности и низкой токсичности позволяет рассматривать полученные соединения как высокоэффективные биоантиоксиданты.

Литература:

- [1] Дюбченко О.И., Никулина В.В., Терах Е.И., Нефтехимия. 2005, № 5(45), 359-363.
[2] Просенко А.Е., Дюбченко О.И., Марков А.Ф., Нефтехимия. 2006, № 4(46), 310-315.

Взаимодействие литий-производного нитронилнитроксила с 2-метоксиптафтор-1,4-нафтохиноном

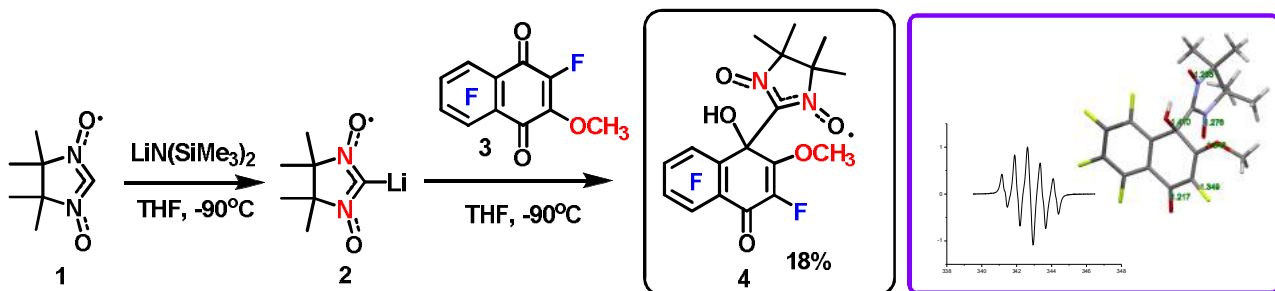
И. Заякин,^{1,2} С. Живетьева,¹ Е. Третьяков,^{1,2} И. Багрянская^{1,2} и Е. Зайцева¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: i.zaiakin@g.nsu.ru

Целью настоящей работы служит синтез и исследование нового класса парамагнетиков – производных полифторированных 1,4-хинонов, несущих радикальные группировки различного структурного типа. В литературе описано только одно парамагнитное производное 1,4-хинона, которое при электрохимическом восстановлении дает бирадикал с триплетным основным состоянием [1]. Есть основания полагать, что введение атомов фтора в хиноидный фрагмент будет стабилизировать такие бирадикалы и существенно влиять на энергию обменного взаимодействия между спин-несущими фрагментами. Попытка реализовать замещение атома фтора в 1,4-нафтохиноне **3** под действием литий-производного нитронилнитроксила **2** показала, что вместо ожидаемого превращения происходило присоединение **2** по связи C=O с образованием радикала **4** с выходом 18%.



По данным РСА в **4** реализуется внутримолекулярная водородная связь между ОН-группой и атомом кислорода парамагнитного фрагмента. В растворе радикал **4** легко претерпевает дезоксигенирование с образованием соответствующего иминонитроксила.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10238).

Литература:

[1] R. Kumai, M. Matsushita, A. Izuoka, and T. Sugawara, J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 4523-4524

Создание таргетного препарата на основе хлорина e₆ с ПСМА-лигандом для фотодинамической терапии рака предстательной железы

А.В. Иванова,¹ А.М. Попков,¹ Н.В. Суворов,¹ А.Э. Мачулкин,^{2,3} Е.А. Плотникова,⁴
Р.И. Якубовская,⁴ А.Ф. Миронов,¹ А.Г. Мажуга,^{2,3} М.А. Грин¹

¹Московский Технологический Университет (ИТХТ им. М.В. Ломоносова),
119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86

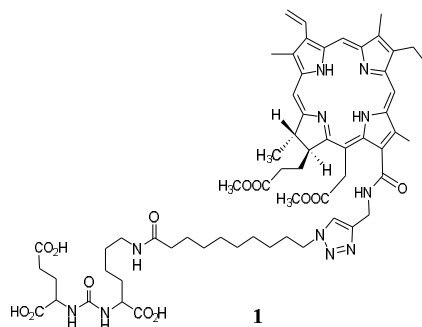
²Национальный Исследовательский Технологический Университет (МИСиС),
119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, 1

⁴Московский научно-исследовательский онкологический институт им. П.А. Герцена
125284, Россия, Москва, 2-й Боткинский пр., д.3

E-mail: super.fosforit@yandex.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) - это метод лечения онкологических заболеваний, основанный на накоплении фотосенсибилизатора (ФС) в опухолевых тканях и облучении их светом с соответствующей длиной волны, что приводит к генерации активных форм кислорода, среди которых основным цитотоксическим агентом является синглетный кислород (¹O₂), и последующему некрозу опухоли. Основным недостатком этого метода является проблема селективной доставки, которую можно решить, создавая таргетные ФС с различными векторными молекулами. Одним из таких таргетных агентов является органический лиганд к простат-специфическому мембранному антигену (ПСМА), который способен селективно связываться с ПСМА-рецепторами на различных типах опухолей.



В результате проведенного исследования был синтезирован новый водорастворимый конъюгат на основе уреида глутаминовой кислоты и лизина с метиловым эфиром хлорина e₆ (**1**). Структура и чистота полученного соединения была подтверждена с помощью ¹H-ядерной магнитно-резонансной спектроскопии, а также масс-спектрометрии (MALDI и ESI/HRMS). Образование триазола также было подтверждено ИК-спектроскопией. За счет ПСМА-лиганда, полученное соединение было способно растворяться в водных физиологических средах, что позволило провести медико-биологические испытания *in vitro* и *in vivo* для оценки таргетных свойств полученного конъюгата.

Синтез диацетиламинопроизводных и диаминов каркасного строения

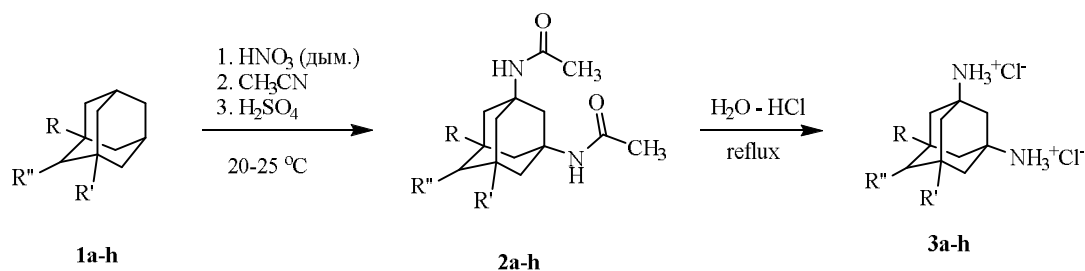
Е.А. Ивлева, А.С. Сержантова, Ю.Н. Климочкин

Самарский государственный технический университет,
443100, Россия, Самара, Молодогвардейская, 244

E-mail: elena.a.ivleva@yandex.com

Практическая значимость ди- и полиаминов каркасного строения обусловлена их применением в качестве исходных субстратов для синтеза новых биологически активных веществ, в частности обладающих противовирусной активностью, для получения полинитроадамантанов, а также в качестве добавок для улучшения эксплуатационных свойств полимеров.

Нами разработан одnoreакторный метод синтеза 1,3-диацетиламинопроизводных адамантанового ряда непосредственно из углеводов. Метод заключается в последовательном нитроксилировании исходных каркасных субстратов дымящей азотной кислотой, взаимодействии с ацетонитрилом по реакции Риттера и превращения образующихся *in situ* моноацетамидов в диацетиламиноадамантаны при добавлении серной кислоты. В качестве исходных соединений использовали адамантан (**1a**) и его гомологи (**1b-1d**), а также 1-адамантилуксусные кислоты (**1e-1g**), и 2-адамантилуксусную кислоту (**1h**). Соединения **2 a-2h** получены с выходами 35-92%. Полученные 1,3-диацетиламинопроизводные **2a-2g** далее превращали в соответствующие амины путем длительного кипячения (25 ч) в 2%-ной соляной кислоте. Диамины выделены в виде дигидрохлоридов (**3 a-3g**) с выходами 92-98%.



$R=R'=R''=H$ (**a**), $R=CH_3$, $R'=R''=H$ (**b**), $R=C_2H_5$, $R'=R''=H$ (**c**), $R=R'=CH_3$, $R''=H$ (**d**), $R=CH_2COOH$, $R'=R''=H$ (**e**),
 $R=CH_2COOH$, $R'=CH_3$, $R''=H$ (**f**), $R=CH_2COOH$, $R'=C_2H_5$, $R''=H$ (**g**), $R''=CH_2COOH$, $R'=R''=H$ (**h**).

Полученные соединения могут быть использованы в качестве строительных блоков в синтезе биологически активных соединений и других соединений с полезными прикладными свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-01292\17.

Дериватизация органических соединений со свободной карбонильной группой для масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением

В.В. Ильюшенкова,¹ Р.С. Борисов,¹ Л.Н. Куликова,² В.Г. Заикин¹

¹ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН,
Ленинский просп. 29, 119991 Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, д.6, 117198 Москва, Россия

E-mail: v.ilyushenkova@gmail.com

Одна из основных проблем применения популярного масс-спектрометрического метода ионизации электрораспылением (ИЭР) заключается в затрудненности анализа слабополярных соединений, не способных свойственным ИЭР процессам ионообразования. Решением этой проблемы может служить предварительная дериватизация таких аналитов, основанная на введении в молекулу ковалентно-связанного заряда. Поэтому целью данной работы является разработка новых подходов к дериватизации различных соединений, содержащих карбонильную группу, для последующего анализа масс-спектрометрией с ионизацией электрораспылением в сочетании с индуцируемой соударением диссоциации (ДИС). Для этого была рассмотрена возможность использования ранее разработанной методики дериватизации аналитов для их изучения методом масс-спектрометрии МАЛДИ, основанной на взаимодействии аналитов с ω -диметиламиноалкиламинами с образованием оснований Шиффа и последующей кватернизацией третичной амино-группы галоидалкилом.

В качестве объектов дериватизации были использованы алифатические альдегиды и кетоны. Масс-спектры продуктов дериватизации без их предварительного разделения или очистки регистрировали на масс-спектрометре Shimadzu LCMS-8040.

Зарегистрированные масс-спектры ИЭР содержали пики, соответствующие катионным частям анализируемых соединений. Их массовые числа отвечали молекулярной массе молекулы аналита, увеличенной на инкремент введенной группы. Анализ продуктов ДИС полученных производных показал, что они претерпевают предсказуемую фрагментацию с элиминированием кватернизированной амино-группы, что может быть использовано для разработки методов на основе мониторинга выбранных реакций. В то же время, применение дейтерированных алкилгалидов позволяет получать изотопномеченные стандарты, которые в дальнейшем можно использовать для количественного анализа методом изотопного разбавления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-07616а.

Чернила на основе оксида графена и гуминовой кислоты для печати тонкопленочных электродов микро-суперконденсаторов

Ю.М. Шульга,¹ С.А. Баскаков,¹ Ю.В. Баскакова,¹ А.С. Лобач,¹ Е.Н. Кабачков,^{1,7}
Ю.М. Волфкович,² В.Е. Сосенкин,² Н.Ю. Шульга,³ С.И. Нефедкин,⁴
Ю. Кумар,⁵ А. Мищенко⁶

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
142432, Московская область, Россия

²Институт физической химии и электрохимии РАН,
Ленинский пр. 31, Москва, 119071, Россия

³Национальный университет науки и техники МИСиС, Ленинский пр. 4, Москва, 119049,

⁴Московский энергетический институт, Красноказарменная ул., 17, Москва, 111250, Россия

⁵Отделение физики, Колледж ARSD, Дели Делийский университет, Нью-Дели, 110021, Индия

⁶Instituto Politecnico Nacional, SEPI-ESIME-Zacatenco,
Ed.5, 3-r piso, Сьюдад-де-Мексика, С.Р.07738, Мексика

⁷Научный центр Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

E-mail: almitchen@gmail.com, en.kabachkov@gmail.com

Водная суспензия восстановленного композита из оксида графена и гуминовой кислоты была приготовлена и использована в качестве чернил для печати проводящих пленок и электродов суперконденсаторов. Сухие порошки композитных чернил до и после восстановления гидразином характеризовались инфракрасной и рамановской спектроскопией и XPS. Площадь поверхности восстановленного композита, измеренная с использованием методов мБЭТ и стандартной контактной порометрии (SCP), составляла 6,5 и 200 м²/г соответственно. Кроме того, композитные тонкие пленки, полученные при печати, проявляли островной характер. Дополнительно изучалась удельная емкость и другие электрохимические свойства суперконденсатора с использованием композитного электрода.

Электроды, изготовленные путем печати с использованием композитных чернил, были использованы в сборке микро-суперконденсаторов с сернокислотным электролитом. Форма CV-кривых суперконденсаторов была квази-прямоугольной, что характерно для углеродных материалов. Удельная емкость собранного микро-суперконденсатора несколько уменьшалась после каждого из 350 циклов заряда-разряда; однако оставалась стабильно выше 82 Ф/г [1].

Литература:

- [1] Shulga, Y. M., Baskakov, S. A., Baskakova, Y. V., Lobach, A. S., Kabachkov, E. N., Volkovich, Y. M., ... & Michtchenko, A. (2018). Preparation of graphene oxide-humic acid composite-based ink for printing thin film electrodes for micro-supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 730, 88-95. DOI:10.1016/j.jallcom.2017.09.249

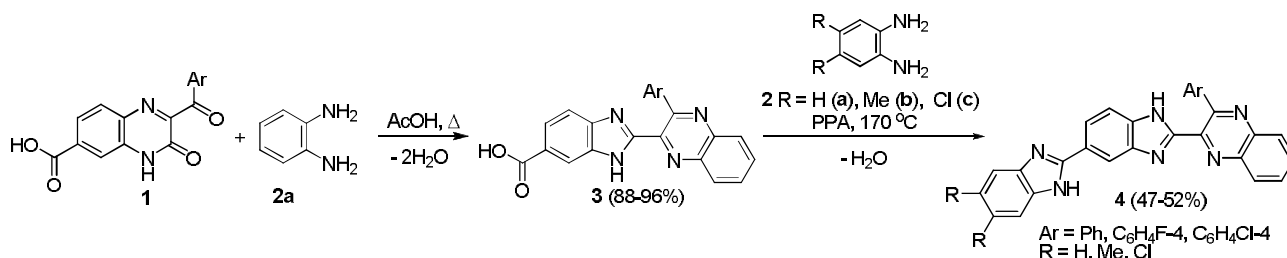
Новый метод синтеза 2'-замещенных 2,5'-бибензимидазолов

**М.С. Кадырова,² Н.А. Жукова,^{1,2} Т.Н. Бесчастнова,^{1,2} В.В. Сякаев,¹ И.Х. Ризванов,¹
Ш.К. Латыпов,¹ О.Г. Синяшин,^{1,2} В.А. Мамедов^{1,2}**

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН, ул. Арбузова, 8, Казань 420088, Россия
²Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, Казань 420015, Россия

E-mail: kadmil12@mail.ru

Нами разработан новый метод синтеза соединений с 2,5'-бибензимидазольной системой последовательной комбинацией перегруппировки Мамедова [1,2] и реакции Филлипса-Ладенбурга. Процесс включает в себя на первой стадии перегруппировку 3-арилхиноксалин-2(1H)-он-6(7)-карбоновых кислот **1** с *o*-ФДА **2a**, на второй стадии – конденсацию 2-(3-арилхиноксалин-2-ил)-1H-бензимидазол-6-карбоновых кислот **3** с 1,2-диаминобензолами **2** как показано ниже [3].



Предложенный метод открывает легкий путь к 2,5'-бибензимидазолам по сравнению с известными методами, включающие двойное использование модифицированной реакции либо Филлипса-Ладенбурга, либо Вайденхагена или реакций Филлипса-Ладенбурга и Вайденхагена совместно. Суммарные выходы желаемых продуктов в этих методах редко превышают 20%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №14-23-00073-н).

Литература:

- [1] V.A. Mamedov, *RSC Adv.* 2016, 6, 42132-42172.
- [2] A. Hassner and I. Namboothiri, *Organic Syntheses Based on Name Reactions*, 3rd edn., Elsevier, Amsterdam, 2012, p. 299
- [3] V.A. Mamedov, N.A. Zhukova, V.V. Syakaev, M.S. Kadyrova, T.N. Beschastnova, I.Kh. Rizvanov, and Sh.K. Latypov, *Chem. Heterocycl. Compd.* 2017, 53, 1003-1013

Синтез и иодциклизация аллилового эфира

2-аллилтионикотиновой кислоты

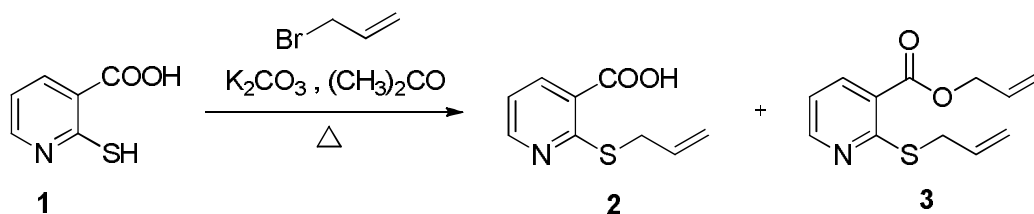
Е.В. Калита, Д.Г. Ким

Южно-Уральский государственный университет (НИУ),
454080, Россия, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76

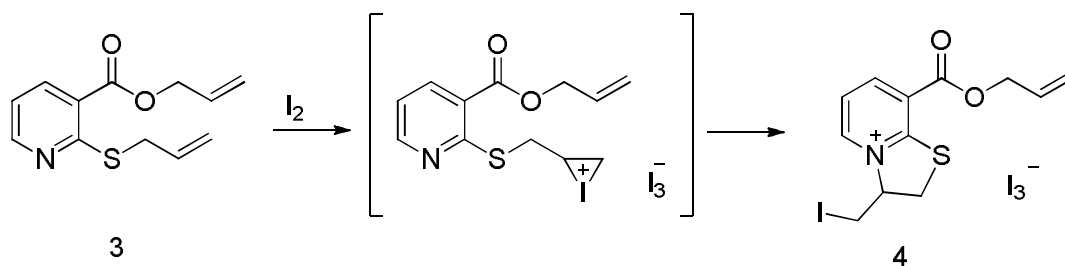
E-mail: berdnik_lena@mail.ru

Производные никотиновой кислоты нашли широкое применение в качестве лекарственных препаратов.

В настоящей работе нами изучено алкилирование 2-меркаптоникотиновой кислоты (**1**) 3-бром-1-пропеном в системе K_2CO_3 -ацетон. Методом ХМС в реакционной смеси обнаружены продукты моно- и диалкилирования: 2-аллилтионикотиновая кислота (**2**) и аллил 2-аллилтионикотинат (**3**). В спектре ЯМР 1H соединения **3** присутствуют сигналы протонов пиридинового кольца в районе 7.29 – 8.67 м.д., групп SCH_2 при 3.82 м.д., и OCH_2 при 4.81 м.д.



Нами изучено взаимодействие 'аллилового эфира **3** с иодом. Установлено, что при иодировании соединения **2** образуется трииодид 8-(аллилокси)карбонил-3-иодметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиридиния (**4**). В спектре ЯМР 1H соединения **4** протоны пиридинового кольца значительно (на 0.64-0.66 м.д.) смещены в слабое поле, что свидетельствует о появлении положительного заряда на атоме азота.



Строение полученных соединений доказано с помощью методов ХМС, ИК и ЯМР 1H .

Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление №211 от 16.03.2013г.), соглашения № 02.А03.21.0011, и в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (номер 4.9665.2017/8.9).

Синтез сaged-эпинефрина для изучения фотоактивации тромбоцитов

О.Ю. Кармацких^{1,2} А.Ю. Воробьев,^{1,2} Д.В. Спирёва¹ и А.Е. Москаленский^{1,3}

¹Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

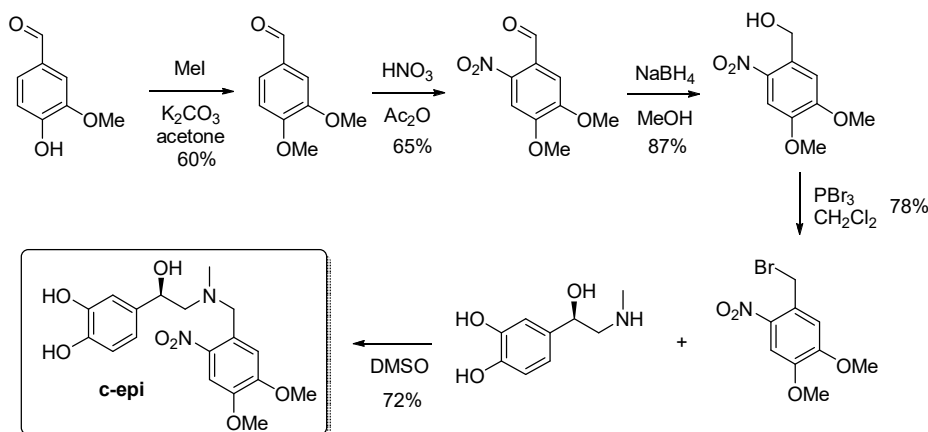
²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова,
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, д. 9

³Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3

E-mail: vor@nioch.nsc.ru

Тромбоциты – клетки крови, которые играют важнейшую роль в системе свертывания крови, а также участвуют в других нормальных и патологических процессах в организме. В последнее время проявляется интерес к изучению фотоиндуцируемой активации и агрегации тромбоцитов [1]. Целью данной работы был синтез фотолабильного производного эпинефрина и исследование возможности активации тромбоцитов под действием света.

В качестве фотолабильной защитной группы была выбрана (4,5-диметокси-4-нитрофенил)-метильная, так как она способна поглощать свет в ближнем УФ и видимой области, а также позволяет избежать образования диастереомеров, как, например, в случае нитрофенилэтильного аналога. Синтез фотолабильного производного эпинефрина был осуществлен исходя из ванилина по следующей схеме:



Далее полученный **c-epi** переводили в гидрохлорид действием HCl в метаноле. Было показано, что без облучения светом **c-epi** не вызывает активации тромбоцитов. Активация эффективно происходит при кратковременном облучении УФ светом ($\lambda \sim 360$ нм).

Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных МК-1715.2018.2

Литература:

[1] Z.-G. Gao, B. Hechler, P. Besada, C. Gachet, K. A. Jacobson. *Biochem. Pharmacol.* **2008**, 75, 1341–1347.

Мультикомпонентный синтез

2,4,6-триарил-3,3,5,5-тетрацианопиперидинов

К. Карпенко,¹ В. Конюхова,² М. Элинсон,¹ А. Верещагин¹

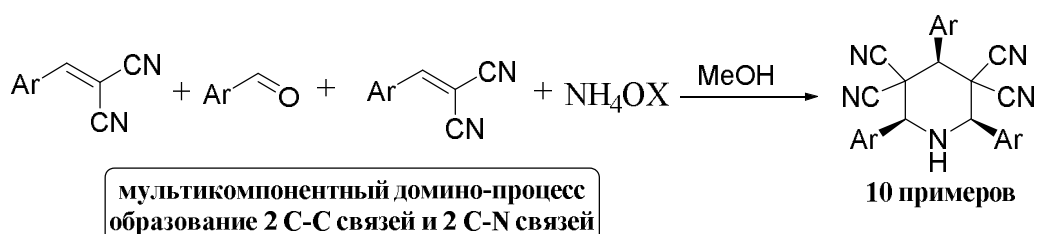
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект 47

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

E-mail: karpenkok_09@mail.ru

Пиперидинсодержащие соединения нашли применение в качестве синтетических лекарственных средств. Известны производные пиперидина, проявляющие противовирусную активность (*N*-метил-2,4,6-трифенилпиперидин эффективен против вируса оспы)¹. На данный момент в литературе известны единичные примеры мультикомпонентного синтеза замещенных пиперидинов². Разработка экономически оправданных методов синтеза производных пиперидина является актуальной задачей современной органической химии.

Нами установлено, что мультикомпонентная домино-реакция замещенных бензилиденмалонитрилов и бензальдегидов в присутствии ацетата аммония или водного аммиака в метаноле приводит к образованию 2,4,6-триарил-3,3,5,5-тетрацианопиперидинов, с выходами 75-97%:



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

Литература:

- [1]. Решетов П.В., Кривенько А.П., Борско Е.И., Владыко Г.В., Коробченко Л.В. *Химико-фармацевтический журнал*, 1990, 12, 27-29.
- [2]. Hui Liu, Zhengquan Zhou, Qian Sun, Yun Li, Yan Li, Jinliang Liu, Peiyun Yan, Dandan Wang, and Cunde Wang. *Combinatorial Science*, 2012, 14, 366–371.

Молекулярное моделирование реакции образования продукта взаимодействия 4-гидрокси-2-метил-6-фенилбензо[с][1,7]нафтиридин 5-оксида с трифторидом бора

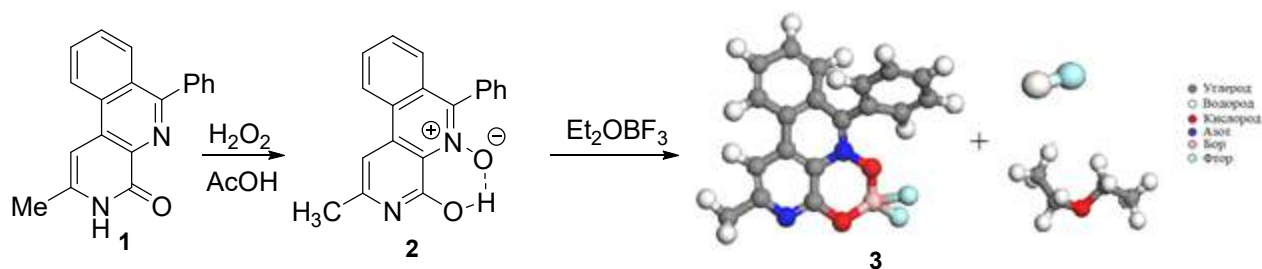
Т.Р. Каюмова,¹ А.Л. Шацаускас,^{1,2} П.В. Стищенко¹ и А.С. Фисюк^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Омский государственный технический университет», 644050, Россия, Омск, пр. Мира, 11

² ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского», 644077, Россия, Омск, пр. Мира, 55а

E-mail: t_kaumova36@mail.ru

Реакцией бензо[с][1,7]нафтиридин-4(3H)-она **1** [1] с перекисью водорода в уксусной кислоте получена ранее неизвестная N-окись **2**. Известно, что пиридоны-1 могут существовать в таутомерной форме - 2-гидроксипиридинов [2]. Расчеты энергии образования различных таутомеров в газовой фазе показали, что для соединений **1** и **2** наиболее устойчивыми является таутомерные формы бензо[с][1,7]нафтиридин-4(3H)-она **1** и 4-гидроксибензо[с][1,7]нафтиридин-5-оксида **2**.



Мы рассчитали энергии образования и геометрию двух продуктов взаимодействия N-окиси **2** с бором методом теории функционала плотности с помощью программы QUANTUM ESPRESSO, функционал PBE, псевдопотенциалы Goedecker-Hartwigsen-Hutter-Teter, энергия отсечки 640 эВ, с учетом ван-дер-ваальсовых поправок [3]. В первом случае продукт содержал фенильное кольцо **3**, возле которого создавались большие угловые и торсионные напряжения (см. рисунок), вследствие чего реакция образования такого комплекса оказалась энергетически не выгодна ($\Delta E_1 = 0,29$ эВ). Поэтому мы исследовали комплекс без фенильного кольца, который оказался энергетически устойчивым ($\Delta E_2 = -0,2$ эВ).

Литература:

- [1] I. V. Kulakov, A. L. Shatsauskas, M. V. Matsukevich, I. V. Palamarchuk, T. M. Seilkhanov, Y. V. Gatilov, A. S. Fisyuk, Synthesis. 2017, 49, 3700-3709
- [2] Общая органическая химия./Под.ред. Д.Бартона и У.Д.Оллисаю Т.8.Азотсодержащие гетероциклы./Под. Ред. П.Г. Сэммса – Пер. с англ./Под.ред. Н.К. Кочеткова. – М.; Химия, 1985
- [3] P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter 21 395502. 2009, <http://www.quantum-espresso.org>; J. P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865; Phys.Rev.B58, 3641.1998; B54, 1703. 1996; S. Grimme, J. Comp. Chem. 27, 1787 2006

Разработка методики выделения коросоловой кислоты из экстракта *Lagerstroemia speciosa*

Д. Каюрин,¹ Н. Комарова,¹ О. Саломатина,¹ Н. Салахутдинов^{1,2}

¹Новосибирский институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,
Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова,
2

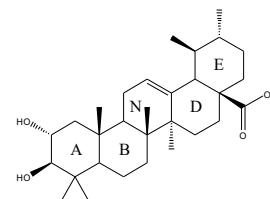
E-mail: d.a.kayurin@chemomsu.ru

Коросоловая кислота является пентациклическим тритерпеноидом урсанового ряда, который обладает широким спектром биологической активности, в том числе гипогликемической [1]. Коросоловая кислота содержится в ряде растений, кустарников и деревьев семейств *Bignoniaceae*, *Rosaceae*, *Lagerströemia* и т.д. [2]. Основным источником коросоловой кислоты являются листья *Lagerstroemia speciosa* (семейство *Lagerströemia*) и *Eriobotrya japonica* (семейство *Rosaceae*), содержащих 0.85% [3] и 0.36% [4] соответственно.

Целью данного исследования является выделение коросоловой кислоты из тритерпеновой фракции экстракта *Lagerstroemia speciosa*. По данным ВЭЖХ данная фракция содержит три основных пика, которые, предположительно, соответствуют тритерпеновым кислотам. Для определения качественного состава экстракта сырье было обработано диметилсульфатом с получением соответствующих метиловых эфиров. Основные компоненты были выделены и идентифицированы методами ЯМР ¹H и ¹³C. Выявлено, что экстракт содержит тритерпеновые кислоты урсанового и олеананового ряда с различным количеством гидроксильных групп в кольце А (одну, две и три).

В ходе работы разрабатывается два подхода по выделению коросоловой кислоты. Первый заключается в последовательной экстракции из сырья различными растворителями в соответствии с увеличением элюирующей силы. При экстракции гексаном и тетрахлорметаном извлекаются неполярные компоненты, не содержащие тритерпеноидов. Дальнейшая экстракция толуолом приводит к извлечению тритерпеноидов с одной гидроксильной группой. Последующее увеличение полярности растворителей (CHCl₃, MeO_t-Bu, EtOAc, MeOH, EtOH), приводит к получению фракций с различным соотношением тритерпеноидов содержащих две и три гидроксильные группы. Второй метод основан на трансформации тритерпеноидов в их производные. Показано, что обработка спиртового раствора экстракта водным раствором карбоната калия позволяет переводить тритерпеноиды с тремя гидроксильными группами в раствор.

Таким образом используя вышеописанные методы из смеси тритерпеноидов можно отдельно выделить смеси тритерпенов с одной, двумя и тремя гидроксильными группами.



Литература:

- [1] S. J. Stohs, H. Miller and G. R. Kaats, *Phytother. Res.* 2012, 26, 317–324
- [2] G. Sivakumar, D. R. Vail, et al. *Biotechnol. J.* 2009, 4, 1704–1711
- [3] K. Jayakumar, J. Sajan, et al. *Phytochemistry*, 2014, 106, 94–103
- [4] H. Changping, C. Longsheng, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2006, 24, 492-494

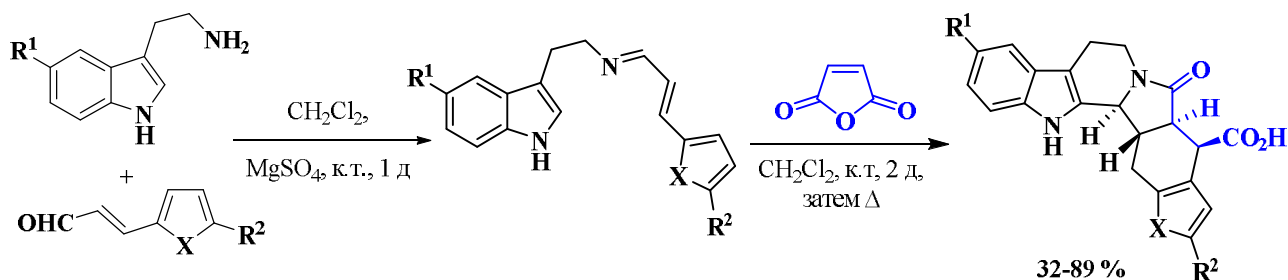
**Тандемное ацилирование / циклизация Пикте-Шпенглера / [4 + 2]
циклоприсоединение / [1,3] -Н сдвиг в синтезе тетрагидро-β-карболинов,
слитых с фуру [2,3-f] изоиндольным ядром**

Е.А. Квятковская, К.К. Борисова и А.А. Зиманкова

Российский Университет Дружбы Народов, 115419, Россия, Москва, Орджоникидзе, 3

E-mail: liza_kv3094@mail.ru

В работе описано диастереоспецифичное циклоприсоединение малеинового ангидрида к азометинам, полученных на основе триптамина и 3-фурил(тиенил) акролеинов, которое приводило к образованию гексациклов, содержащих β-карболин, слитый с фуру [2,3-f] изоиндолом.



№	R ¹	R ²	X	Выход, %	Растворители для перекристал.
a	H	H	O	69	i-PrOH/DMF
b	Me	H	O	56	i-PrOH/DMF
c	MeO	H	O	89	DMF
d	F	H	O	78	DMF
e	H	Me	O	32	DMF
f	MeO	Me	O	78	DMF
g	H	H	S	53	DMF
h	MeO	H	S	78	DMF

Тандемная реакция включает в себя четыре последовательные стадии: ацилирование альдиминов, циклизацию Пикте-Шпенглера, внутримолекулярную реакцию Дильса-Альдера и [1,3]-протонный сдвиг и приводит к образованию пяти новых σ-связей, трех циклов и четырех ассиметричных центров с предсказуемой конфигурацией.

Литература:

- [1] Zubkov, F. I.; Zaytsev, V. P.; Mertsalov, D. F.; Nikitina, E. V.; Horak, Y. I.; Lytvyn, R. Z.; Homza, Y. V.; Obushak, M. D.; Dorovatovskii, P. V.; Khrustalev, V. N.; Varlamov, A. V. *Tetrahedron* **2016**, 72, 2239-2253
[2] Zaytsev, V. P.; Zubkov, F. I.; Toze, F. A. A.; Orlova, D. N.; Eliseeva, M. N.; Grudin, D. G.; Nikitina, E. V.; Varlamov, A. V. *J. Heterocycl. Chem.* **2013**

Синтез производных дегидроабиетиламина – нового класса ингибиторов TDP1

**К. Ковалева,^{1,2} О. Яровая,^{1,2} Е. Мамонтова,³ А. Захаренко,³ О. Захарова,³ О. Олешко,²
А. Кононова,² С. Черезис² и Н. Салахутдинов¹**

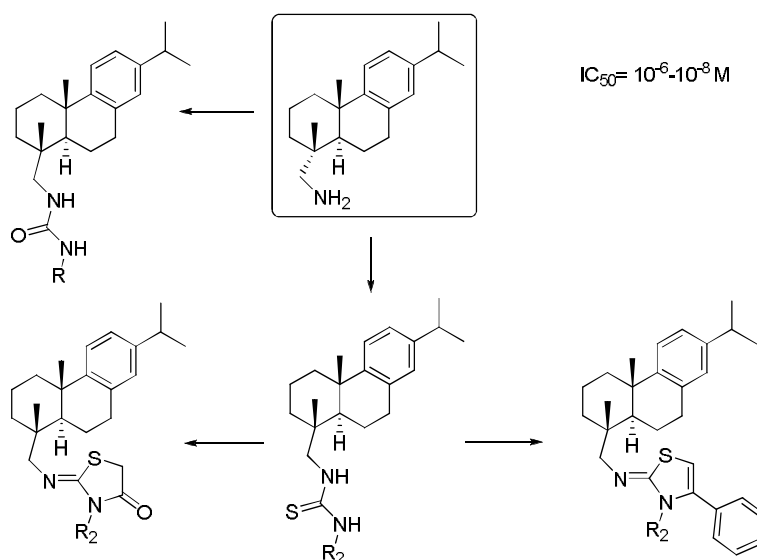
¹Новосибирский Институт Органической Химии им. Н. Н. Ворожцова, 630090, Россия,
Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 9

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090,
Россия, Новосибирск, ул. Пирогова 2

³Институт химической биологии и фундаментальной медицины, 630090, Россия,
Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 8

E-mail: kseniya.kovaleva3103@yandex.ru

В последнее время соединения - ингибиторы репарации ДНК рассматриваются как потенциальные лекарства и их поиск является одним из путей создания эффективной терапии сердечно-сосудистых, нейродегенеративных и онкологических заболеваний. Ранее в литературе не было описано ни одного примера изучения активности производных смоляных кислот в качестве ингибиторов ферментов репарации. В ходе данной работы нами был обнаружен новый класс ингибиторов тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1. Нами был синтезирован набор соединений производных дегидроабиетиламина, содержащих фрагмент мочевины, тиомочевины, иминотиазолидиноновый и тиазол-2(3H)-илиденовый гетероциклические фрагменты.



Было показано, что данные соединения способны ингибировать фермент в низких концентрациях $10^{-6} - 10^{-7}$ М. К тому же синтезированные соединения помимо высокой активности показали незначительную токсичность, что делает их отличными кандидатами для дальнейших исследований.

Синтез синего антрахинонового красителя для полимерных материалов

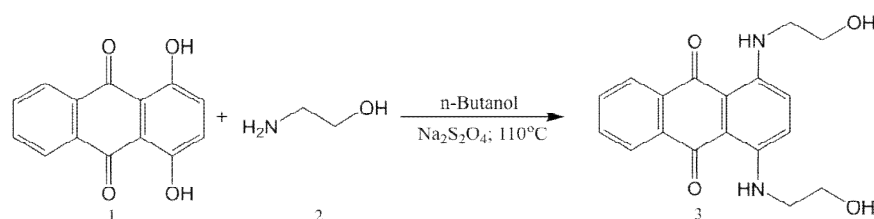
С.А. Колосков, В.С. Мирошников

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

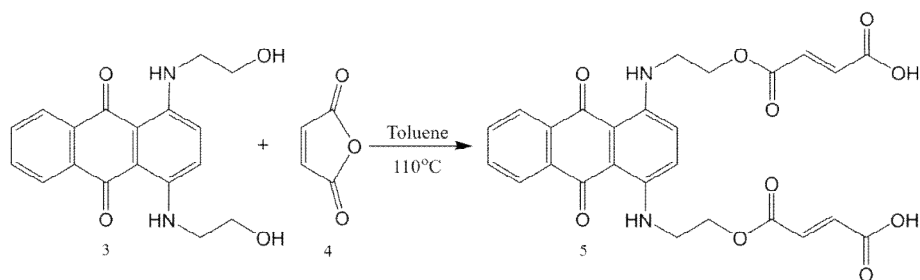
E-mail: koloss200@gmail.com

Целью данной работы является синтез нового синего красителя, который должен отвечать требованиям для окраски в массе термопластичных полимеров.

Исходным соединением для синтеза является хинизарин (1), который в условиях восстановительного аминирования этаноламином (2) был превращен в 1,4-диалкиламиноантрахинон (3) (рис. 1) [1].



Наличие периферийной гидроксигруппы в соединении (3) было использовано для увеличения фрагмента молекулы [2]. Для этого было проведено взаимодействие красителя (3) с малеиновым ангидридом и получен синий антрахиноновый краситель (4) с достаточно длинным заместителем при аминогруппе (рис 2).



Разветвленная система красителя должна удерживать хромофор в толще материала. Наличие карбоксильной группы может быть использовано для дальнейшей его модификации.

Литература:

1. В. Н. Лисицын, *Химия и технология ароматических соединений*, Москва, Дели Плюс, 2014, 391, 215.
2. Б. И. Степанов, *Введение в химию и технологию органических красителей*, Москва, Химия, 1984, 592, 212.

Получение гликолида из хлорацетата натрия

А. Лукьянов, В. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: a.e.lukianov@gmail.com

Биоразлагаемые полимеры используются как замена традиционных пластиков в упаковке, а также применяются для изготовления биорезорбируемых медицинских изделий (имплантаты, матриксы, хирургические нити) и пролонгированных лекарств [1]. К широко используемому классу таких биоразлагаемых полимеров относятся полимеры на основе оксикарбоновых кислот (молочная, гликолевая (ГК)).

Основным способом получения гликолида является поликонденсация гликолевой кислоты с дальнейшей деполимеризацией полученного олигомера ГК до гликолида [2].

В данной работе гликолид получали путем при нагреве технического хлорацетата натрия под вакуумом [3, 4]. Считается [5], что при нагревании до 180°C эта соль полимеризуется до олигомера ГК, а при дальнейшем нагревании до 300°C олигомер деполимеризуется до гликолида. Данный метод позволяет получать гликолид в одну стадию и большим выходом по сравнению с классическим методом. Схема синтеза гликолида из хлорацетата натрия представлена на рисунке 1.

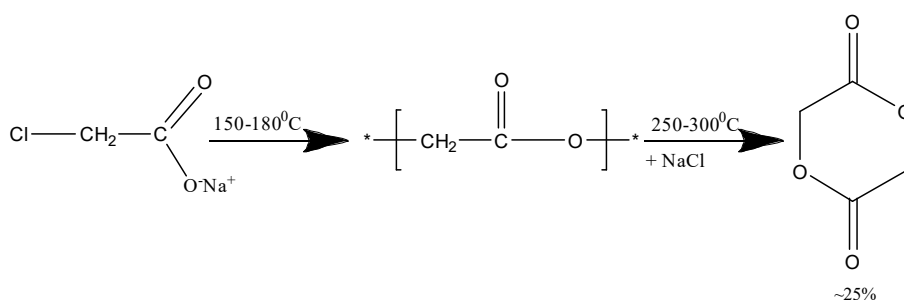


Рис. 1.

Выход гликолида сильно зависит от температуры, значения вакуума и объема реакционной массы. Полученный гликолид был очищен перекристаллизацией из этилацетата, хлороформа и ацетонитрила. Далее гликолид использовался для синтеза сополимеров.

Литература:

- [1] J. Rajeev, *Biomaterials*. **2000**, 21, 2475–2490
- [2] K. Takahashi, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, *Polymer*. **2000**, 41(24), 8725-8728
- [3] A. Sporzyński, W. Kosay, H. Briscoe, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. **1949**, 68(7), 613-618
- [4] M. Epple, L. Tröger, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1996**, 1, 11-16
- [5] Д. Поляков, И. Чеботарева, В. Селихова, Ю. Зубов, *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. **1998**, 40(12), 1925-1931.

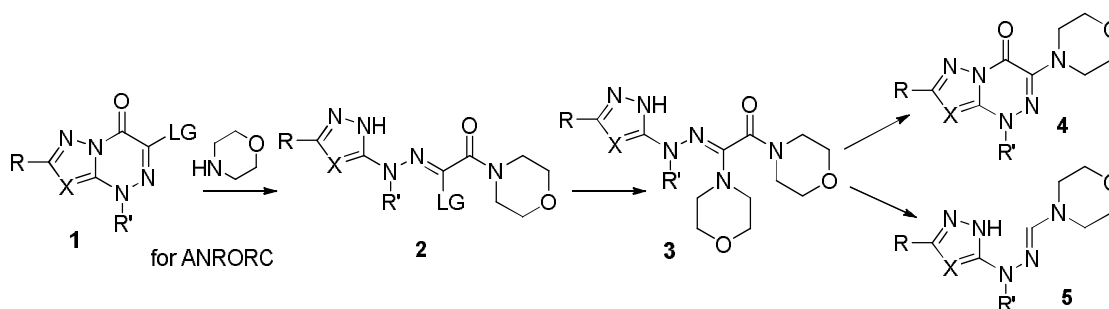
Механизм ANRORC в нуклеофильном замещении в 4-алкилазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-7-онах

**Д.Н. Ляпустин, Е.Н. Уломский, Е.М. Мухин, Е.К. Воинков, В.В. Федотов, К.В. Саватеев,
Р.А. Дрокин, Д.В. Тюфяков, В.Л. Русинов**

*Кафедра Органической и Биомолекулярной Химии, Уральский Федеральный Университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 62000, Россия, Екатеринбург, ул. Мира 19,
Тел. +7 343 375-45-01.*

E-mail: lyapustin.danil@yandex.ru

Одним из факторов актуальности таких исследований является то, что соединения этой группы проявляют широкий спектр биологического действия [1]. Возможность превращений таких соединений под действием биогенных нуклеофилов является весьма важным с точки зрения их возможных трансформаций в организме.



Первая стадия нуклеофильного замещения в 4-алкил-6-нитроазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-7-онах **1** представляет собой процесс A_N не по наиболее очевидному центру ипсо-атаки рядом с уходящей группой, а по карбонильному фрагменту с образованием нестабильных анионных аддуктов, легко раскрывающихся в гидразоны **2**. Последующие превращения **2** протекают по пути замещения нитрогруппы с образованием диморфолиноэтанонов **3** и их последующей циклизации в триазины **5**. Причиной образования морфолинометанов **4** является формирование воды и гидролиз амидов **3**.

Таким образом, нуклеофильное замещение нитрогруппы в описываемом ряду соединений протекает не по типу ипсо-замещения, а в соответствии с ANRORC механизмом.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда № 16-13-00008.

Литература:

[1] O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, V. L. Rusinov. Her. Russ. Acad. Sci. 2016; 86: 206 - 212.

Конъюгаты терапевтических и диагностических агентов с тканеспецифическими лигандами для направленного транспорта в клетки печени

С.Ю. Маклакова,¹ В.В. Гопко,¹ А.Д. Чупров,¹ И.В. Салтыкова,¹ Т.С. Зацепин,^{1,2}
Е.К. Белоглазкина,¹ Н.В. Зык,¹ А.Г. Мажуга^{1,3}

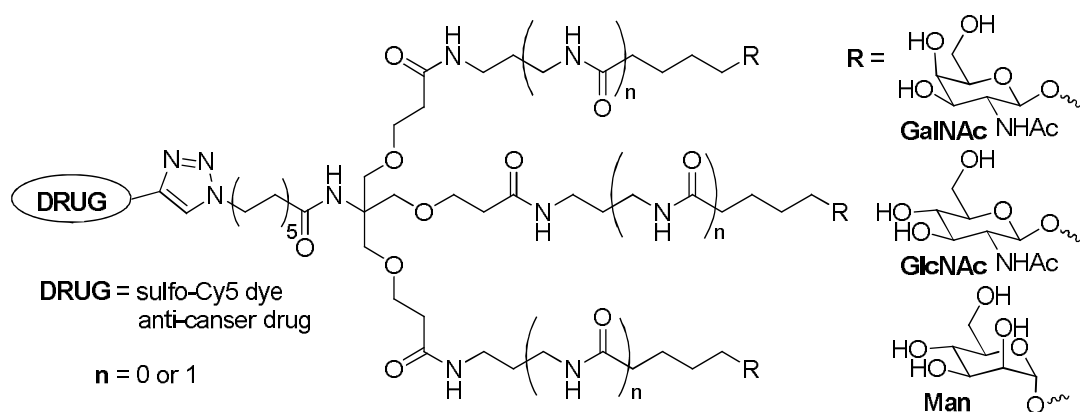
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1/3

²Сколковский институт науки и технологий, 143025, Россия, Москва, ул. Нобеля, 3

³Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9

E-mail: maklakova.svetlana91@gmail.com

Перспективными мишенями для направленного транспорта биологически активных веществ в клетки печени являются асиалогликопротеиновый и маннозный рецепторы. Первый представлен на поверхности гепатоцитов и селективно связывается с остатками N-ацетилгалактозамина, второй экспрессируется макрофагами печени и распознает остатки маннозы и N-ацетилглюкозамина. Известно, что лучшее связывание с лектинами демонстрируют лиганды с несколькими углеводными остатками [1,2].



Данная работа посвящена синтезу конъюгатов лигандов рецепторов с терапевтическими (доксорубицином и паклитакселом) и диагностическими (sulfo-Cy5) агентами, а также *in vitro* изучению их биологических свойств: связывания с рецептором и цитотоксичности (на клеточной линии гепатоцеллюлярной карциномы человека HepG2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Сколковского института науки и технологий (Договор № 182-MRA от 01.10.2013 г)

Литература:

- [1] A.A. D'Souza, P.V. Devarajan, J. Control. Release. **2015**, 203, 126-139.
[2] M. Bilzer, F. Roggel, A.L. Gerbes, Liver International. **2006**, 26, 1175-1186.

Синтез бирадикальных систем через образование амидной связи

Е.А. Мартынка, П.В. Петунин, Д.Е. Воткина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

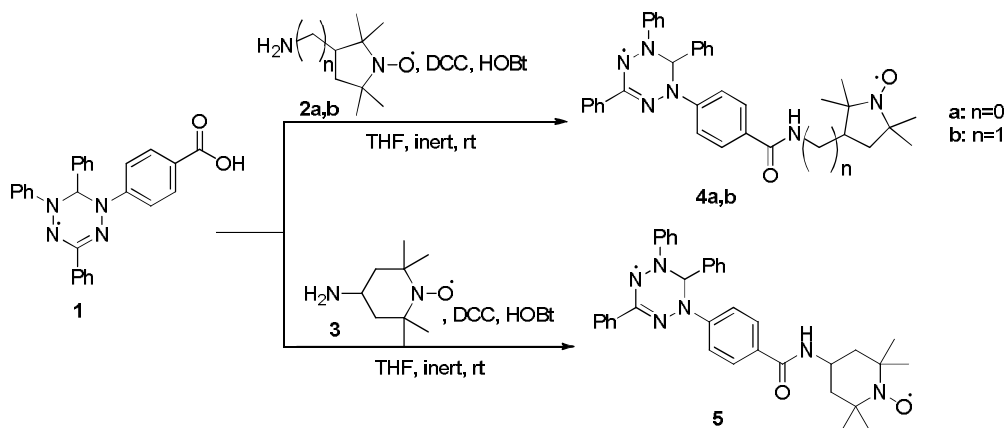
E-mail: ekaterinamartynko@tpu.ru

Стабильные органические радикалы находят широкое применение в создании новых магнитных материалов [1]. Олигорадикальные системы проявляют уникальные магнитные свойства [2]. Одним из линкеров в таких системах является амидная связь, которая обеспечивает эффективное спин-спиновое взаимодействие [3].

В данной работе вердазильные радикалы были использованы для синтеза гетеро-бирадикалов на основе амидной связи. Вердазили обладают рядом существенных преимуществ: они устойчивы к воздействию воздуха и влаги и могут быть выделены в твердом виде [4], однако в литературе не описаны синтезы таких систем.

Нами был разработан синтез вердазильного радикала, содержащего COOH-группу, проведено моделирование аминолиза полученного радикала с использованием циклогексиламина и различных методов активации карбоксильной группы. В результате была выбрана активация через образование эфира в системе DCC/1-гидроксибензотриазол.

После оптимизации условий образования амидной связи нами был проведен синтез бирадикалов **4a**, **4b** и **5** из вердазильного радикала **1**, радикалов **2a,b** и 4-амино-ТЕМПО **3**. Характеризация продуктов была проведена с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса.



Литература:

- [1] Lloveras V. et al. //Chem. Eur. J. – 2016. – Т. 22. – №. 5. – С. 1805-1815;
- [2] Gallagher N. M. et al. //J. Am. Chem. Soc. – 2016. – Т. 138. – №. 30. – С. 9377-9380;
- [3] Liu Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Т. 135. – №. 6. – С. 2350-2356;
- [4] Hicks R. Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds. – Wiley&Sons, 2011, 245 с.

Синтез новых производных 11Н-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-онов – потенциальных ингибиторов JNK3 киназы

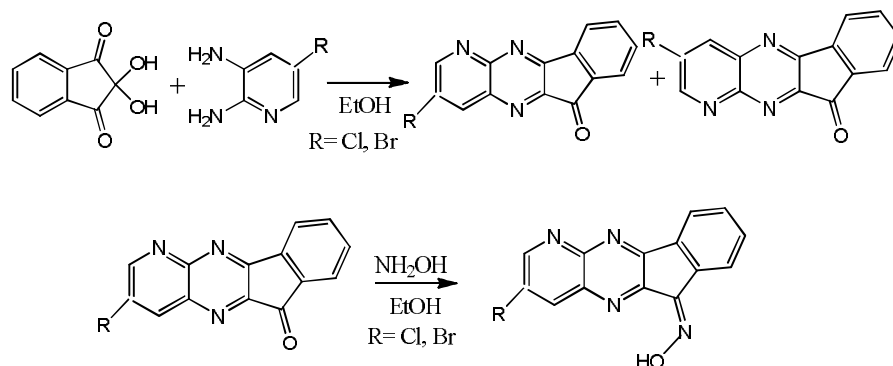
В.В. Матвеевская, А.С. Потапов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, Томск, пр-т Ленина, 30
E-mail: matveevskayavv@mail.ru*

JNK (с-Jun N-terminal kinases) относятся к стресс-активируемым протеинкиназам, активация которых происходит под действием различных внешних и внутренних факторов: воспалительные процессы, изменение уровня содержания активных форм кислорода, УФ излучение, тепловой и осмотический шок. JNK играют важную роль в процессах дифференцировки, пролиферации и апоптоза клеток. Особое внимание привлекает участие JNK, в частности JNK3, в патогенезе постишемического реперфузионного синдрома, в связи с чем актуальной задачей является поиск эффективных специфических ингибиторов JNK.

Ранее было показано, что оксим 11Н-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (IQ-1) и его натриевая соль (IQ-1S) являются активными специфическими ингибиторами JNK и могут рассматриваться как модельные соединения при разработке новых препаратов для нейропротекторной терапии. Однако соединения IQ-1 и IQ-1S имеют низкую растворимость в воде, что затрудняет проведение исследований *in vivo*.

Нами были получены некоторые производные 11Н-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-онов по реакции галогензамещенных диаминопиридинов с нингидрином и последующим оксимированием полученных кетонов.



Важно отметить, что в случае галогензамещенных производных образовывались два изомера, в отличие от незамещенных – в этом случае реакции протекали региоспецифично. Аминогруппы в диаминопиридинах имеют разную реакционную способность, что приводит к образованию преимущественно одного из возможных изомеров. Введение атомов галогенов приводит к перераспределению электронной плотности в пиридиновом ядре, изменению реакционной способности аминогрупп и, как следствие, к образованию значительных количеств второго изомера. Так, для бромзамещенных производных соотношение изомеров по данным ЯМР спектроскопии составило 1:1.

Таким образом, известный способ получения оксима 11Н-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она был адаптирован для синтеза его галогенпроизводных. Полученные соединения были предоставлены для проведения биологических исследований.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки в рамках проекта № 4.8192.2017/8.9

Синтез 11Н-бензо[*b*]карбазолов на основе фотоиндуцированной циклодегидратации

В. Мелехина,¹ В. Митянов^{1,2} и М. Краюшкин¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
11999, Россия, Москва, Ленинский просп., 47

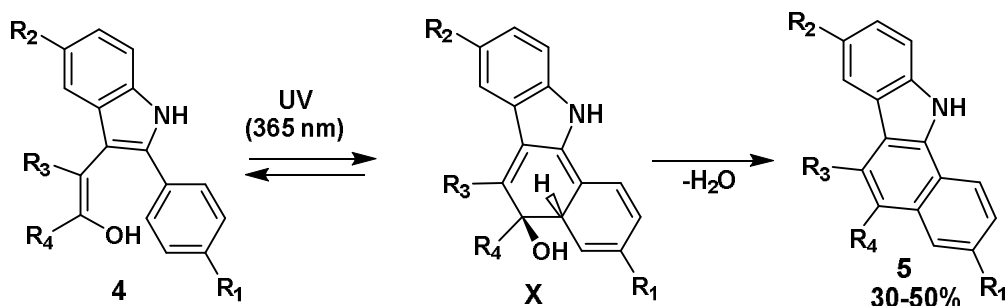
²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 12504, Россия,
Москва, Миусская пл., 9

E-mail: melekhinavg@gmail.com

Предложен новый подход к синтезу 11Н-бензо[*b*]карбазолов **5** из производных индола **4**, содержащих вицинально расположенные арильный и гидроксивинильный фрагменты. Благодаря наличию 1,3,5-гексаatriеновой системы соединения **4** могут претерпевать фотоиндуцированную 6π-электроциклизацию с образованием метастабильной формы **X**, которая легко элиминирует воду.



Действительно, облучение индолов **4** УФ-светом с длиной волны $\lambda = 356$ нм приводит к 11Н-бензо[*b*]карбазолам **5**.



Заместители R^1 - R^4 могут варьироваться в достаточно широких пределах, что с учетом простоты проведения процесса и легкости выделения соединений **5** с препаративными выходами позволяет рассматривать описанную реакцию как общий метод синтеза полициклических соединений.

Синтез новых элементоорганических сополимеров на основе полидиметилсилоксанов и аминофосфонатов

С. Миленин,¹ Р. Хайрова,² И. Стойков,² А. Музафаров^{1,3}

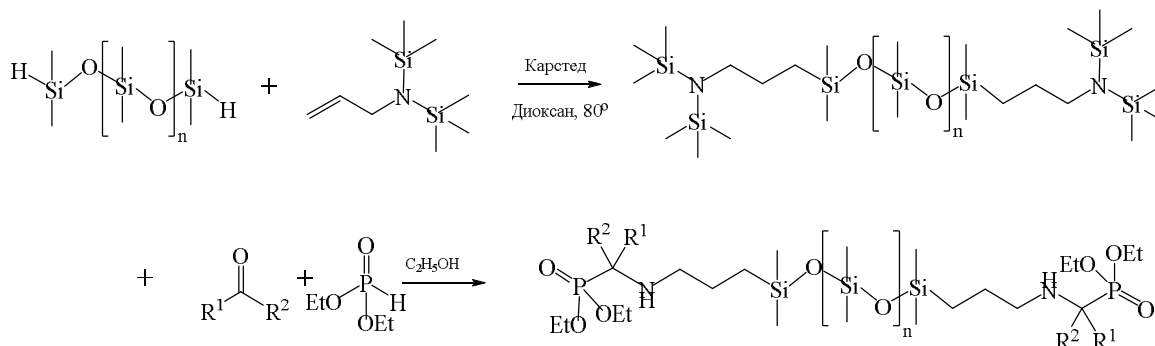
¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
117393, Российская Федерация, Москва, ул. Профсоюзная, 70

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М.
Бутлерова, 420008, Российская Федерация, Казань, ул. Кремлевская, 18

³ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Российская
Федерация, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail: Serphe@mail.ru

Полидиметилсилоксаны являются наиболее используемыми продуктами в кремнийорганической химии, и сополимеры на его основе получают все большее распространение, ввиду высокого потенциала их практического применения. Однако, ПДМС с аминофосфонатными заместителями остаются мало изученными, а описанные в литературе структуры - это в основном сшитые, нерастворимые материалы. Ранее нами был разработан удобный подход функционализации модельных силоксановых соединений [1-2], поэтому было предложено распространить разработанную методику на силоксановую структуру линейного строения, содержащую концевые гидридсилильные группы.



В данной работе нами были получены ПДМС с концевыми аминофосфонатными группами по разработанной ранее методике, включающей реакцию гидросилилирования N,N-бистриметилсилилаллиламина, а так же ПДМС, содержащие аминофосфонатные заместители в боковой цепи полимера, по поликонденсационному механизму. Строение полученных продуктов были доказано различными методами физико-химического анализа – спектроскопией ЯМР ¹H, ³¹P, ¹³C, ²⁹Si, ИК спектроскопией и гель-проникающей хроматографией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-303-50014 -мол_нр).

Литература:

- [1] Р. Хайрова, С. Миленин, Г. Черкаев, И. Стойков, А. М. Музафаров. Изв. АН Сер. хим. **2016**, 1285-1288.
[2] R. Khairova, S. Milenin, G. Cherkaev, I. Stoikov, A. Muzafarov. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, **2016**, Issue 11-12, Pages 1617-1618

Окислительные реагенты на основе иодбензолсульфокислот

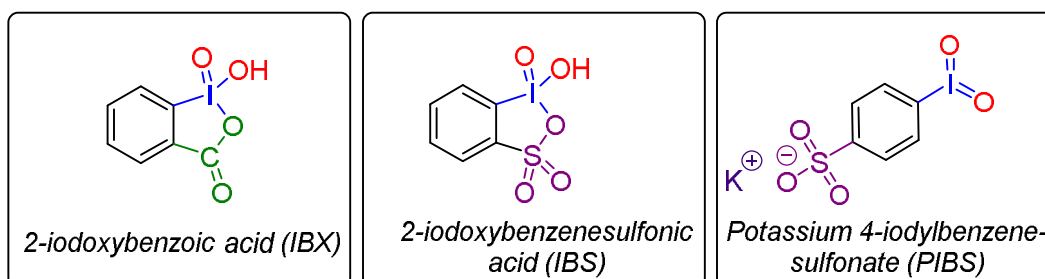
И.А. Миронова, М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: iam6@tpu.ru

Химия поливалентного иода привлекает огромное внимание и на сегодняшний день данная область стремительно развивается. Особый интерес представляют соединения на основе иодбензолсульфокислот, которые являются перспективными реагентами в органическом синтезе.

2-Иодоксибензолсульфокислота (IBS) представляет собой сульфоаналог 2-иодоксибензойной кислоты (IBX) и проявляет намного более сильные окислительные свойства по сравнению с IBX и её производными. Нами предложен улучшенный метод получения IBS без использования каких-либо органических растворителей, которые могут привести к побочной реакции. Это позволило выделить желаемый продукт с минимальным количеством неорганических примесей и впервые провести PCA.



4-Иодилбензолсульфонат калия (PIBS) является термически стабильным и водорастворимым окислителем на основе поливалентного иода, в частности, данный реагент полезен при окислительном иодировании алкенов, алкинов и кетонов. Более того, PIBS может быть регенерирован из реакционной смеси обработкой водного экстракта с Oxone при 60°C и последующей фильтрацией осадка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-53-10046 КО_a).

Литература:

- [1] Kopysov, A. Y et al. Eur. J. Org. Chem. **2006**, 4791-4795.
- [2] Uyanik M., Akakura M., Ishihara K. JACS. **2009**, 131, 251-262.
- [3] Mironova I.A., Yusubov M.S. et al. Curr. Org. Synth. **2016**, 13, 629-637

Полимерные сорбенты для извлечения цианобактерий и микроводорослей на основе полиэтиленimina

А.С. Морозов^{1,2} И.В. Бессонов,^{1,2} С.Г. Васильева,² А.А. Орлова,² Е.С. Лобакова²

¹АО «Перспективные медицинские технологии»,
119992, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 75Г.

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, биологический
факультет, 119234, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12

E-mail: morozovas84@gmail.com

Использование иммобилизованных микроводорослей и цианобактерий в биоремедиации сточных вод и биотехнологии – быстроразвивающаяся и актуальная технология на сегодняшний день. Основными преимуществами иммобилизованных клеток является облегчение сбора биомассы и повышение стойкости к нагрузкам в культурах. Успешное применение иммобилизованных клеток зависит от выбора носителя, который должен сочетать высокое сродство к поверхности клетки и сохранение жизнеспособности микроводорослей и цианобактерий.

В настоящей работе были получены серии пористых носителей на основе сшитого полиэтиленimina с различным содержанием сшивающего агента: от 0,9 до 120 масс%. В качестве сшивающих агентов использовали эпихлоргидрин (ЭХГ) и диэтиленгликоль диглицидиловый эфир (ДЭГ). Реакцию проводили либо при кипячении в толуоле, либо в условиях криополимеризации. Сорбенты были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, СЭМ и измерением элементного состава. Материалы довольно сильно набухают в воде (увеличение массы до 55 раз), причем способность к набуханию резко уменьшается с увеличением степени сшивки. Показано отсутствие или незначительное вымывание органических веществ из материалов при длительной инкубации в воде при 37 °С. Все сорбенты термостойки до 100 °С по данным ТГА.

Эффективность адгезии клеток тестировали на культурах микроводорослей *Chlorella vulgaris* и цианобактерий *Anabaena variabilis* через 3, 24, 48 и 72 ч с момента введения сорбента. Показано, что для всех культур наиболее быструю сорбцию обеспечивают сорбенты с невысокой степенью сшивки: уже через 3 ч наблюдается адсорбция 30-70 % клеток, а через 24 ч – почти 100% клеток. Также следует отметить, что сорбенты, полученные с использованием ЭХГ в качестве сшивающего агента несколько более эффективны, чем сорбенты на основе ДЭГ.

Изучение взаимодействия аминоксимов терпенового ряда с иминиевыми солями

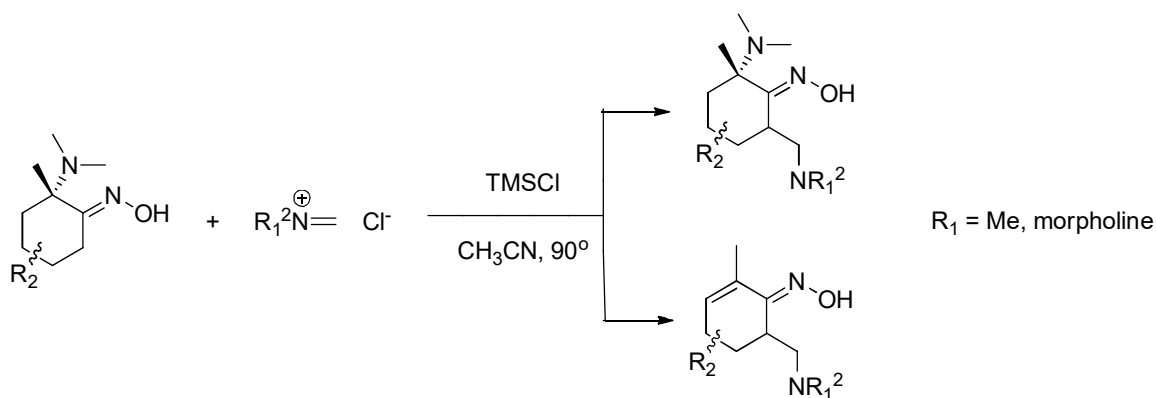
Е.Д. Новикова, А.М. Агафонцев

НИОХ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

E-mail: zvezdochkaX@yandex.ru

Терпены являются широко распространенными и доступными природными соединениями. Одним из наиболее важных достоинств терпенов является то, что их можно выделить из природного сырья в оптически чистом виде, а затем функционализировать с сохранением конфигурации оптически активных центров. Это делает терпены удобным источником хиральности для построения на их основе различных полифункциональных производных. Хиральные α -замещенные оксимины, производные от природных терпенов, имеют большое значение для координационной химии в качестве лигандов. Конденсация по типу реакции Манниха может служить перспективным способом введения в данные соединения дополнительного донорного атома и конструирования на их основе новых хиральных полидентатных лигандов [1].

В настоящей работе были получены продукты реакции Манниха с диметиламином и морфолином на основе α -аминоксиминов ряда 3-карена и лимонена. Кроме того, в ряде случаев аминотетилирование сопровождалось элиминированием α -аминогруппы с образованием α,β -ненасыщенных оксиминов терпенового ряда. Синтез проводили в ацетонитриле с использованием избытка триметилсилилхлорида в качестве защитной группы.



Литература:

- [1] N.B. Gorshkov, A.M. Agafontsev, Yu.V. Gatilov and A.V. Tkachev. *Mendeleev Communications*. **2009**. Vol. 19 – P. 139-140

Новый метода алкилирования ароматических соединений

К.В. Орлова, М.Е. Трусова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: orlova.ksenia.val@gmail.com

На сегодняшний день реакции формирования связи Csp^2-Csp^3 представляют большой практический интерес, но являются малоизученными. Классическим примером подобного превращения является реакция Фриделя-Крафтса, которая имеет ряд существенных недостатков [1].

Ранее нами было показано, что арени diazonий тозилаты (АДТ) (1) вступают в реакцию с ВБФК (2) с образованием соответствующих стиролов (3) (Схема 1)[2].

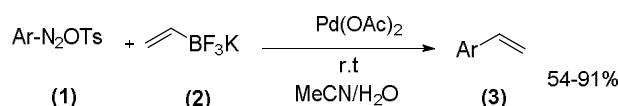


Схема 1- Реакция синтез стиролов

В тех же условиях возможна реакция алкилирования АДТ (1) 3-бутенилтрифторборатом калия (4)

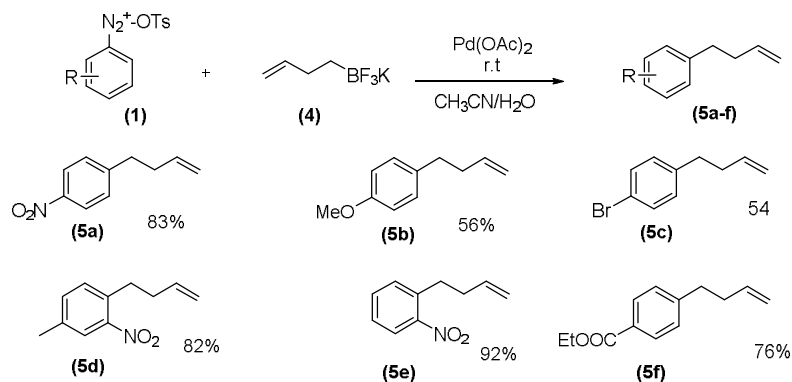


Схема 2-Реакция алкилирование АДТ

Разработан быстрый, не требующий дополнительных реагентов, селективный метод алкилирования ароматических систем, который позволяет получать продукты с различными заместителями

Литература:

Friedel C., Crafts J //Compt. Rend., 1877,(T84),1392-1450.
М. Е. Трусова et al., DOI: 10.1039/c7qo00750g

Окисление метионинсодержащего производного бактериохлорофилла *a* в соответствующий сульфоксид - возможные пути использования и существующие проблемы

В.А. Погорилый,¹ А.Н. Ноев,¹ А.Г. Мажуга,² М.А. Грин¹

¹Московский технологический университет (ИТХТ им. М.В. Ломоносова), Москва

²Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева (РХТУ), Москва

Метионин является протеиногенной незаменимой серосодержащей аминокислотой. Он обладает многими биологическими функциями в организме человека, участвует в процессах метилирования и биосинтеза некоторых соединений. Известны особенности метаболизма метионина и увеличенная потребность в нём у некоторых паталогических линий клеток.

Однако переход метионина в окисленные формы могут осложнять работу с данными соединениями. В одной из предыдущих работ было обнаружено самопроизвольное окисление на воздухе метионинового остатка в конъюгате в метионинсульфоксид. Учитывая сведения об аналогичном переходе в физиологических условиях, было решено произвести целенаправленный синтез конъюгата с метионинсульфоксидом.

Были разработаны условия реакции и проведено окисление конъюгата производного природного бактериохлорофилла *a* (Бхл *a*) с метиловым эфиром L-метионина в соответствующий сульфоксид. (Рис. 2) Основными критериями для выбора условий синтеза было отсутствие процессов рацемизации аминокислотного остатка, образования соответствующего сульфена и изменения бактериохлоринового остатка.

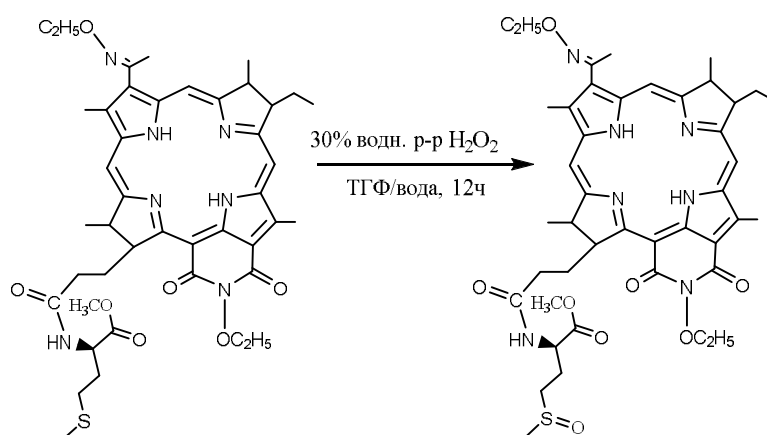


Рис.1 Схема реакции окисления конъюгата производного Бхл *a* с метионином в соответствующий сульфоксид

Реакция проходит селективно с количественным выходом. Возможного изменения в бактериохлориновом остатке не происходит. Полученный конъюгат с метионинсульфоксидом в сухом виде, в отличие от конъюгата с метионином, стабилен на воздухе.

Создание сайт-специфичных искусственных рибонуклеаз на основе имидазолсодержащих пептидомиметиков

П.А. Огурцова,¹ Л.С. Королёва,² И.Ю. Серпокрылова,³ А.С. Павлова,⁴ В.Н. Сильников⁵

¹Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, Пирогова, 1

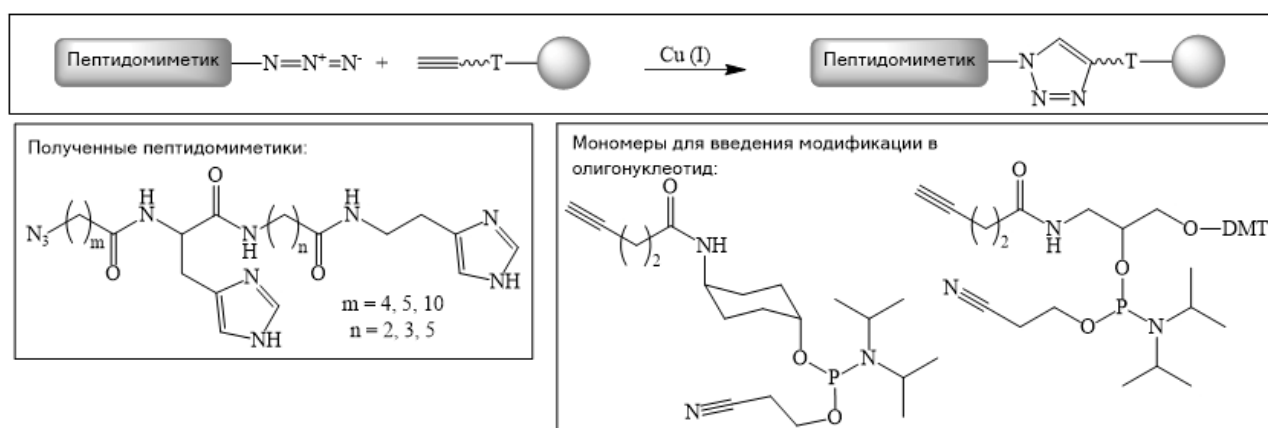
²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8

E-mail: mooncat95@mail.ru

Сайт-специфичные искусственные рибонуклеазы являются перспективными терапевтическими препаратами. Ранее в ИХБФМ СО РАН были получены конъюгаты олигонуклеотидов с имидазолсодержащими пептидомиметиками. Они эффективно и сайт-специфично расщепляли РНК, однако фосфамидная связь, соединяющая части конъюгатов, подвергалась аутокаталитическому гидролизу.

Для получения стабильных конъюгатов олигонуклеотидов с пептидомиметиками в данной работе использована реакция CuAAC. Синтезированы имидазолсодержащие пептидомиметики с азидогруппой. Для введения алкинильной группы в олигонуклеотиды синтезированы ненуклеозидные амидофосфиты. Условия проведения реакции CuAAC отработаны на мононуклеотидных фрагментах на полиакриламидном геле и получено 18 конъюгатов. На модельном РНК-субстрате изучена их рибонуклеазная активность. Наиболее активные пептидомиметики отобраны для получения конъюгатов с олигонуклеотидами.



Литература:

- [1]. N. Tamkovich, L. Koroleva, M. Kovpak, E. Goncharova, V. Silnikov, V. Vlassov, M. Zenkova, Bioorg. Med. Chem. 2016, 24, 1346-1355.
- [2]. V. Silnikov, G. Zuber, J. Behr, R. Giege, V. Vlassov. Phosphorus Sulfur Silicon. 1996, 109-110, 277-280.

Образование гликозидной связи при механохимическом взаимодействии кверцетина и глюкозы по ИК-спектроскопическим данным

С. Мамылов, Д. Орлов

ИХТТМ СО РАН, 630128, Россия, Новосибирск, Кутателадзе, 18

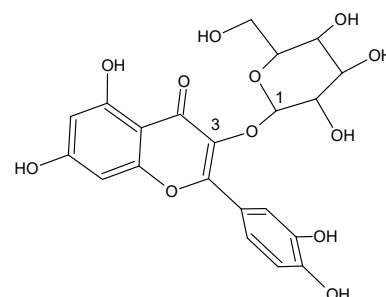
orlovdenv@mail.ru

Флавоноиды и их растворимые в воде гликозиды обладают перспективной биологической активностью. Получение гликозидов взаимодействием полифенола кверцетина с углеводом глюкозой в растворе трудоемко вследствие многостадийности и очень затратно. Механохимическая активация реакционной смеси позволяет упростить синтез гликозидов и получение порошковых препаратов.

Цель настоящей работы – показать возможность механохимического активирования при получении гликозидов, образованных кверцетином и глюкозой, и подтвердить образования гликозидных связей по ИК-спектроскопическим данным.

В [1] показано, что при взаимодействии кверцетина с глюкозой один из предпочтительных продуктов – изокверцитрин, quercetin-3- β -D-glucopyranoside. Существует природное соединение изокверцитрин (рис.)

Для сравнения и в качестве исходных соединений выбраны коммерческие реактивы: глюкоза, кверцетин, изокверцитрин. Механическая обработка смеси порошков глюкозы и кверцетина - в активаторе АГО-2, режим 1 Вт/г.



ИК-спектры моделировались квантово-химически в среде Гауссиан (B3LYP/6-31G*, ССКЦ СО РАН) и получались экспериментально на приборе Tensor 27 (Bruker) в бромиде калия (ЦКП НИОХ СО РАН).

Взаимодействие с образованием гликозидной связи приводит к появлению нескольких полос поглощения в ИК-спектре. Характерными можно считать полосы в диапазоне 950-1050 cm^{-1} , отвечающие сложным колебаниям (рис.) С3(кверцетин) - О(гликозидный) - С1 (глюкопиранозный цикл). Показано появление полос поглощения в сравнении с исходными кверцетином и глюкозой. Положение этих полос близко к таковым в эталонном соединении изокверцитрин. Наличие полос указывает на образование гликозида в процессе механохимического синтеза.

Работа поддержана грантом РФФ №16-13-10200.

Литература:

[1]. С.Мамылов, О.Ломовский, Матер. Всеросс.конф. «Современные проблемы органической химии-2017», р.227

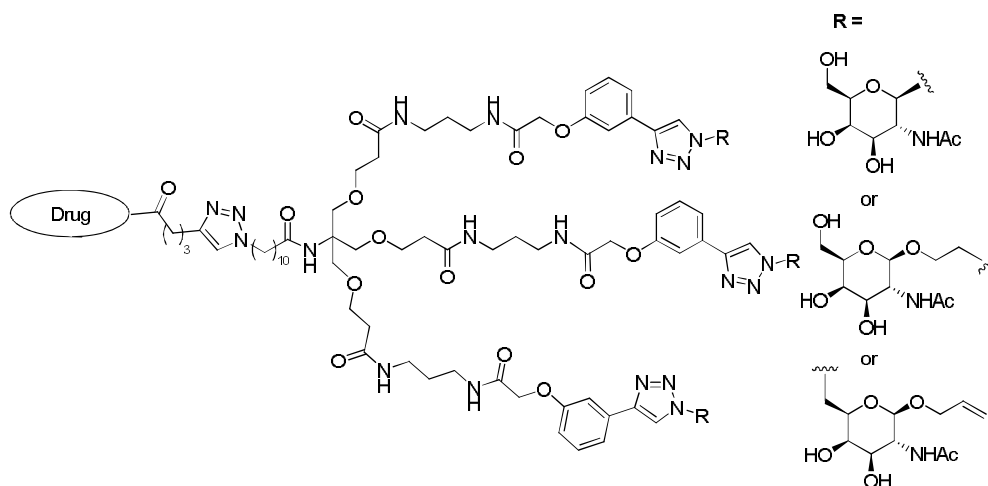
Синтез и исследование биологической активности новых средств адресной доставки противоопухолевых препаратов для терапии ГЦК

**Р.А. Петров, И.В. Кисляков, Е.Э. Ондар, И.В. Салтыкова, Э.Ю. Ямансаров,
Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга**

МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3.

E-mail: petrovrostaleks@gmail.com

По данным ВОЗ, гепатоцеллюлярная карцинома (ГЦК) занимает 5-е место по распространенности и 2-е по смертности среди онкологических заболеваний [1]. Современные препараты, применяемые для химиотерапии, обладают рядом серьезных недостатков, которые возможно исправить, используя средства адресной доставки.



Перспективной мишенью для адресной доставки в гепатоциты является ASGP-рецептор, который селективно распознает производные галактозы [2]. В связи с особенностями строения рецептора и возможностью кумулятивного эффекта связывания нескольких остатков галактозы [3] в работе были синтезированы тривалентные лиганды показанной на рисунке выше структуры, обладающие более высоким сродством к рецептору, чем нативный лиганд (для синтезированных лигандов константа диссоциации комплекса рецептор-лиганд на 5-6 порядков ниже). Лиганды впоследствии были конъюгированы с применяемыми в клинической практике противоопухолевыми агентами (паклитаксел и гемцитабин).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 17-74-30012 и гранта фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям) «УМНИК» №8879ГУ/2015.

Литература:

- [1] World Health Organization: Cancer. Fact sheet. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/>. 2017.
- [2] S. Yu. Maklakova et al, Russ. Chem. Bull., International Edition, **2015**, 64(7), 1655.
- [3] C. A. Sanhueza et al., Journal of the American Chemical Society. **2017**, 139(9), 3528-3536.

Вердазильные радикалы в реакции Соногашира

П.В. Петунин,¹ П.С. Постников,¹ М.Е. Трусова¹ и Е.А. Мостович²

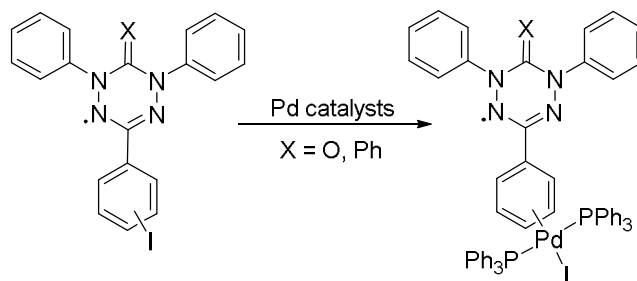
¹Томский политехнический университет, 634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул.Пирогова, 2

E-mail: petuninpavel@tpu.ru

Стабильные радикалы являются одним из перспективных классов органических соединений благодаря возможности их применения в качестве магнитных материалов [1,2]. Несмотря на активную работу в области стабильных радикалов, существует ограниченное число методов их функционализации. Поэтому разработка новых методов модификации радикалов является актуальной задачей.

Нами была проведена функционализация йод-содержащих вердазильных радикалов по реакции Соногашира и оптимизированы условия ее проведения [3]. Однако в ходе протекания реакции было отмечено накопление значительного количества побочного продукта, имеющего радикальную природу. Масс-спектрометрия выделенного побочного продукта позволила предположить формирование стабильного продукта окислительного присоединения палладиевого катализатора по связи C-I в радикале:



Структура соединений была доказана с помощью рентгеноструктурного анализа и, кроме того, было спектроскопия электронного парамагнитного резонанса показала значительное влияние палладиевого фрагмента на распределение электронной плотности в гетероциклической системе. Дальнейшее изучение свойств полученных соединений позволит расширить применение палладий-катализируемых реакций кросс-сочетаний для создания сложных олигорадикальных систем.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №17-33-50040 мол_нр

Литература:

- [1] M. Mas-Torrent, N. Crivillers, C. Rovira and J. Veciana, Chem. rev., **2011**, 112, 2506-2527;
- [2] S. Demir, I. R. Jeon, J. R. Long and T. D. Harris, Coord. Chem. Rev., **2015**, 289, 149-176;
- [3] P.V. Petunin, et al. Eur. J. Org. Chem., **2017**, paper in press

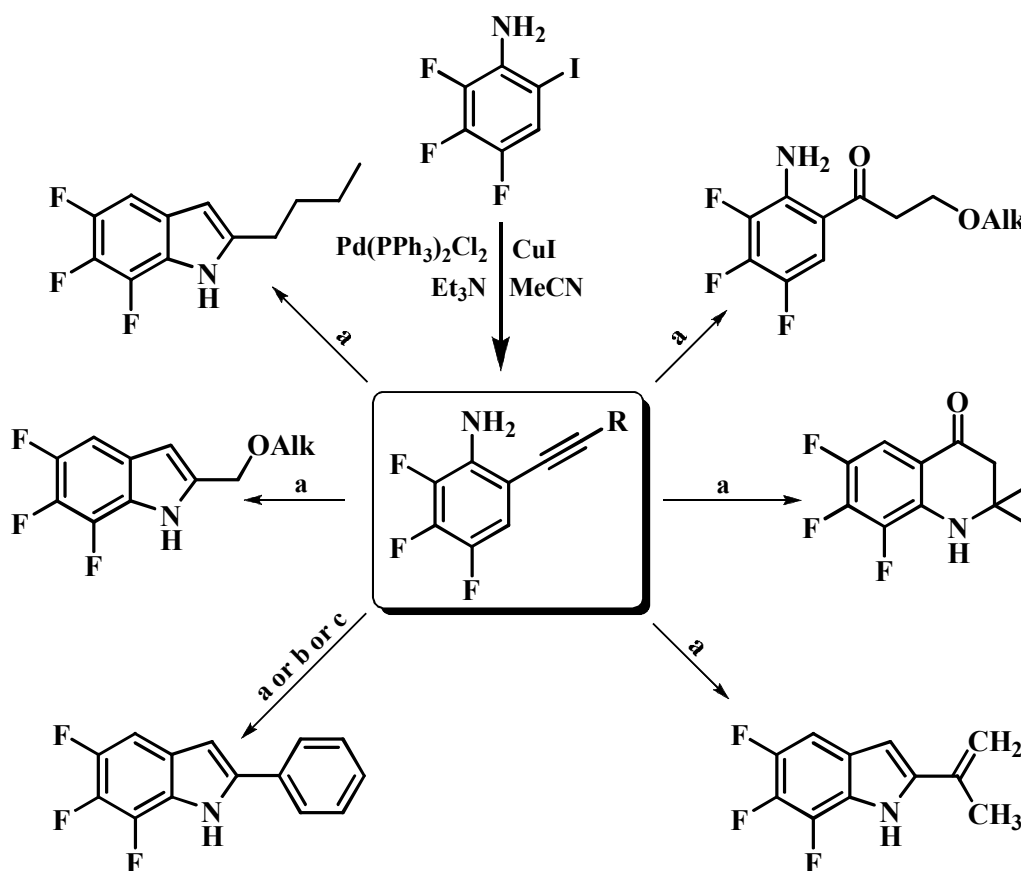
Синтез трифторированных 2-алкиниланилинов и их трансформация в различных каталитических системах

М. Петюк, Л. Политанская, Е. Третьяков

НИОХ СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 9
НГУ, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

E-mail: mpetyuk@nioch.nsc.ru

Фторированные по ароматическому кольцу алкиниланилины вызывают повышенный интерес как сами по себе, так и в качестве интермедиатов на пути построения многих практически значимых классов соединений, в первую очередь, бензоазогетероциклов, обладающих потенциалом биоактивности. Нами был осуществлен синтез ряда новых трифторированных алкиниланилинов и изучена их реакционная активность в условиях кислотного (*p*-TSA), щелочного (KOH) катализа, а также под действием соли переходного металла (PdCl₂). Выявлена зависимость структуры образующихся продуктов реакции от природы заместителя R при тройной связи (Ph, *n*-Bu, CH₂OH, C(CH₃)₂OH) и растворителя (EtOH, MeOH).



Новый синтез иминодиацетатных лигандов

Е.В. Подрезова,¹ М.С. Ларькина,² П.С. Постников¹

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, Томск, Ленина, 30*

² *Сибирский государственный медицинский университет,
634050, Россия, Томск, Московский тракт, 2*

E-mail: katerina.podrezova06@mail.ru

В настоящее время магнитно-резонансная томография (МРТ) является высоко востребованным методом медицинской диагностики благодаря безопасности и высокой информативности исследования. Для лучшей визуализации онкологических, сердечнососудистых заболеваний и других зон поражения используются контрастные агенты. В качестве такого агента обычно применяется парамагнитное вещество. Идеальный контраст-парамагнетик должен обладать максимальной релаксивностью при практическом отсутствии токсичности. Для снижения токсичности их вводят в состав комплекса, как правило, с такими лигандами, как диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), или с их производными [1].

В данном исследовании в качестве такого лиганда нами был выбран широко используемый и популярный – иминодиуксусная кислота (IDA) [2]. В качестве исходного субстрата был использован этил 6-иодгексаноат, полученный окислительным расщеплением циклогексанона [3].

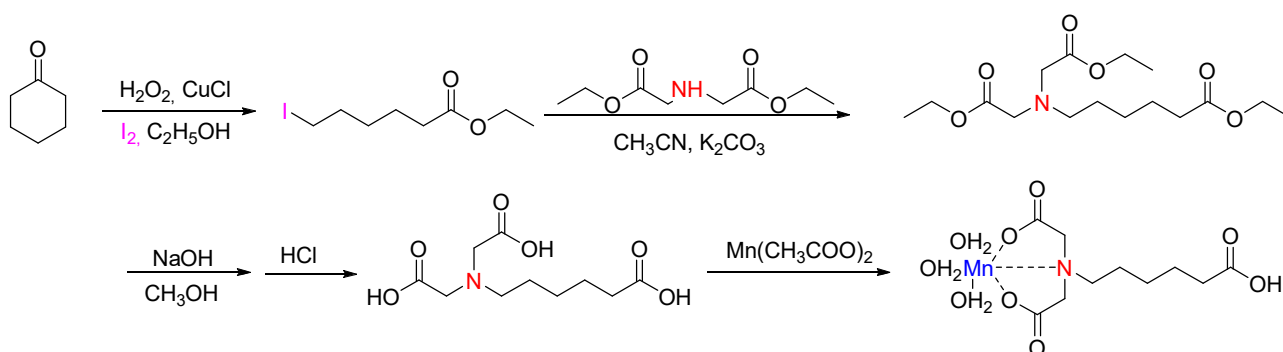


Рисунок – Общая схема получения Mn – [6-(бис(карбоксиметил)аминогексановой кислоты)]

Таким образом, мы предлагаем простой и эффективный способ получения производных иминодиуксусной кислоты IDA на основе легкодоступных и нетоксичных субстратов – циклических кетонов.

Литература:

[1] C. R. Raymond, Dalton Trans. **2014**, 43, 1821-1828.

[2] L. Habala, Inorganica Chimica Acta. **2014**, 421, 423-426.

[3] M.S. Yusubov, V.V. Zdankin et al., **2013**, R.U. Patent No. 2494087.

Эффективный метод синтеза 1,3-диалкил-1H-пиразолов на основе восстановления 5-хлорпиразолов в среде ионной жидкости

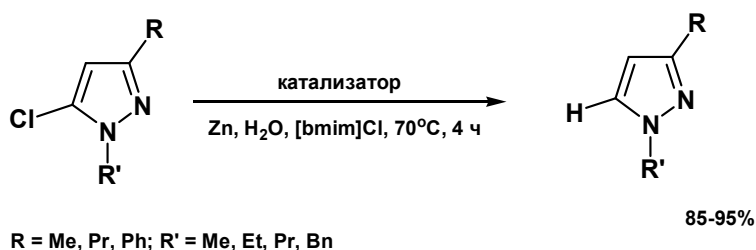
В.А. Кобелевская, А.В. Попов

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, Россия, Иркутск, Фаворского, 1

E-mail: popov@irioch.irk.ru

Пиразол и его производные обладают широким спектром фармакологической активности [1]. Пиразольный цикл занимает 7 место из 351 циклов, встречающихся в выпускаемых лекарственных препаратах [2]. Наиболее перспективный метод синтеза производных пиразольного ряда базируется на взаимодействии 1,3-дикарбонильных соединений или их синтетических эквивалентов с алкилгидразинами. Одной из главных проблем этого метода является отсутствие селективности процесса: реакция протекает с образованием смеси изомерных 1,3- и 1,5- диалкилпиразолов [3].

Нами разработан метод получения изомерно чистых 1,3-диалкилпиразолов на базе реакции каталитического восстановления доступных 5-хлорпиразолов. Установлено, что восстановление 5-хлор-1H-пиразолов эффективно реализуется под действием цинка в присутствии каталитических количеств (5 мол. %) комплекса Ni с 2,2'- бипиридином – $\text{NiCl}_2 \cdot \text{Vpy}_3$.



Показано, что оптимальным растворителем для осуществления реакции является смесь ионной жидкости [bmim]Cl (3-бутил-1-метилимидазолий хлорид) и воды. В этом случае выход 1,3-диалкилпиразолов достигает 95% за 4 часа. Важно отметить, что в данном процессе возможно генерирование комплекса Ni с органическим лигандом *in situ*.

Таким образом, разработан эффективный и экспериментально простой метод получения 1,3-диалкил-1H-пиразолов на основе доступных реагентов.

Литература:

- [1] R. Perez-Fernandes, P. Goya, J. Elguero, *Arkivoc*, **2014**, (ii), 233-293
- [2] R. D. Taylor, M. MacCoss, A. D. G. Lawson, *J. Med. Chem.*, **2014**, 57, 5845-5859
- [3] S. Fuestro, M. Sanchez-Rosello, P. Barrio [et al.], *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 6984-7034

Полифторированные трициклические системы

Д. Прима,¹ Е.В. Воронцова,² А.Г. Макаров,¹ А.Ю. Макаров,¹ А.В. Зибарев¹

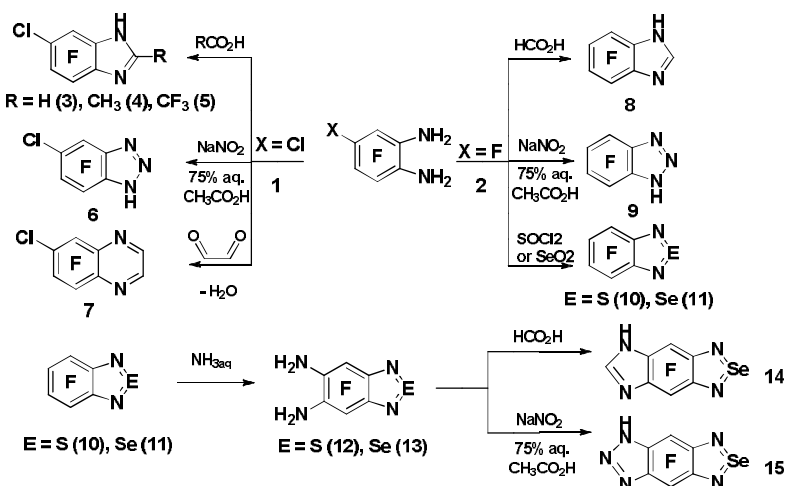
¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

² Институт молекулярной биологии и биофизики СО РАН,
630117, Россия, Новосибирск, Тимакова, 2

E-mail: us@nioch.nsc.ru

Среди органических веществ гетероциклические соединения занимают особое место вследствие своего многообразия и значимости для жизнедеятельности. Развитие исследований в области химии гетероциклов определяется постоянной потребностью в получении новых функциональных производных гетероциклов, например, аза-гетероциклы би- и трициклического строения.

В настоящей работе на основе полигалогенированных 1,2-диаминобензолов синтезированы новые 1,3-бензодиазолы, 1,2,3-бензотриазолы и 2,1,3 бензотиа/селенадизолы, содержащие атомы F и Cl (некоторые примеры приведены на схеме) и изучена их противораковая активность [1], в том числе в сравнении с ранее полученными 1,4-бензодиазинами (хиноксалинами) [2]. Реакцией 2,1,3-бензотиа/селенадизола с аммиаком нами был получен ранее не известный 5,6-диамино-2,1,3-бензотиа/селенадизол, что открывает широкий круг для синтеза трициклических аза-гетероциклов.



Литература:

- [1] Prima D.O., Vorontsova E.V., Makarov A.G., Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Mikhailovskaya T.F., Slizhov Yu.G., Zibarev A.V., Mendeleev Communications, **2017**, 27,439–442.
- [2] Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Selikhova N.Yu., Makarov A.Yu., Pritchina E.A., Bagryanskaya I.Yu., Vorontsova E.V., Ivanov I.D., Tikhova V.D., Gritsan N.P., Slizhov Yu.G., Zibarev A.V., J. Fluor. Chem. **2016**. 183. 44-58.

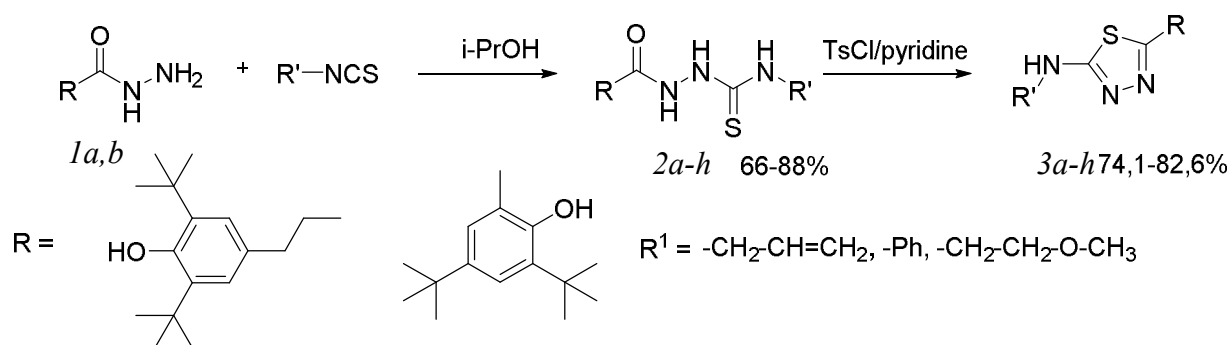
Синтез новых 2-амино-5-R-1,3,4-тиадиазолов с фрагментами экранированного фенола

О.В. Примерова, В.Н. Кошелев, Л.В. Иванова

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
119991, Российская Федерация, Москва, Ленинский проспект, 65

E-mail: Primerova92@yandex.ru

На сегодняшний день 2-амино-1,3,4-тиадиазолы представляют интерес в первую очередь в связи с широким спектром их биологической активности [1], кроме того, соединения этого ряда могут быть использованы как антиокислители для полимеров, топлив и минеральных масел. С целью получения ряда новых соединений обладающих наряду с высокой биологической активностью хорошими антиокислительными свойствами, был синтезирован ряд 2-амино-1,3,4-тиадиазолов на основе гидразидов 3-(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)пропановой и 2-гидрокси-3,5-ди-третбутилбензойной кислоты.



Удобными синтонами для получения 2-амино-5-R-1,3,4-тиадиазолов являются 1-ацил-4-R'-тиосемикарбазиды, которые были получены при взаимодействии гидразидов 1a,b с изотиоцианатами. Целевые 2-амино-5-R-1,3,4-тиадиазолы получали гетероциклизацией 1-ацил-4-R'-тиосемикарбазидов 2a-h. При проведении реакции в серной кислоте, ПФК и в присутствии трифторметансульфоновой кислоты наблюдалось сильное осмоление реакционной смеси, целевые соединения не были выделены. Осуществить циклизацию с хорошими выходами и в мягких условиях удалось используя при действии парного кислотно-основного реагента – тозилхлорида и пиридина. Реакцию проводили при комнатной температуре в растворе N-метилпирролидона. Целевые 2-амино-1,3,4-тиадиазолы 3a-h были получены с выходами 74,6-82,1 %.

Литература:

[1] Camoutsis, C., Geronikaki, A., Ciric, A., Sokovic, M., Zoumpoulakis, P., Zervou, M. Chem Pharm Bull. 2010. 58: 160-167.

Физико-химическая картина процесса гидролиза активированного лигноцеллюлозного материала до состояния микрористаллической целлюлозы

**Д.Б. Просвирников, Р.Г. Сафин, Д.Ф. Зиятдинова, А.Р. Садртдинов,
С.Р. Закиров, Р.Р. Козлов**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
420015, РФ, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68*

E-mail: prosvirnikov_dmi@mail.ru

Получение микрористаллической целлюлозы из лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой, протекает в несколько стадий. Первой стадией является паровзрывная обработка древесного сырья [1], в результате чего материал обладает высокоразвитой удельной поверхностью, образованной в результате разволокнения за счет сброса давления, и измененным химическим составом. Далее материал подвергается делигнификации (вторая стадия) по следующей схеме [2]: 1) диффузия реагентов; 2) адсорбция их в мицеллах на высокой реакционной поверхности активированного материала; 3) взаимодействие структур фенилпропановых единиц лигнина с реагентом; 4) частичная деструкция продуктов делигнификации; 5) конденсация продуктов делигнификации.

Освобожденная от лигнина целлюлоза подвергается кислотному гидролизу (третья стадия). В присутствии кислотных катализаторов происходит быстрое образование промежуточного комплекса между глюкозидным кислородом и протоном, приводящее к медленному расщеплению гликозидной связи. Первоначально гидролизующему действию подвергаются глюкозидные связи участков макромолекул, находящихся в аморфных областях. После быстрого удаления аморфной фракции гидролизующая среда начинает воздействовать на кристаллические области целлюлозы, причем скорость потери веса на этой стадии приблизительно в 100 раз меньше. Продукты гидролиза целлюлозы после завершения начальной стадии этого процесса приобретают форму стержнеобразных частиц, длина которых зависит от природы исходной целлюлозы и составляет примерно 400 А при ширине 100 А.

Литература:

- [1] Prosvirnikov D. B. et al. Multifactorial modelling of high-temperature treatment of timber in the saturated water steam medium //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 124. – №. 1. – С. 012088.
- [2] Prosvirnikov D. B. et al. Modeling of Delignification Process of Activated Wood and Equipment for its Implementation //Materials Science and Engineering Conference Series. – 2017. – Т. 221. – №. 1. – С. 012009.

Новые 1,2,5-халькогенадиазолы – эффективные акцепторы электронов для функциональных молекулярных материалов

Е.А. Радюш,^{1,2} Н.А. Семенов,² И.Ю. Багрянская,² А.В. Зибарев^{1,2}

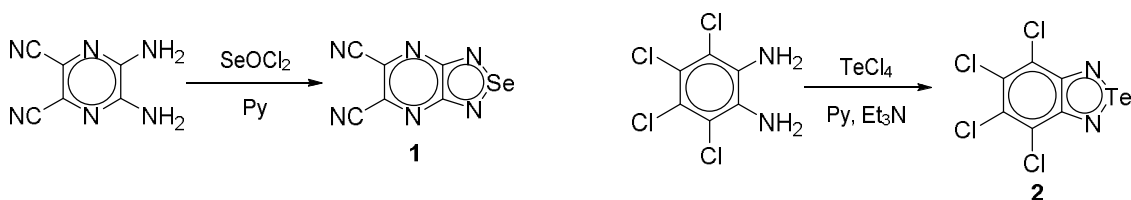
¹Факультет Естественных Наук, Новосибирский Государственный Университет,
630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 1

²Новосибирский Институт Органической Химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова
630090 Россия, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 9

E- mail: radushka95@yandex.ru

1,2,5-Халькогенадиазолы представляют большой интерес в химии и материаловедении. Их общим свойством является положительное сродство к электрону (СЭ), что делает их эффективными акцепторами электронов. Перенос электронной плотности с донора на гетероцикл может быть полной, что приводит к термодинамически стабильным анион-радикалам (АР), или частичным, приводящим к комплексам с переносом заряда (КПЗ)¹. Более тяжелые халькогены Se и Te в кольце увеличивают СЭ по сравнению с S-аналогами и могут обеспечивать взаимодействие вторичных связей. Это может повлиять на функциональные свойства материалов.

В данной работе синтезированы 5,6-дициано-1,2,5-селенадиазоло[3,4-b]пиразин (**1**) и 4,6,6,7-тетрахлор-2,1,3-бензотеллурадиазол (**2**), определенные рентгеноструктурным анализом. Циклическая вольтамперометрия **1** показала одноэлектронное восстановление при -0,022 В по сравнению с СКЭ. Образование долгоживущих анион-радикалов подтверждено ЭПР. Соединение **2** подвергается сложному необратимому восстановлению между -0,5 и -1,5 В. Эти данные подтверждают сильные акцепторные свойства веществ **1** и **2** и мотивируют дальнейшее исследование в окислительно-восстановительной химии и материаловедении.



Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта № 17-53-12057

Литература:

[1] N.A. Semenov, A.V. Lonchakov, N.P. Gritsan, A.V. Zibarev, Russ. Chem. Bull. **2015**, 64, 499

Биологические активные вещества семян псоралеи костянской (*Psoralea drupacea* Vge)

К.Б. Рахметали,^{1,2} Н.А. Панкрушина,¹ Г.Ж. Байсалова³

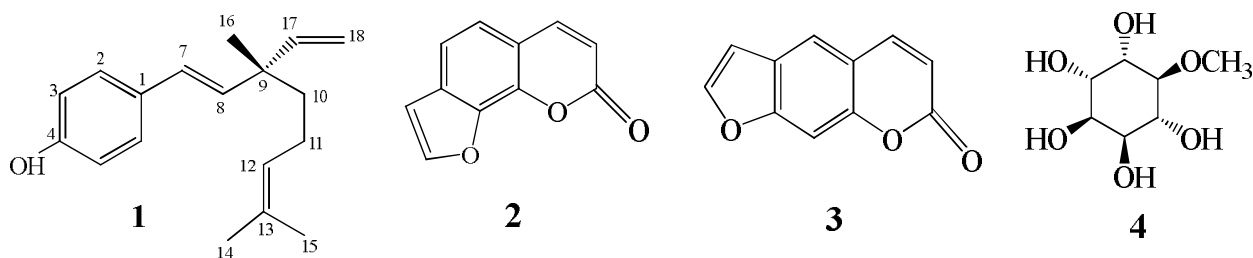
¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Российская Федерация, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 9.

² Новосибирский государственный университет,
630090, Российская Федерация, Новосибирск, ул. Пирогова 2

³ Евразийский университет имени Л.Н. Гумилева,
010000, Казахстан, Астана, ул. Сатпаева 2

E-mail: rkymbat@nioch.nsc.ru

Нами исследован химический состав семян растения *Psoralea drupacea* Bunge (*P. drupacea*), семейства Fabaceae, произрастающего в Узбекистане, Казахстане. Гексановой экстракт семян *P. drupacea* анализировали методом газовой хромато – масс спектрометрии (ГХ/МС). Обнаружено, что основным компонентом экстракта является бакучиол (фенол, 4-(3,7-диметил – 3 –этенилокта – 1,6-диенил)) (**1**), который легко можно выделить из семян экстракцией гексаном. Бакучиол обладает широким спектром биологической активности [1]. На его основе синтезированы производные по имеющимся в молекуле двойным связям, фенольной гидроксильной группе и замещением в ароматическом кольце [2, 3] с целью поиска и создания содинений с новой биологической активностью.



Кроме бакучиола, в семенах *P. drupacea* методом ГХ/МС идентифицированы фурукумарины ангелицин (**2**), псорален (**3**) и монометил инозитол (**4**), обладающие высокой биологической активностью [4].

Литература:

- [1] K. Lystvan, V. Belokurova, Y. Sheludko, et. al, Plant Cell Tiss Organ Cult 2010, 101, 99–103.
- [2] H. Chen, X. Du, et. al, Bioorgan Med Chem 2008, 16, 2403–2411
- [3] L.N. Gautam, T. Ling, W. Lang, F. Rivas Eur J Med Chem 2016, 113, 75-80
- [4] Y. Chen, Y.T. Cheung, et. al, Life Sciences 2008, 82, 1117–1121

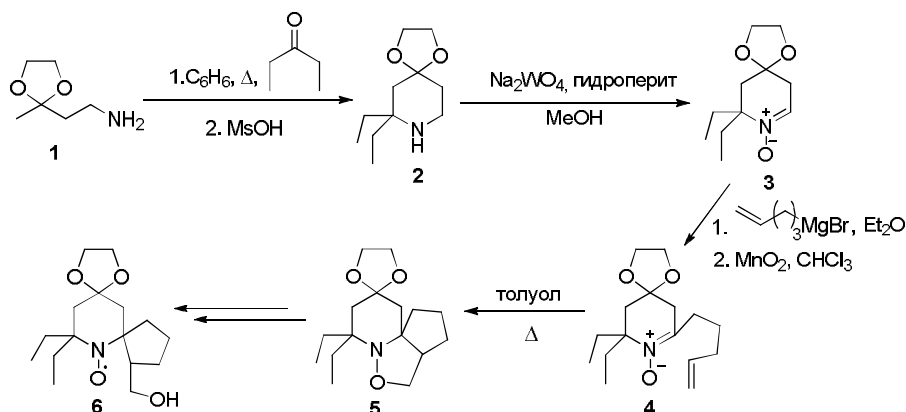
Синтез стерически затруднённых пиперидиновых нитроксильных радикалов через реакцию циклизации 2-(2-аминоэтил)-2-метилдиоксалана с диэтилкетонем

М.И. Роговой,^{1,2} С.А. Добрынин,^{1,2} И.А. Кирилюк¹

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, д.9

²Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, д.1

Нитроксильные радикалы (НР) – класс стабильных органических радикалов, находящих применение в различных областях науки. [1] Как правило, циклические НР содержат четыре метильные группы при α -атомах углерода. Однако, замена метильных групп на более объёмные заместители делает НР более устойчивыми в биологических системах. [2] В настоящее время синтез НР с неметильными заместителями представляет многостадийный синтез с низкими выходами целевых соединений. В поиске нового более удобного метода получения НР была замечена реакция 2-(2-аминоэтил)-2-метилдиоксалана (**1**) с кетонами, приводящая к 2-спироциклоалкильным производным пиперидина. [3] Аналогично литературному синтезу нагревание **1** с диэтилкетонем в присутствии метансульфоновой кислоты даёт пиперидин **2**. Последний окисляли в альдонитрон **3** в системе вольфрамат натрия/гидроперит. По аналогии с [4] к продукту **3** присоединяли реактив Гриньяра, **4** подвергали внутримолекулярному 1,3-диполярному циклоприсоединению. Восстановительное раскрытие **5** с последующим окислением приводит к целевому радикалу **6**.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 1703-01132.

Литература:

- [1] G.I. Likhtenshtein et al., Nitroxides. Applications in chemistry, biomedicine and material science. Wiley-VCH verlag, 2008, 420 P.
- [2] A.P. Jagtap et al., Free Rad. Res., **2015**, 49(1), P. 78-85.
- [3] Ciblat S., Canet J. L., Troin Y., Tetrahedron Letters, **2001**, 42, P. 4815-4817.
- [4] Morozov D. A. et al. JOC, **2012**, 77, P. 10688-10698.

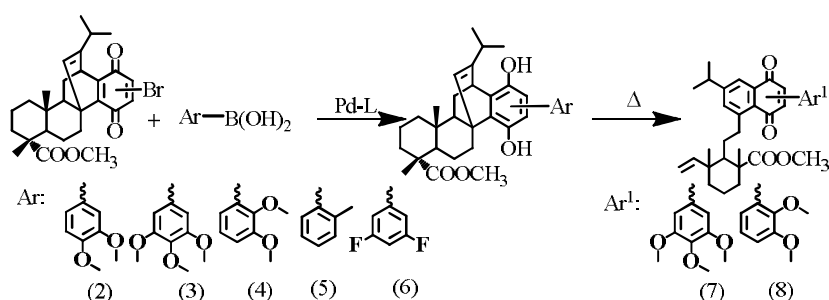
Хинопимаровая кислота в синтезе замещенных нафтохинонов

И.И. Романов, Э.Э. Шульц

ФГБУН НИОХ СО РАН им. Н. Н. Ворожцова,
630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

E-mail: romiigor@nioch.nsc.ru

Производные дегидрохинопимаровой кислоты, многие из которых обладают биологической активностью, благодаря своей характерной структуре, представляют интерес



в ретро-диеновом синтезе с образованием различных замещенных нафтохинонов [1].

Нами в представленной работе были проведены реакции кросс-сочетания Сузуки Мияура

Схема 1 Общая схема реакции кросс-сочетания и ретро-диенового расщепления

(Схема 1) между метиловыми эфирами 3- бром- и 2- бромдегидро-

хинопимаровой кислоты и рядом метокси-, метил-, фтор-замещенных арилборных кислот, в результате чего были получены аддукты (2), (3), (4), (5) и (6) с суммарными выходами 2- и 3-замещенных производных 72%, 54%, 57%, 64% и 56%, соответственно. Метоксифенилзамещенные аддукты были использованы в реакциях ретро-диенового расщепления в ампулах в инертной атмосфере (Схема 1), в результате чего были выделены замещенные нафтохиноны (7) и (8) с общими выходами 2- и 3-замещенных изомеров 55% и 91%, соответственно. Нами показана возможность получения замещенных нафтохинонов (9) без промежуточного выделения аддуктов кросс-сочетания one-pot методом (Схема 2). При нагревании в ампуле в среде о-ксилол/вода были получены соответствующие соединения (9).

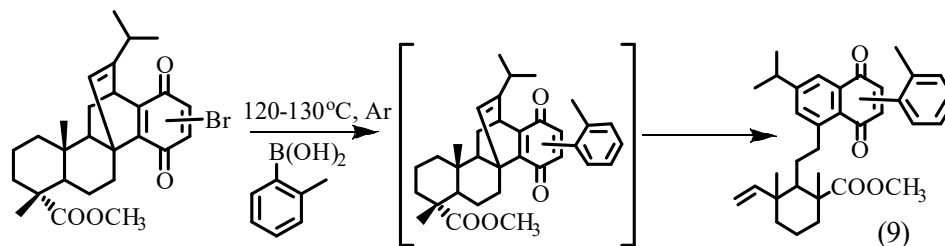


Схема 2 Получение 2-/3-(2'-метилфенил)нафтохинонов методом one-pot в о-ксилоле

Литература:

[1]. E. E. Shul'ts et al., Russian Journal of Organic Chemistry, Vol. 45, No. 1, pp 102-114, 2009

Синтез 2-тиенил-4-гидроксииндолов

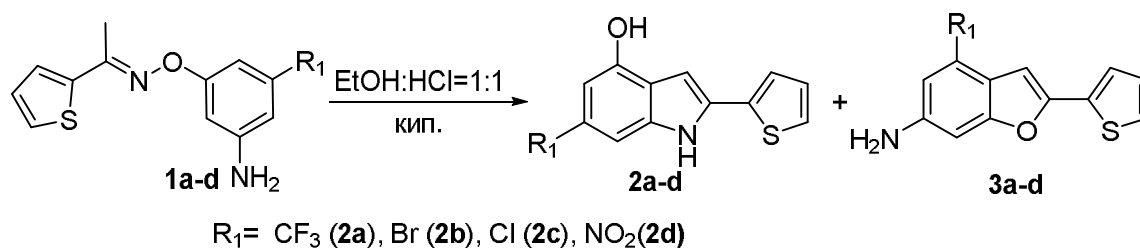
О.Н. Русина, Д.Р. Алексанян, А.В. Дробков, М.Д. Дутов

Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119334 Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 47

E-mail: rusinaon@yahoo.com

Данная работа проводилась в рамках синтеза и исследования биологической активности новых соединений класса арил/гетарил-4-гидроксииндолов, имеющих заместители во 2 и 6 положениях. Подобные гетероциклические молекулы являются потенциально интересными, так как многие соединения этого класса обладают фунгицидной и противовирусной активностью.

На данном этапе работы были синтезированы индолы, имеющие во 2-ом положении индольного кольца тиенильный заместитель. Метод синтеза данных соединений был разработан ранее [1] и представляет собой кислотно-катализируемую циклизацию кетоксимов **1a-d**, в результате которой образуется смесь целевого индола **2a-d** и бензофурана **3a-d**.



В качестве заместителей в 6-ом положении бензольного кольца были взяты галогены **2b**, **2c**, трифторметильный заместитель **2a**, а также нитрогруппа **2d**.

Литература:

- [1] G. V. Kokurkina, M. D. Dutov, S. A. Shevelev, S. V. Popkov, A. V. Zakharov, V. V. Poroikov, Eur. J. Med. Chem. 2011, 46, 4374-4382

Окислительно-восстановительные свойства 2-метил-6-фенилбензо[с]-1,7-нафтиридин-4(3Н)-онов

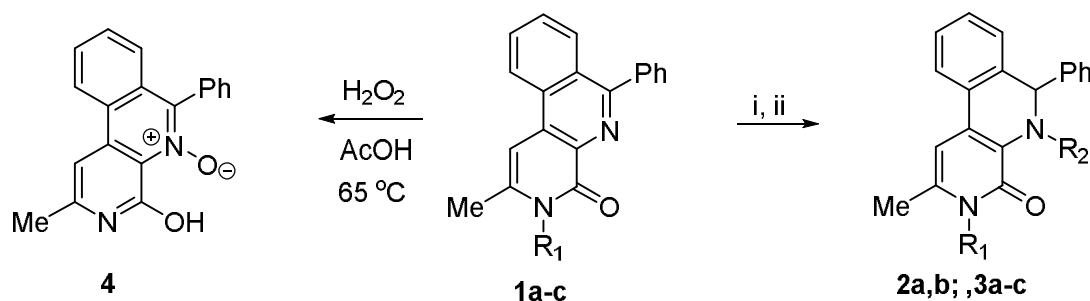
Э.Р. Сайбулина,¹ А.Л. Шацаускас,^{1,2} Т.Ю. Железнова^{1,2} и А.С. Фисюк^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского»,
644077, Россия, Омск, пр. Мира, 55а

²Лаборатория новых органических материалов, ФГБОУ ВО «Омский государственный
технический университет», 644050, Россия, Омск, пр. Мира, 11

E-mail: e.r.saybulina@chemomsu.ru

Недавно нами был разработан простой способ получения ранее неизвестных бензо[с]-[1,7]нафтиридин-4(3Н)-оны **1** [1] на основе 3-амино-4-арилпиридин-2(1Н)-онов.



a. R₁ = H; b. R₁ = CH₂CO₂Et; c. R₁ = Me 2. R₂ = Et; 3 R₂ = H
i. NaBH₄/CF₃CO₂H/THF ; ii. NaBH₄/AcOH

В этой работе мы изучили окисление и восстановление бензо[с]-1,7-нафтиридин-4(3Н)-онов. Было показано, что взаимодействие соединений **1a,b** с боргидридом натрия в ТГФ в присутствии CF₃CO₂H приводит к дигидробензо[с]-1,7-нафтиридин-4(3Н)-онам **2a,b**. При использовании уксусной кислоты в качестве растворителя были получены N-этилзамещенные дигидробензо[с]-1,7-нафтиридин-4(3Н)-оны **3a-c**. Подобные превращения были описаны в работе [2]. Нагреванием соединения **1a** с избытком перекиси водорода в уксусной кислоте был получен N-оксид **4**. Для соединений **2a,b**, **3a-c** изучены спектры люминесценции и УФ абсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 4.1657.2017/4.6)

Литература:

- [1] I. V. Kulakov, A. L. Shatsauskas, M. V. Matsukevich, I. V. Palamarchuk, T. M. Seilkhanov, Y. V. Gatilov, A. S. Fisyuk, *Synthesis*. **2017**, 49, 3700-3709
[2] G. W. Gribble, P. W. Heald, *Synthesis*. **1975**, 650-652

Новое представление о механизме взаимодействия глиоксаля и воды в присутствии HCl

А.С. Саликов, М.А. Поздняков, В.В. Ботвин и А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия,
Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: kanvas15@gmail.com

Известно, что гидратированные молекулы глиоксаля (ГО) могут легко вступать в реакции олигомеризации с образованием его n-меров [1, 2]. Единственным удобным способом измерения концентраций мономерной формы ГО, которая является исходным соединением для получения глиоксалевой кислоты, оказалась регистрация методом УФ-спектроскопии полос поглощения, соответствующих переходам $n\text{-}\pi^*$ в C=O группах (Рис.).

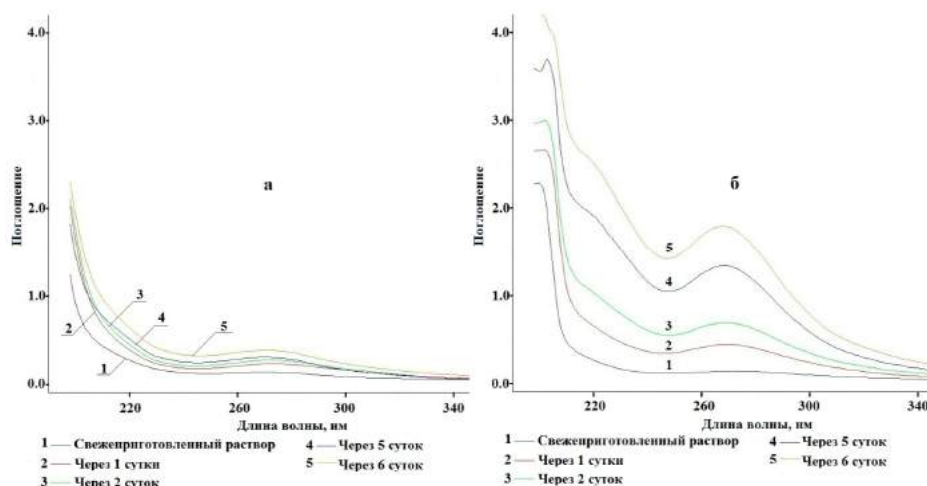


Рисунок. Примеры электронных спектров поглощения растворов ГО, а – без HCl, б – с добавлением эквивалентного количества HCl.

Мы предполагаем, что в растворах ГО-HCl происходит разрушение n-меров ГО до мономерной формы, поскольку увеличение её концентрации в исследуемом растворе характеризуется увеличением интенсивности полосы $n\text{-}\pi^*$ -переходов в C=O группах с $\lambda_{\text{max}}=270$ нм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (Соглашение № 14.575.21.0170, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0170).

Литература:

- [1] Whipple E. B. J. Am. Chem. Soc. **1970**, 92, 7183.
- [2] Fratzke A. R., Reilly P. J. Int. J. Chem. Kinet. **1986**, 18, 775.

Синтез новых конъюгатов 1,3,4-оксадиазолов и тритерпеноидов лупанового и урсанового ряда

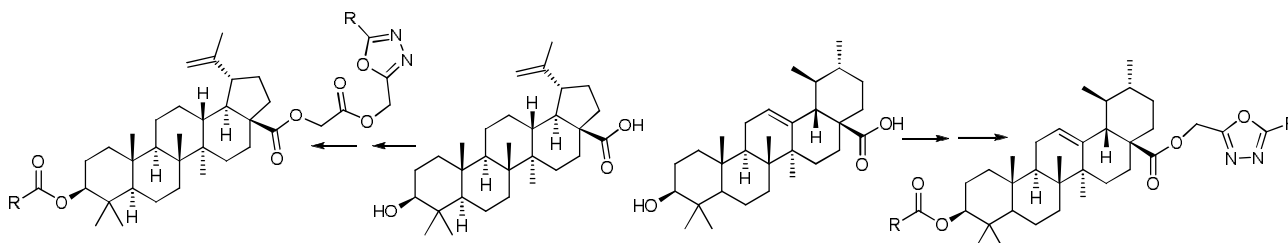
М.Д. Семенова, С.А. Попов и Э.Э. Шульц

ФБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9.

E-mail: AlisaDimina@yandex.ru

Тритерпеноиды урсанового и лупанового ряда известны своими противовоспалительными и антиоксидантными свойствами. Тритерпеноиды обладают низкой токсичностью в отношении обычных клеток, вместе с этим ряд их производных проявляет заметную канцерпревентивную и противоопухолевую активность. Новые синтетические гибриды тритерпеноидов и гетероциклических соединений активно изучаются в качестве потенциальных хемотерапевтических агентов. Введение азольных функций в качестве фармакофоров широко используется для дизайна и синтеза соединений, обладающих цитотоксической активностью. Производные оксадиазолов являются доступными перспективными синтонами для получения конъюгатов с тритерпеноидами.

В литературе описаны синтез и биоактивность гибридных производных фуросана (производного 1,2,5-оксадиазола) с тритерпеноидами [1]. Сообщалось о синтезе лупановых производных, содержащих в качестве заместителя 1,3,4-оксадиазола [2].



В целях поиска новых гибридных соединений, с потенциальной биоактивностью, мы изучили синтетические подходы к получению сложных эфиров тритерпеноидов с различным положением 1,3,4-оксадиазольных фрагментов относительно тритерпенового остова, с различными линкерными группами. Изучение цитотоксичности полученных соединений позволит определить соединения-лидеры среди новых гибридов тритерпеноидов с 1,3,4-оксадиазолами.

Литература:

- [1] S.A. Popov, L.M. Kornaukhova, A.V. Shpatov, I.A. Grigor'ev, Synthesis of Ursolic Acid Conjugates Containing a Furoxan Moiety Chem. Nat. Comp., **2016**, V. 52, N 3, pp 555-557 doi: 10.1007/s10600-016-1708-2
- [2] A. N. Antimonova, N. I. Petrenko, M. M. Shakirov, M. A. Pokrovskii, A. G. Pokrovskii, E. E. Shul'ts, Synthesis and Cytotoxic Activity of Lupane Triterpenoids Containing 1,3,4-Oxadiazoles Chem. Nat. Comp., **2014**, V. 50, N 6, pp 1016–1023, doi 10.1007/s10600-014-1150-2

Исследование реакции Сузуки в ряду бромпроизводных 1-гидроксиантрахинона

Н.С. Сиражетдинова,¹ Л.С. Клименко,² В.А. Савельев,¹ Э.Э. Шульц¹

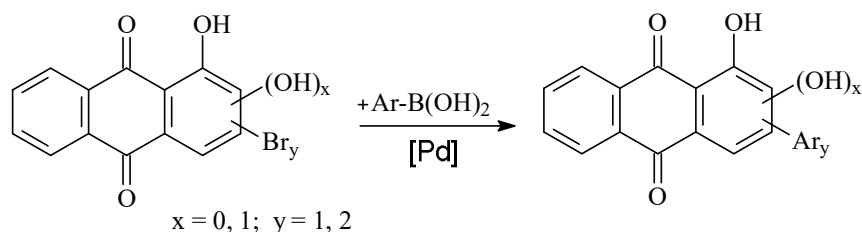
¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, 630090
Российская Федерация, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9

²Югорский государственный университет, 6280012
Российская Федерация, Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16

E-mail: snafisas@nioch.nsc.ru

Гидроксиантрахиноны привлекают внимание в качестве исходных молекул для создания лекарственных агентов. В литературе проведены различные трансформации антрахинонов по гидроксильным группам с целью снижения их токсических свойств и увеличения противоопухолевой активности, например, агент митоксантрон, который снижает цитотоксичность, вызываемую доксорубицином [1]. Менее изучены модификации, приводящие к введению заместителей в ароматические циклы гидроксиантрахинонов. Лишь в 2014 году появилась работа, посвященная взаимодействию бромпроизводных хризазина с замещенными ацетиленами в условиях реакции Соногаширы [2].

Целью настоящей работы является изучение условий селективного получения бромпроизводных 1-гидроксиантрахинонов и исследование Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания с арил(гетарил)борными кислотами. Нами опробованы различные методы бромирования 1-гидроксиантрахинона, хинизарина, хризазина: бромом в уксусной кислоте, диоксан-дибромидом, трибромидом пиридиния. Синтезированы необходимые бромпроизводные, проведены реакции кросс-сочетания, получены и охарактеризованы целевые продукты.



Структура всех новых соединений была установлена с помощью ИК, ЯМР и УФ-спектроскопии.

Литература:

- [1] E.P. Wright, H.A. Day, A.M. Ibrahim, J. Kumar, L.J. Boswell, C. Huguin, C.E. Stevenson, K. Pors, Z.A. Waller, Mitoxantrone and Analogues Bind and Stabilize i-Motif Forming DNA Sequences, Scientific reports, **2016**, 6, 39456.
[2] C.Percivalle, C.Sissi, M.L.Greco, C.Musetti, A.Mariani, A.Artese, G. Costa, M.L.Perrore, S.Alcaro, and M.Freccero, Org. Biomol. Chem., **2014**, 12, 3744–3754.

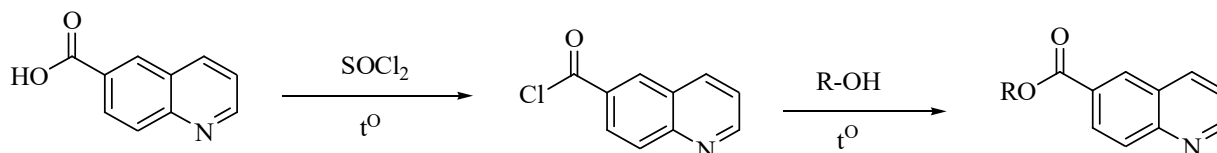
Применение гетероароматических кислот в качестве реакционноспособных матриц для анализа спиртов в масс-спектрометрии МАЛДИ

М. Слюндина, Р. Борисов, В. Заикин

Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева РАН,
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 29

E-mail: mary.chem@yandex.ru

Масс-спектрометрия МАЛДИ – это современный метод анализа широкого круга органических соединений, в том числе и низкомолекулярных. Важным ограничением его применения является сложность регистрации масс-спектров аналитов с небольшими молекулярными массами и соединений с низкой эффективностью десорбции/ионизации, например альдегидов, кетонов и спиртов. Одно из наиболее перспективных направлений решения этих проблем основывается на модификации таких аналитов с помощью соединения, которое одновременно выступает в роли как дериватизирующего агента, так и матрицы. Ранее в нашей работе¹ было показано, что такой подход может быть успешно применен для анализа карбонилсодержащих стероидов с использованием в качестве реакционной матрицы триптамина. В данной работе мы опробовали этот подход для увеличения эффективности десорбции/ионизации спиртов различного строения путем введения в них кислотного остатка матричного соединения:



В качестве потенциальных реакционноспособных матриц были выбраны гетероароматические кислоты. Ацилирующий реагент получали нагреванием смеси тионилхлорида и избытка кислоты, затем в реакционную смесь прибавляли 5 μl спирта. Далее без дополнительной очистки смесь наносили на стальную мишень и регистрировали масс-спектры МАЛДИ.

Анализ полученных данных показал, что производные никотиновой и хинол-6-карбоновой кислот обладают высокой эффективностью десорбции/ионизации в МАЛДИ, а зарегистрированные масс-спектры содержат интенсивные пики ионов продуктов их протонирования и катионизации с высоким соотношением сигнал/шум.

Литература:

[1] М. Слюндина, Н. Половков, Р. Борисов, В. Заикин Масс-спектрометрия **2016** Т.13, №4, с.220-224

Синтез и противовирусная активность производных камфоры в отношении *Vaccinia virus*.

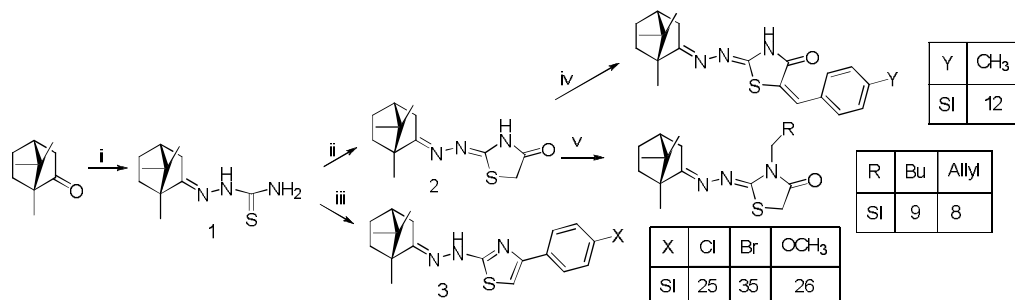
А.С. Соколова,¹ О.И. Яровая,¹ Н.И. Бормотов,² Л.Н. Шишкина,² Н.Ф. Салахутдинов¹

¹ Новосибирский институт органической химии, 630090, Россия, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева 9

² Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор» 630559, Россия, Кольцово, Новосибирская область

E-mail: asokolova@nioch.nsc.ru

В 1980 году Всемирная организация здравоохранения заявила, достигнута глобальная цель по ликвидации оспы. Однако недавние опасения по поводу использования вируса оспы в качестве биологического оружия привели к переоценке методов, доступных для борьбы с вспышкой этого вируса. Ранее мы показали, что 1,7,7-триметилбицикло [2.2.1] гептановый каркас является важным фармакофором для проявления противовирусной активности [1], [2]. С другой стороны, гетероциклические фрагменты являются важными группами, которые широко используются в медицинской химии. В данной работе мы объединили два структурных фрагмента, а именно бициклический остов и гетероцикл, чтобы получить новые ингибиторы *Vaccinia virus*.



Scheme 1. i H₂SO₄, EtOH, кипячение; ii этил-2-бromoацетат, CH₃COONa, MeOH; iii X-Ph-As-Br, CHCl₃, EtOH, кипячение; iv бензальдегид, CH₃COOH; v алкил бромид, MeOH. SI – индекс селективности, отношение TC₅₀/IC₅₀. TC₅₀ - 50% концентрация, при которой 50 % клеток в неинфицированном монослое разрушаются; IC₅₀ - 50% ингибирующая концентрация, при которой сохраняется 50% клеток в зараженном монослое..

Среди синтезированных производных соединения, содержащие 1,7,7-триметилбицикло [2.2.1] гептановый остов, фрагмент тиазола и ароматическое кольцо, показали самую высокую противовирусную активность в отношении *Vaccinia virus*.

Данная работа поддержана Российским Научным Фондом (N 17-73-10153).

Литература

- [1] Kononova A.A., et al. N-Heterocyclic borneol derivatives as the inhibitors of Marburg virus glycoprotein-mediated VSIV pseudotype entry. *MedChemComm*, **2017**, 8, 2233 - 2237
- [2] Sokolova A.S., et al. Aliphatic and alicyclic camphor imines as effective inhibitors of influenza virus H1N1. *Eur. J. Med. Chem.*, **2017**, 127, 661-670

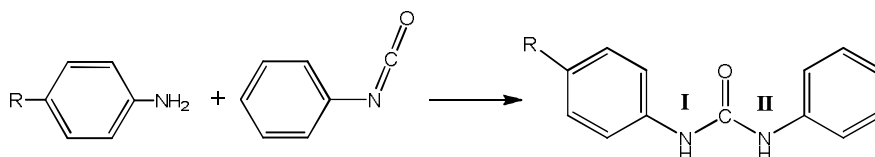
Влияние заместителей на химические сдвиги в ^1H ЯМР спектрах замещенных $\text{N,N}'$ -дифенилмочевин

А.А. Сорванов, А.А. Бакибаев и О.А. Котельников

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: wellitson@gmail.com

Известно, что химические сдвиги (ХС) NH-протонов замещенных анилинов и фенолмочевин подчиняются закону Гаммета [1]. Данная работа посвящена анализу ^1H ЯМР спектров п-замещенных дифенилмочевин (ДФМ) и установлению корреляций между XС_{NH} (δ) и константами Гаммета σ [2]). Исследуемые вещества были получены по реакции фенилизоцианата с соответствующими анилинами и очищены перекристаллизацией.



Для экспериментов ЯМР были приготовлены растворы малых концентраций в DMSO-d_6 . В таких условиях молекулы ДФМ изолированы друг от друга и образуют водородные связи только с растворителем. Протонообмен между NH-группами при комнатной температуре незначителен.

Экранирование NH-протонов зависит от изменений электронной плотности на атомах азота, которая зависит от электронных эффектов заместителей (стерическим эффектом можно пренебречь; величина анизотропного влияния Rh-колец

R	σ	$\delta \text{NH}_\text{I}$	$\delta \text{NH}_\text{II}$
H	0	8.89	8.89
CH_3	-0.170	8.78	8.84
OH	-0.370	8.56	8.77
OCH_3	-0.268	8.71	8.83
NH_2	-0.660	8.77	8.85
NO_2	0.778	9.62	9.10
COOH	0.450	9.30	9.04
COCH_3	0.502	9.33	9.03
I	0.180	9.91	9.80

на XС_{NH} постоянна). Линейная корреляция между значениями XС_{NH} и соответствующими константами Гаммета заместителей выражается следующими уравнениями:

$$\delta(\text{NH}_\text{I}) = 0.88\sigma + 8.89 \quad (R^2 = 0.9958); \quad \delta(\text{NH}_\text{II}) = 0.285\sigma + 8.89 \quad (R^2 = 0.9886)$$

Положительные значения параметра ρ (0.88 для NH_I и 0.285 для NH_II) в уравнениях указывают на чувствительность ХС этих протонов к электроноакцепторным группам: чем более электроноакцепторный заместитель, тем более эффективно амидные протоны способны образовывать водородные связи. Протон NH_I расположен ближе к бензольному кольцу с заместителем и, ожидаемо, более чувствителен к электронным эффектам заместителей.

Литература:

- [1] Y. Asabe, Y. Tsuzuki, Bull. Of the Chem. Soc. Of Japan. 1971, vol.44, 3482-3483
[2] N. B. Chapman and J. Shorter, Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances. 1978, 556

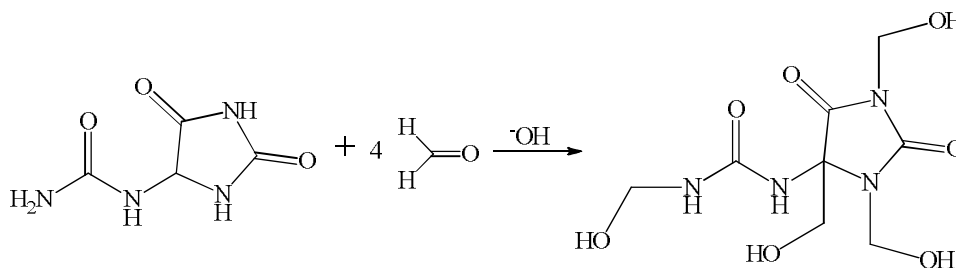
Идентификация структуры диазолидинилмочевины

О. Татаренко, В. Протазова, В. Тугульдурова, А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: tatarenkoo94@mail.ru

Аллантоин является активным ранозаживляющим компонентом в средствах по уходу за кожей [1], входит в состав ветеринарных и дезинфицирующих средств и выступает как регулятор роста растений [2]. Методы трансформации аллантаина преимущественно сводятся к синтезу комплексных соединений с использованием металлоорганических реагентов [3], а так же он является сырьем для получения метилольных производных, одно из которых – диазолидинилмочевина.



Данное соединение находит применение в качестве консерванта широкого спектра действия в средствах личной гигиены [4], но несмотря на это, остается мало изученным с точки зрения анализа соединения, в том числе подтверждения его структуры. Основным аналитическим методом качественного определения диазолидинилмочевины является метод ВЭЖХ [5]. Поэтому целью данной работы стало проведение комплексного аналитического исследования диазолидинилмочевины методами физико-химического анализа (ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, термогравиметрический анализ, энергодисперсионный микроанализ, элементный анализ, тонкослойная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография). Полученные результаты позволили однозначно определить структуру диазолидинилмочевины, а так же методом DEPT135 ¹³C ЯМР-спектроскопии дополнительно конкретизировали присоединение метилольной группы по третичному атому углерода аллантаина.

Литература:

- [1] L. Becker, W. Bergfeld, and D. Belsito, International Journal of Toxicology. 2010, 29, 84–97.
- [2] Патент Германия 4137544, опубл. 1993.
- [3] Патент Соединенные Штаты Америки 3632596, опубл. 1972.
- [4] S. Lehmann, U. Hoesck, and J. Breinholdt, Contact Dermatitis. 2006, 50–58.
- [5] T. Doi, K. Kajimura, and S. Taguchi, Contact Dermatitis. 2010, 65, 81–91.

Вторичные фосфинселениды как селенирующие агенты по отношению к ацилацетиленам: синтез функционализированных дивинилселенидов

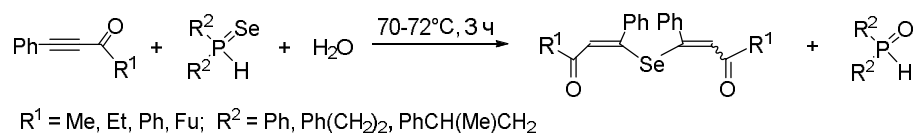
А.А. Тележкин, П.А. Волков, К.О. Храпова

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, Россия, Иркутск, ул. Фаворского,

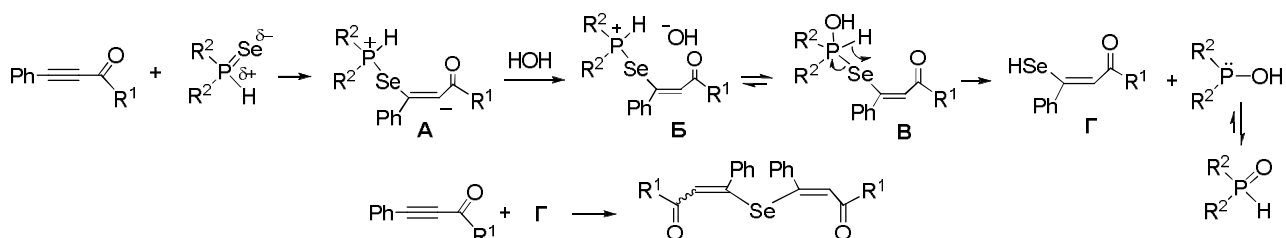
E-mail: telezhkin@iriioch.irk.ru

Ацилацетилены реагируют с вторичными фосфиноксидами и -сульфидами, образуя в системе КОН/ТГФ моно- и диаддукты по тройной связи [1], а в некаталитических условиях – продукты присоединения по карбонильной группе [2].

Оказалось, что вторичные фосфинселениды в реакции с ацилацетиленами в мягких условиях и без катализатора (вода, 70–72°C, 3 ч) образуют бис(2-ацилвинил)селениды (смесь (Z,Z)- и (E,Z)-изомеров) с выходом до 80%. В реакционной смеси идентифицированы также соответствующие вторичные фосфиноксиды (данные ³¹P ЯМР).



Реакция, вероятно, протекает через цвиттер-ионный интермедиат **A**, затем, последовательно, через образование катиона фосфония **B**, фосфорана **B** и винилселенола **Г**.



Исходные вторичные фосфинселениды являются доступными, поскольку легко получают из красного фосфора и стиролов по реакции Трофимова-Гусаровой [3].

Таким образом, впервые показано, что вторичные фосфинселениды по отношению к ацилацетиленам могут выступать как селенирующие агенты, что является новым подходом к формированию связи углерод-селен и синтезу ранее неизвестных или труднодоступных бис(2-ацилвинил)селенидов – реакционноспособных строительных блоков для синтеза прекурсоров селенсодержащих лекарственных средств, лигандов для металлокомплексных катализаторов и материалов для микроэлектроники.

Литература:

- [1] Т.Е. Глотова, М.Ю. Дворко, Н.К. Гусарова, С.Н. Арбузова, И.А. Ушаков, Т.И. Казанцева, В.А. Трофимов. Phosphorus, Sulfur, and Silicon. **2008**, 183, 1396-1401;
- [2] М.Ю. Дворко, Т.Е. Глотова, И.А. Ушаков, Н.К. Гусарова. ЖОрХ. **2010**, 46, 495-500;
- [3] В.А. Трофимов, Н.К. Гусарова. Mendeleev Commun. **2009**, 295-302.

Синтез новых симметричных гибридных феноксил-нитроксильных дирадикалов с использованием Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания

Ю. Тен,¹ Д. Стась,² Е. Мостович,³ О. Крумкачева,^{1,4} Ю. Гатилов,^{1,3} и Д. Мажукин^{1,3}

¹ФГБУН НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9

²ФГБУН ИХКГ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3

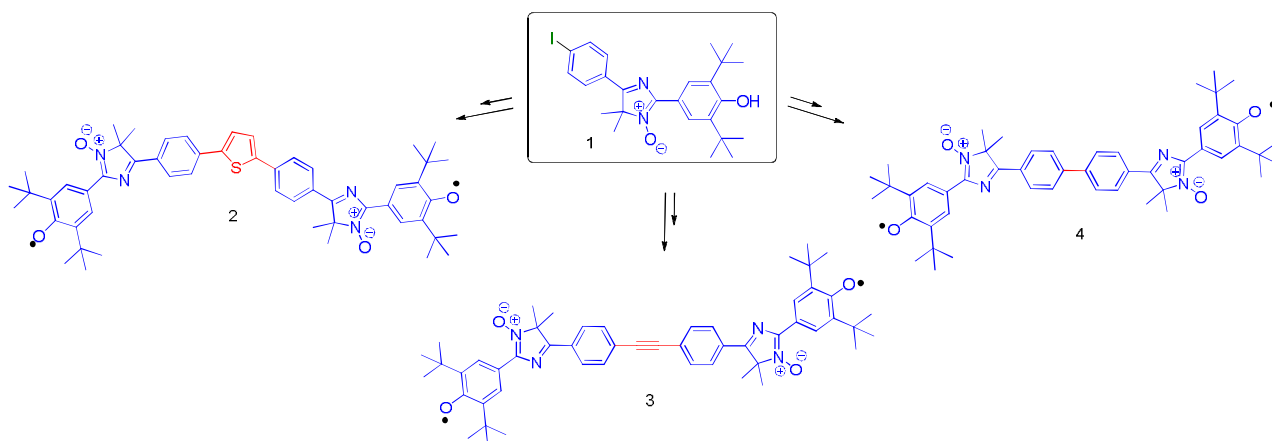
³ФЕН НГУ, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

⁴ФГБУН МТЦ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3А

E-mail: ten@nioch.nsc.ru

В последнее десятилетие внимание исследователей привлекли донорно-акцепторные системы, содержащие в своем составе парамагнитный центр. Молекулы, в которых две электроноакцепторные группы соединены между собой донорным мостиком называют триадой А-D-A. Такие соединения способны к внутри- и межмолекулярному переносу электрона, что позволяет использовать их в качестве молекулярных проводников электрического тока, фотопереклюателей, меняющих свои свойства в зависимости от внешних факторов (температура, действие света, концентрация, смена растворителя и др.) [1].

В этой связи было интересно попробовать синтезировать А-D-A триады с участием гибридных феноксил-нитроксидов, способных выступать в качестве акцепторных групп.



В настоящей работе на основе палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания йодпроизводного 4Н-имидазол-N-оксида **1** нами были получены и исследованы три новых симметричных гибридных феноксил-нитроксильных дирадикала **2, 3, 4**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-53-50043).

Литература:

[1] J. Guasch, I. Ratera, J. Veciana et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11024–11028.

Изучение спиновых меток на основе триплетных молекул методами ЭПР спектроскопии

**И.О. Тимофеев,^{1,3} А.А. Кужелев,^{2,3} О.А. Крумкачева,^{1,3} Л.В. Политанская,^{2,3}
Е.В. Третьяков,^{2,3} М.В. Федин^{1,3} и Е.Г. Багрянская^{2,3}**

¹Международный Томографический Центр СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, Институтская, 3а

²Новосибирский Институт Органической химии СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, Лаврентьева, 9

³Новосибирский Государственный Университет, 630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 2

E-mail: ivan.timofeev@tomo.nsc.ru

Импульсная дипольная ЭПР спектроскопия широко применяется в структурных исследованиях белков, нуклеиновых кислот и их комплексов. Она позволяет измерять расстояния от 1.5 до 8 нм между спиновыми метками, селективно введенными в изучаемую макромолекулу. В качестве спиновых меток типично используются нитроксильные радикалы. Недавно был реализован эксперимент по измерению расстояния между фотовозбуждаемой триплетной молекулой порфирина и стабильным нитроксильным радикалом, продемонстрировавший высокую чувствительность [1].

В настоящей работе мы предлагаем использовать в качестве спиновой метки триплетную молекулу фуллерена (C_{60}), имеющую ширину спектра ЭПР ~ 100 Гс, что на порядок меньше, чем у порфирина. Для проведения дипольных ЭПР экспериментов были получены модельные системы фуллерена с нитроксильным ($C_{60}\text{-NO}^{\bullet}$) и тритильным радикалами ($C_{60}\text{-Tr}^{\bullet}$). Системы были изучены методами PELDOR и RIDME при температуре 80 К в X-диапазоне. Кроме этого, при комнатных температурах ЭПР спектр C_{60} регистрируем, а тритильный радикал имеет достаточно высокое время фазовой релаксации, что позволило изучить соединение $C_{60}\text{-Tr}^{\bullet}$ также при температурах близких к физиологическим. В результате удалось добиться высокой чувствительности и значительной глубины модуляции и получить распределения по расстояниям в модельных системах.

Работа поддержана грантом Президента РФ 14.Y30.17.3214-МК

Литература:

[1] M. Di Valentin M. Albertini, E. Zurlo, M. Gobbo, and D. Carbonera, J. Am. Chem. Soc., **2014**, 136, 6582-6585

Спектрофотометрические характеристики гель пленок диоксида титана с добавлением наночастиц металлов

С.А. Алиев, М.С. Копьева, Н.С. Трофимов, Т.К. Чехлова

Российский университет дружбы народов, 117198, Россия, г.Москва, ул.Миклухо-Маклая, д.6

E-mail: trofimov_ns@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованию оптических свойств пленок диоксида титана (TiO_2), изготовленных гель-методом, и влиянием на них наночастиц металлов, таких, как медь, железо, никель и кобальт. Технология изготовления гель-методом [1] позволяет получать пленки с содержанием анатаза до 100%.

Получение TiO_2 производилось из тетрабутоксид титана (ТБТ) в присутствии триэтиленгликоля (ТЭГ) и н-бутанола. Пленки диоксида титана формировались на подложках для фотопластинок методом вытягивания из раствора и последующего отжига. Полученные образцы модифицировались наночастицами меди, кобальта, железа и никеля и отжигались при температурах 120°C и 450°C.

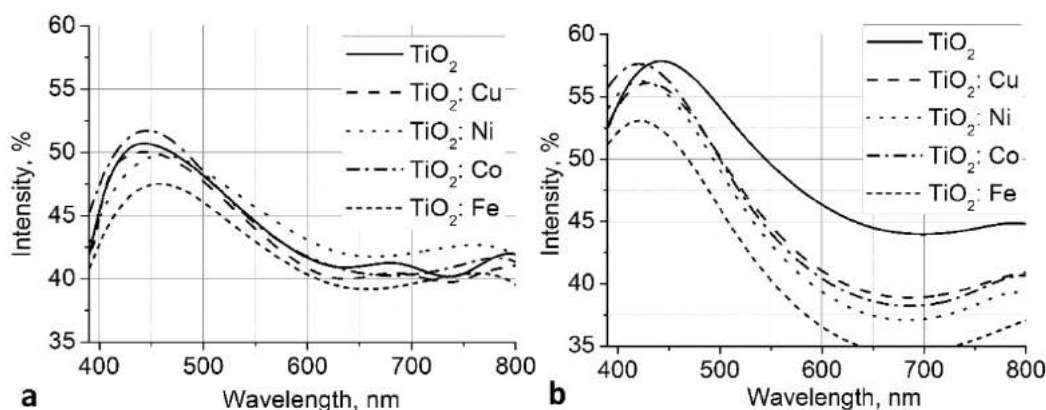


Рис. 1. Спектры поглощения полученных пленок (отжиг 120°C (a) и 450°C (b)).

Наночастицы меди и кобальта увеличили интенсивность поглощения сформированных при температуре 120°C пленок во всем видимом диапазоне. При добавлении наночастиц и отжиге при 450°C спектр поглощения пленки диоксида титана имеет ярко выраженный пик в коротковолновой области. Для каждого случая характерно наличие особенных пиков, отличных от полученных ранее для гель пленок с добавлением наночастиц золота [2].

Литература:

- [1] Yu. M. Evtushenko, S.V. Romashkin, N.S. Trofimov, T.K. Chekhlova. Optical Properties of TiO_2 Thin Films // Physics Procedia, V. 73, 2015, p. 100–107.
- [2] S.A. Aliev, N.E. Nikolaev, N.S. Trofimov and T.K. Chekhlova. Properties of TiO_2 films with gold nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series 737 (2016) 012036.

Синтез эфиров нафто[2,1-b:3,4-b']битиофен-2-карбоновых кислот

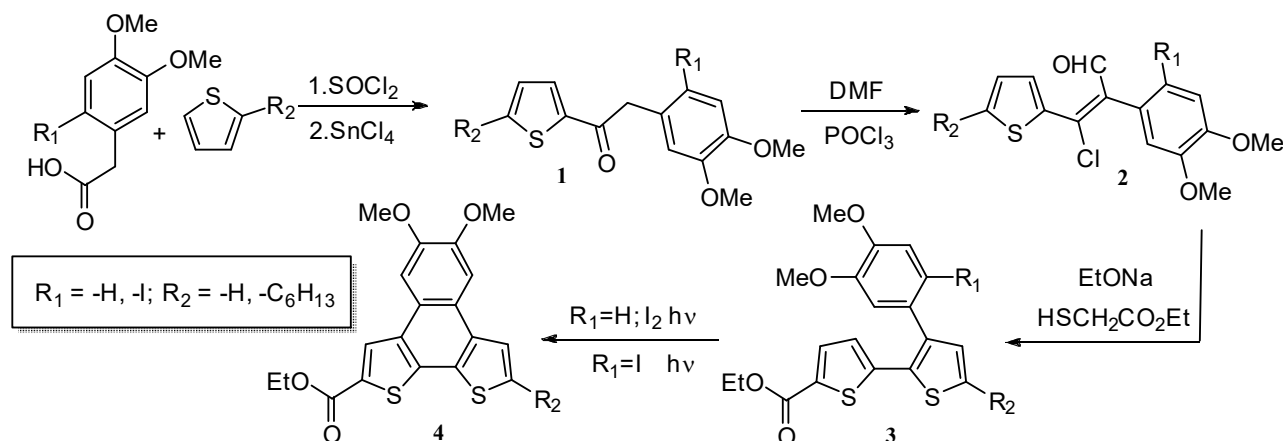
Е.Б. Ульянкин,¹ А.С. Костюченко,^{1,2} А.С. Фисюк^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»,
644077, Россия, Омск, пр. Мира, 55а

²Лаборатория новых органических материалов, ФГБОУ ВО «Омский государственный
технический университет», 644050, Россия, Омск, ул. Химиков, 13

E-mail: e.b.ulyankin@gmail.com

Эфиры 2,2'-Битиофенкарбоновых кислот **3** ранее были получены реакцией Фиссельмана на основе (3,4-диметоксифенил)уксусной кислоты и тиофена или их производных ($R_1 = I$, $R_2 = C_6H_{13}$) [1].



Разработан способ превращения соединения **3** в эфиры нафто[2,1-b:3,4-b']битиофен-2-карбоновых кислот **4** путем фотохимической циклизации (365 нм, $C = 1$ ммоль/л в ТГФ, 72 Вт, 10 часов, 99 %). Полученные эфиры **4** представляют интерес в качестве строительных блоков для синтеза органических полупроводников[2,3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 4.1657.2017/4.6)

Литература:

- [1] A. S. Kostyuchenko, A. M. Averkov, A.S Fisyuk, Org.Lett. 2014, 16(7), 1833–1835.
[2] Z. Hassan, A. Al-Harrasi, T. Rizvi, J. Hussain, P. Langer. Synthesis. 2016, 48, A-H
[3] J. Gao, R. Li, L. Li, Q. Meng, H. Jiang, H. Li, W. Hu. Adv. Mater. 2007, 19, 3008-3011.

Гибридные органо-неорганические материалы на основе галогенидов теллура и висмута

А. Усольтцев,¹ С. Адонин^{1,2} и М. Соколов^{1,2}

¹Институт Неорганической Химии им. Николаева, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный Университет, 630090, Россия, Новосибирск, Пирогова, 2

E-mail: usoltsev@niic.nsc.ru

Гибридные органо-неорганические материалы на основе галогенидов постпереходных элементов привлекают большое внимание как компоненты солнечных батарей с момента открытия и развития солнечных элементов на основе иодоблюмбата метиламмония [1]. Данные вещества состоят из октаэдров MeX_6 и органического противоиона, где Me – это постпереходный металл, X – это атом галогена. Анионы металлгалогенидов могут быть как изолированными с ядерностью от 1 до 8, так и иметь полимерное строение (Рис. 1).

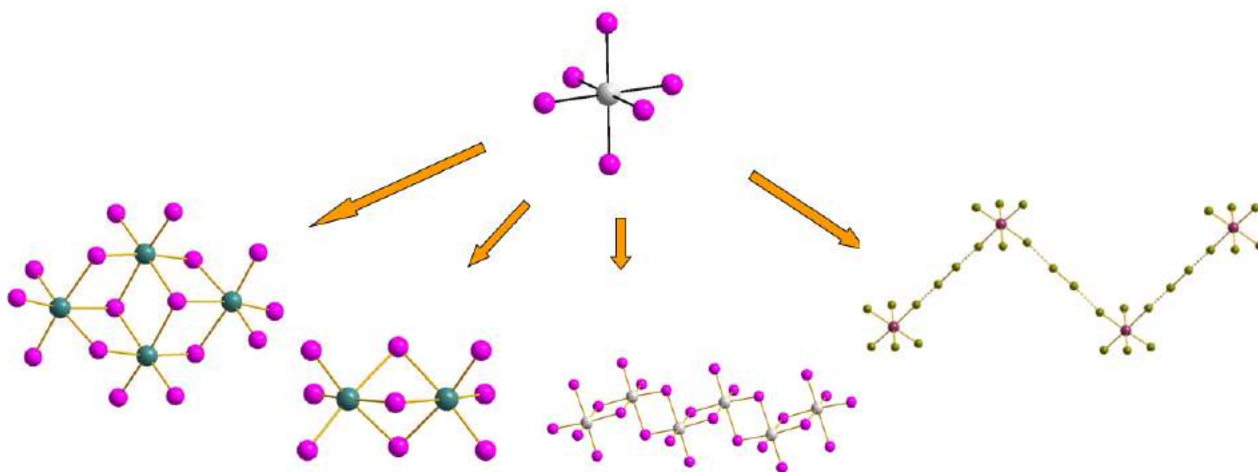


Рис. 1. Схема получения металлгалогенидов дискретного и полимерного строения.

В данной работе приведены методики синтеза и структурные данные новых галогенидов теллура и висмута. Обсуждается зависимость структуры продукта реакции от условий проведения реакции. Приведены оптические свойства полученных соединений.

Благодарность. Эта работа была выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-23-00013)

Литература:

[1] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J. (2012). Science, 338, 643–647.

Синтез и свойства 5-нитро-7,8-дихлорхинолина

И.И. Устинов,¹ Н.В. Хлыгин,¹ Я.А. Конова,¹ А.Н. Шумский,²

И.В. Шахельдян¹ и Ю.М. Атрощенко¹

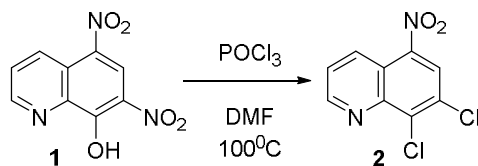
¹Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, 300026, Россия,
Тула, проспект Ленина, 125

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334, Россия, Москва, улица
Косыгина, 4

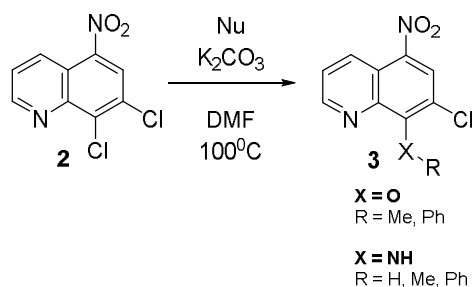
E-mail: bai2688@yandex.ru

Среди большого числа взаимодействий в органической химии особое место занимают реакции нуклеофильного замещения и в частности активированное нуклеофильное замещение в ароматическом ряду, которое имеет большое значение в лабораторном и промышленном органическом синтезе [1, 2]. В настоящей работе мы сообщаем о синтезе новых 5,7,8-замещенных хинолинов реакцией S_NAr.

Нами показано, что при взаимодействии 5,7-динитро-8-оксихинолина **1** с POCl₃ в ДМФ при 100⁰С образуется с высоким выходом 5-нитро-7,8-дихлорхинолин **2**:



Далее была изучена химическая активность атомов хлора в реакциях нуклеофильного замещения. Установлено, что взаимодействие **2** с O- и N-нуклеофилами протекает в жестких условиях с образованием продуктов замещения атома хлора в положении 8:



При использовании в реакции S-нуклеофила – метилового эфира тиогликолевой кислоты замещению подвергаются оба атома хлора в мягких условиях. Строение всех полученных соединений было установлено методами молекулярной спектроскопии и РСА.

Литература:

- [1] M. Małosza, Chem. Soc. Rev. **2010**, 39, 2855–2868
[2] M. Małosza, Synthesis. **2017**, 49, 3247–3254

Тиазольные производные усниновой кислоты как новые ингибиторы Tdp1

А. Филимонов,^{1,2} О. Лузина,¹ А. Захаренко,³ Н. Салахутдинов,^{1,2} О. Лаврик³

НИОХ СО РАН¹: 630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9.

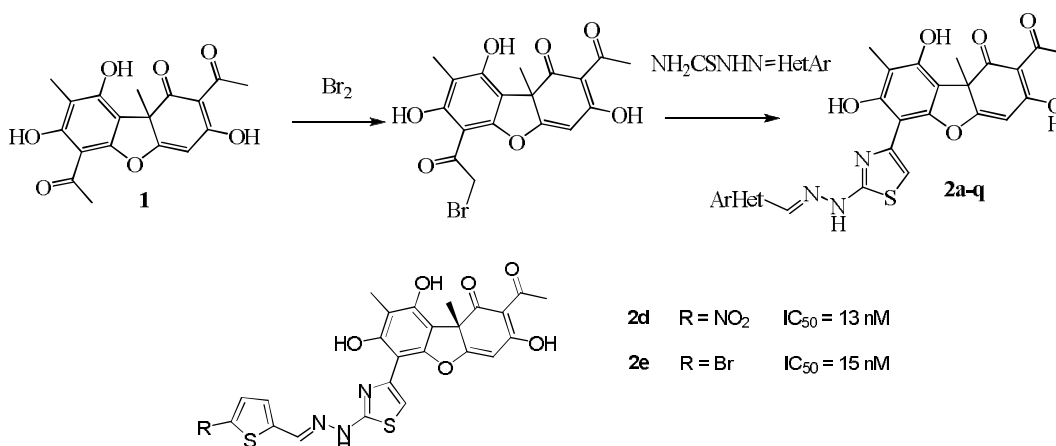
НГУ²: 633090, Россия, Новосибирск, Пирогова 2.

ИХБиФМ СО РАН³: 633090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 8.

E-mail: alfil@nioch.nsc.ru

Разработка ингибиторов для ферментов репарации ДНК является перспективным подходом к улучшению противоопухолевой терапии, в частности для лекарственно-устойчивых опухолей. Важность поиска новых терапевтических ингибиторов среди природных соединений и их производных обусловлена значительным химическим разнообразием этих молекул и присущей многим природным соединениям комплементарностью к мишеням биологического происхождения. Усниновая кислота **1** является широко распространённым вторичным метаболитом лишайников, обладающим широким спектром биологической активности.

Нами показано, что производные усниновой кислоты **2a-q**, содержащие тиазольный цикл с арил(гетарил)гидразоновый заместитель, проявляют высокие ингибирующие свойства в отношении репарационного фермента человека тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1, в диапазоне концентраций 10^{-7} - 10^{-8} М. Наиболее высокую ингибирующую активность, проявили соединения **2d,e**, содержащие фрагмент тиофена с заместителем в пятом положении.



Работа поддержана грантом РФФИ (проект 16-13-10074)

Синтез фосфонатных производных пиразоло[1,5-а]пиридина

И. Филиппов,^{1,2} А. Воробьев^{1,2}

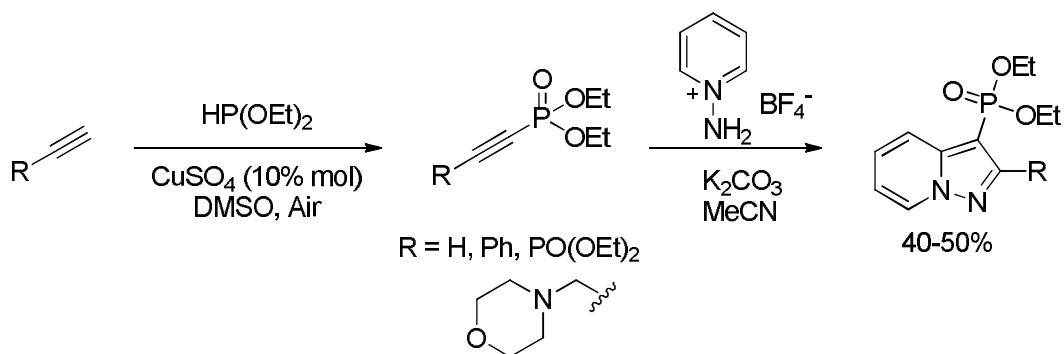
¹Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова,
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, д. 9

E-mail: vor@nioch.nsc.ru

Пиразоло[1,5-а]пиридины привлекают повышенное внимание со стороны медико-химического сообщества из-за их изостерности остовам индола и пурина, а также высокой метаболической стабильности. Производные пиразоло[1,5-а]пиридинов проявляют широкий спектр биологической активности: противовоспалительную (препарат ибупрофен), противовирусную, являются лигандами дофаминовых рецепторов. На сегодняшний день отсутствуют подходы к синтезу фосфонатных производных пиразоло[1,5-а]пиридинов. Такие соединения представляют интерес, как строительные блоки в дизайне лекарственных препаратов.

Одним из основных методов построения пиразоло[1,5-а]пиридинового цикла является реакция 1,3-диполярного присоединения пиридилий-N-иминов, генерируемых из N-аминопиридиниевых солей действием основания *in situ* с акцепторно-замещенными ацетиленами. В данной работе в реакцию с N-имидами были введены ацетиленфосфонаты, которые легко доступны из соответствующих терминальных ацетиленов. Реакция приводила к диэтил пиразоло[1,5-а]пиридин-3-ил фосфонатам с умеренными выходами.



Строение полученных соединений доказано с помощью методов ЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P, данных HRMS.

Эпокси́дирование монотерпенов скипидара водной перекисью водорода

В.В. Фоменко, О.В. Бахвалов, С.С. Лаев, В.Ф. Коллегов,

Д.В. Корчагина и Н.Ф. Салахутдинов

*ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского
отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН). 630090 Россия, г. Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, д.9*

E-mail: fomenko@nioch.nsc.ru

Эпокси́дирование терпенов является одним из важных способов получения из них различных функционализированных соединений [1]. Нами исследовано эпокси́дирование бета-пинена 35-38% водной перекисью водорода в новой каталитической системе, включающей сульфат марганца, салициловую кислоту, бикарбонат натрия и полярный растворитель (ДМФА, ацетонитрил, метанол). Разработана количественная методика определения бета-пинена и его чрезвычайно лабильного эпокси́да [2]. На основе результатов, полученных при исследовании окисления трудно эпокси́дируемого бета-пинена, разработаны методики эпокси́дирования лимонена (дипентена), альфа-пинена и окисления 3-карена, а также методики количественного анализа продуктов и реагентов этих превращений.

На основе найденных различий в реакционной способности монотерпенов скипидара в новой каталитической окислительной системе разработаны подходы к получению индивидуальных продуктов эпокси́дирования и аллильного окисления непосредственно из скипидара без выделения индивидуальных монотерпенов. Практическая применимость разработанного подхода продемонстрирована на получении эпокси́да альфа-пинена из сульфатного скипидара.

Литература:

- [1] Бахвалов О.В., Фоменко В.В., Салахутдинов Н.Ф. Химия в интересах устойчивого развития, **2009**, №16, с. 643-701
- [2] Catalytic epoxidation of β -pinene with aqueous hydrogen peroxide/ V. V. Fomenko, O. V. Bakhvalov, V. F. Kollegov, N. F. Salakhutdinov // *Russian Journal of General Chemistry*, **2017**, V.87, N 8, pp 1675-1679 doi:10.1134/S1070363217080059.

Синтез высокосульфатированного тетрасахаридного фрагмента хондроитинсульфата

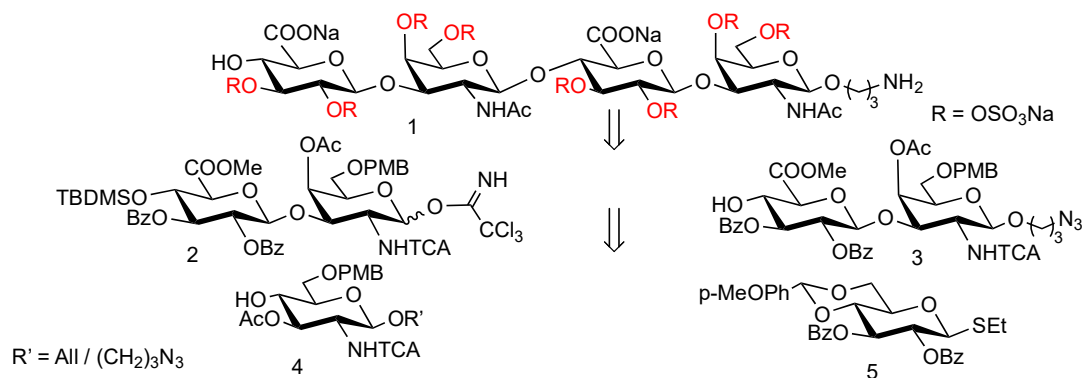
П.А. Фомицкая,^{1,2} Н.Е. Устюжанина²

¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1 стр.3

²ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, 119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 47

E-mail: fomitskaya.p@gmail.com

Хондроитинсульфаты (ХС) голотурий обладают широким спектром биологической активности: антикоагулянтная, антитромботическая, противовоспалительная и другие. Данные биополимеры построены из чередующихся остатков сульфатированных N-ацетил-β-D-галактозамина и β-D-глюкуроновой кислоты [\rightarrow 3)-β-D-GalNAc-(1 \rightarrow 4)-β-D-GlcA-(1 \rightarrow)]_n, кроме того, при O-3 остатков GlcA могут присутствовать сульфатированные остатки L-фукозы. Также известны структуры ХС, включающие 2,3-ди-O-сульфатированные остатки GlcA. Для определения фармакофорных группировок ХС нами проводится систематический синтез олигосахаридов, родственных различным фрагментам данных полисахаридов. В настоящей работе представлен синтез высокосульфатированного тетрасахарида **1**.



Сборка углеводного скелета тетрасахарида **1** была выполнена по схеме [2+2] с использованием дисахаридных блоков **2** и **3**, которые были получены из доступных предшественников D-глюкозамина **4** и D-глюкозы **5**. Для перевода остатков N-трихлорацетил-D-глюкозамина в остатки N-трихлорацетил-D-галактозамина было выполнено обращение конфигурации при C-4 через промежуточное образование трифторметансульфоната. Перевод остатков D-глюкозы в остатки D-глюкуроновой кислоты был осуществлен путем высвобождения первичной гидроксильной группы при O-6 и последующим её окислением действием системы TEMPO – бис-ацетокси-йодбензол. Сульфатирование гидроксильных групп было проведено действием комплекса RuSO₃. После деблокирования и N-ацетилирования был получен целевой тетрасахарид **1**.

Ковалентная сборка олигофенотиазина и конъюгата фенотиазина и анилина: синтез и свойства

А.И. Хадиева, В.В. Горбачук, С.В. Белякова, Г.А. Евтюгин и И.И. Стойков

*ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет",
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18*

E-mail: ASam612@hotmail.com

В настоящее время особый интерес представляют фотоактивные и электрохимически активные органические материалы на основе ароматических олигомеров и полимеров. По эффективности и стабильности они зачастую уступают неорганическим аналогам, однако благодаря лёгкости нанесения, синтетической доступности и безопасности для окружающей среды такие материалы являются особо востребованными в производстве солнечных батарей нового поколения, аккумуляторов, OLED и PLED устройствах, электрохимических сенсоров.

Окислительная полимеризация является доступным и легко масштабируемым методом получения олиго- и полиароматических структур. Данный подход уже успешно применяется для синтеза полианилина, полимеров на основе производных тиофена. Тем не менее, окислительная полимеризация может привести и к формированию ряда побочных продуктов, поэтому сегодня чаще используют методы металл-катализируемой сополиконденсации и электрохимической окислительной полимеризации ароматических производных.

Нами подобраны условия окислительной олигомеризации фенотиазина и получения конъюгата анилина и фенотиазина при использовании в качестве окислителя персульфата аммония. Структура и состав полученных соединений охарактеризованы методами: ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Нанопреципитацией синтезированных олигомеров в смеси ацетон-вода получены наночастицы, размеры и морфология которых охарактеризованы методами динамического светорассеяния и электронной просвечивающей микроскопии. Исследованы люминесцентные свойства материалов.

Люминесцентные свойства выделенных наночастиц оценены методом флуоресцентной микроскопии, а электрохимические свойства изучены методом циклической вольтамперометрии. На основе пленок синтезированных наночастиц были разработаны новые электрохимические сенсоры, позволяющие детектировать ионы железа, гидрохинона, аскорбиновой кислоты.

Кинетика алкилирования глицина диметилсульфатом

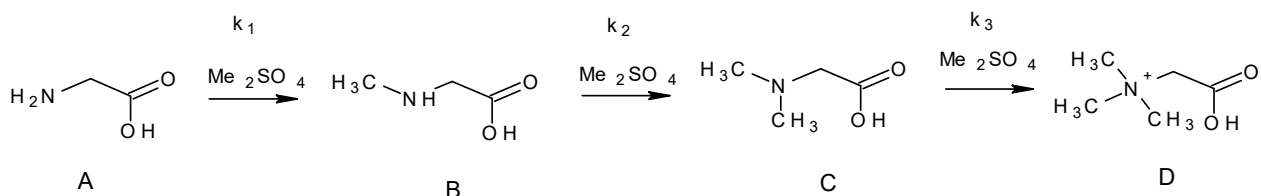
Ю.В. Челуснова, Л.С. Чистый, В.А. Кузнецов

Лаборатория химического моделирования, «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства, 188663, Ленинградская обл., Всеволожский р-н, г.п. Кузьмоловский, ст. Капитолово, корпус 93.

E-mail: ChelusnovaYulia@mail.ru

Бетаин (триметиламиноуксусная кислота) широко применяется в косметических средствах, является хорошим увлажнителем и осмопротектором. Из-за его способности улучшать (кондиционировать) внешний вид кожи и улучшать текучесть композиций, бетаин идеален для широкого диапазона косметических средств, что требует больших объемов производства бетаина. Существенно сократить сроки освоения новых производств позволяет моделирование химико-технологического процесса, которое основывается на изучении кинетики.

Нами была изучена реакция алкилирования глицина диметилсульфатом в водном растворе щелочи. Алкилирование проходит последовательно через два полупродукта, что видно на представленной схеме:



Экспериментальные данные были получены методом ЯМР. Кинетические кривые представлены на рисунке 1.

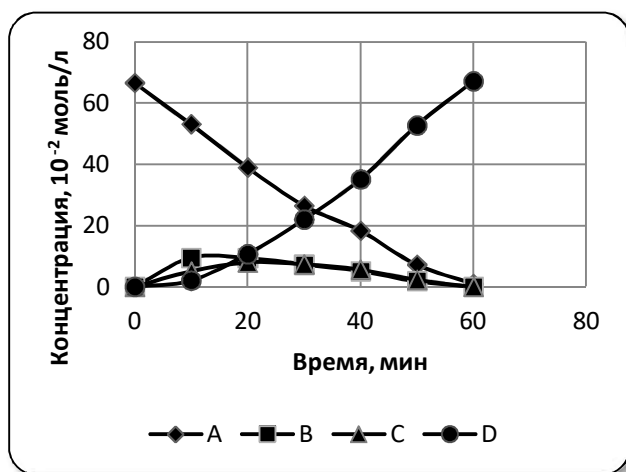


Рис. 1

В ходе работы была описана кинетическая модель реакции. Графическим методом были вычислены константы скорости реакции и определена лимитирующая стадия (образование полупродукта B). Линейный характер графика $C = \varphi(t)$ доказывает нулевой порядок реакции по исходному соединению A, что совпадает с расчетными методами.

Фототрансформация N-ацилированных производных дигидроформы Кумарина 6

Д. Чепцов, И. Иванов, С. Долотов, и В. Травень

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Российская Федерация, г. Москва, Миусская пл., д. 9*

E-mail: dcheptsov@yandex.ru

Использование необратимых фотохимических реакций для создания новых светочувствительных сред в оптической записи информации – актуальная задача. В этой работе указанная задача решена синтезом группы новых прекурсоров – производных дигидрогетарилкумаринов, трансформируемых в ходе облучения в лазерные красители [1, 2].

Изучая фотолиз N-формил- и N-ацетилпроизводного дигидроформы Кумарина 6 (этанол и толуол применены в качестве растворителей) мы обнаружили, что они подвергаются необратимым превращениям с образованием Кумарина 6 и 3-формил-7-диэтиламинокумарина – соединений с интенсивной флуоресценцией [2]. Как оказалось, образование 3-формил-7-диэтиламинокумарина обусловлено участием кислорода воздуха. В согласии с этим фактом находятся результаты фотолиза N-формил- и N-ацетилпроизводного дигидроформы Кумарина 6 в полимерной пленке (ПММА). В пленке образуется только Кумарин 6, что объясняется ограниченным доступом кислорода воздуха в зону фотопревращения [2].

Изученные фототрансформации N-ацилированных производных дигидроформы Кумарина 6 указывают на пригодность этих субстратов для оптической записи информации.

Литература:

- [1] Д. Чепцов, Т. Чибисова, Н. Соловьева, и В. Травень, Успехи в химии и химической технологии. **2014**, XXVIII, 128-130;
- [2] V. Traven, D. Cheptsov, N. Solovjova, T. Chibisova, I. Voronov, S. Dolotov, and I. Ivanov, Dyes and Pigments. **2017**, 146, 159-168.

Синтез производных порфирина и BODIPY содержащих 2,6-диметил-1-нитрофенильный фрагмент

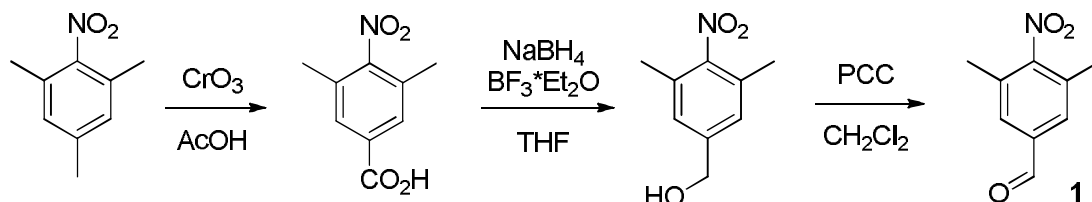
С.Ж. Чойдонов,^{1,2} А.Ю. Воробьев^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

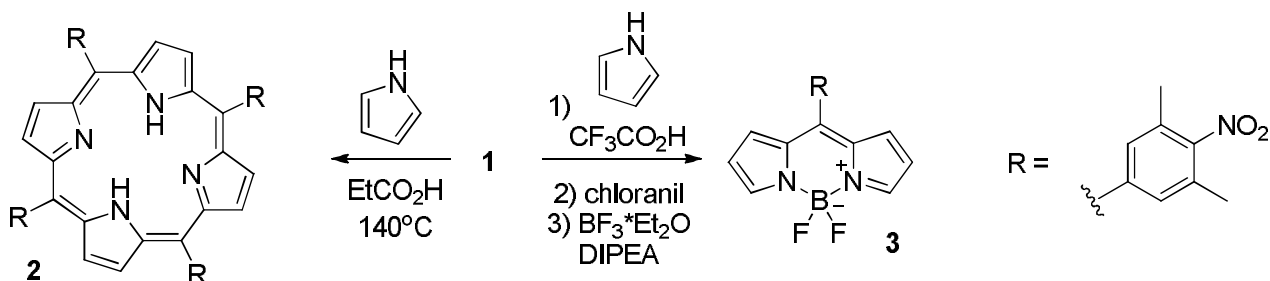
²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова,
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, д. 9

E-mail: vor@nioch.nsc.ru

Оксид азота (I) (NO) является важной сигнальной молекулой у млекопитающих. Разработка фотоактивируемых доноров NO на сегодняшний день является актуальной задачей, так как на основе таких соединений можно контролируемо создавать локальные концентрации NO в тканях, что может представлять интерес для исследований механизма действия NO, а также для разработки контролируемой доставки лекарственных препаратов. Особенный интерес представляют доноры NO, работающие в видимой, особенно в красной, области спектра. Часто дизайн таких соединений основан на введении в молекулу красителя 2,6-диметил-1-нитрофенильного фрагмента [1]. В своей работе мы решили ввести такую группу в остов порфирина и BODIPY. Для этого исходя из нитрометилена был получен альдегид **1**.



Далее из альдегида **1** были получены порфирин **2** и производное BODIPY **3**.



В докладе будет обсуждаться возможность фотогенерации NO данными молекулами.

Литература:

[1] H. Nakagawa, Chem.Pharm.Bull. **2016**, 64(9), 1249-1255

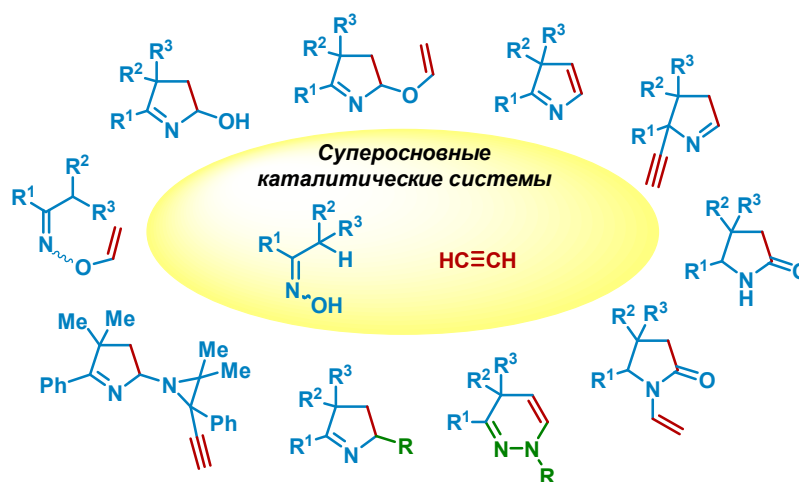
Реакция ацетилена с кетоксимами как основа синтеза функционализированных гетероциклов

Д.А. Шабалин, М.Ю. Дворко, Е.Е. Золотарева, Е.Ю. Шмидт, Б.А. Трофимов

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
664033, Российская Федерация, Иркутск, ул. Фаворского, 1

E-mail: shabalin.chemistry@gmail.com

Синтез пирролов из кетоксимов и ацетилена (реакция Трофимова) является мощным инструментом направленного органического синтеза [1]. В настоящем докладе суммированы результаты и перспективы исследования реакции кетоксимов, содержащих только одну С-Н связь в α -положении к оксимной функции, с ацетиленом в присутствии супероснований [2-6]. Обсуждаются особенности селективного синтеза ключевых интермедиатов пиррольного синтеза, их реакционная способность, а также уникальные каскадные сборки непредсказуемых продуктов, обусловленные двойственной природой ацетилена (его способностью в присутствии оснований выступать попеременно в роли нуклеофила и электрофила).



Литература:

- [1] B. A. Trofimov, A. I. Mikhaleva, E. Yu. Schmidt, and L. N. Sobenina, *Chemistry of Pyrroles*, CRC Press, Florida, 2014.
- [2] D. A. Shabalin, M. Yu. Dvorko, E. Yu. Schmidt, I. A. Ushakov, N. I. Protsuk, V. B. Kobychiev, D. Yu. Soshnikov, A. B. Trofimov, N. M. Vitkovskaya, A. I. Mikhaleva, and B. A. Trofimov, *Tetrahedron* 2015, 71, 3273-3281.
- [3] D. A. Shabalin, M. Yu. Dvorko, E. Yu. Schmidt, I. A. Ushakov, and B. A. Trofimov, *Tetrahedron* 2016, 72, 6661-6667.
- [4] D. A. Shabalin, M. Yu. Dvorko, E. Yu. Schmidt, N. I. Protsuk, and B. A. Trofimov, *Tetrahedron Lett.* 2016, 57, 3156-3159.
- [5] M. Yu. Dvorko, D. A. Shabalin, E. Yu. Schmidt, I. A. Ushakov, and B. A. Trofimov, *Eur. J. Org. Chem.* 2017, 4609-4616.
- [6] D. A. Shabalin, M. Yu. Dvorko, E. E. Zolotareva, I. A. Ushakov, A. V. Vashchenko, E. Yu. Schmidt, and B. A. Trofimov, *Eur. J. Org. Chem.* 2017, 4004-4010.

Исследование геля «Флюроскан» на основе Yb-комплекса диметоксигематопорфирина для флуоресцентной диагностики в дерматологии и гинекологии

А.Е. Щелкунова, В.Д. Румянцева

АО «Щелково Агрохим», 141100, Россия, Щелково, Заводская, 2

E-mail: nova2305@mail.ru

Иттербиевые комплексы порфиринов широко исследуются в области создания препаратов для диагностики новообразований различной природы. Преимуществами этих соединений являются: низкая фототоксичность, стабильность, высокий квантовый выход флуоресценции.

Гель «Флюроскан», разработанный на основе иттербиевого комплекса диметоксигематопорфирина IX, хорошо накапливается в очагах воспаления кожи и патологически измененных слизистых оболочках. Данная фармацевтическая композиция была успешно применена в дерматологии, при исследовании различных заболеваний кожи (угревая сыпь, розацеа, гемангиомы, экземы, кератомы и др.). Было установлено, что показатели флуоресценции тканей составляли 0,12-0,25 мВ, в то время как после нанесения препарата на кожу их диапазон изменился (2,4-3 мВ). В пораженных участках интенсивность флуоресценции была значительно выше – 5,4 – 15 мВ, в зависимости от типа поражения кожи [1].

Изучение действия геля «Флюроскан» для диагностики плоскоклеточного рака шейки матки (РМШ) показало, что интенсивность флуоресценции от тканей с плоскоклеточными интраэпителиальными поражениями варьировала от 0,25 до 0,75 мВ. Эти же данные при плоскоклеточном РШМ с нанесенным гелем были в диапазоне от 5 до 9 мВ, а от тканей без патологических изменений варьировала от 0,016 до 0,026 мВ [2].

Таким образом, гель «Флюроскан» позволяет выявлять различия между нормальными и патологически измененными тканями и может успешно применяться в дерматологии, стоматологии, гинекологии и других областях медицины.

Литература:

- [1] Alekseev Yu.V., Rumyantseva V.D. et al. J.Biomedical Optics. 2017, V. 22. N9. 098001.
- [2] Ковалева А.М. и др. Астрахань: Изд-во Астраханского ГМУ. 2017, с. 91-92

Разработка способов синтеза гетероароматических 2-гидроксиламинокетонов и получение на их основе новых гибридных феноксил-нитроксилов

Айся Юй,^{1,2} Ю. Тен,³ Ю. Гагилев³ и Д. Мажукин^{1,3}

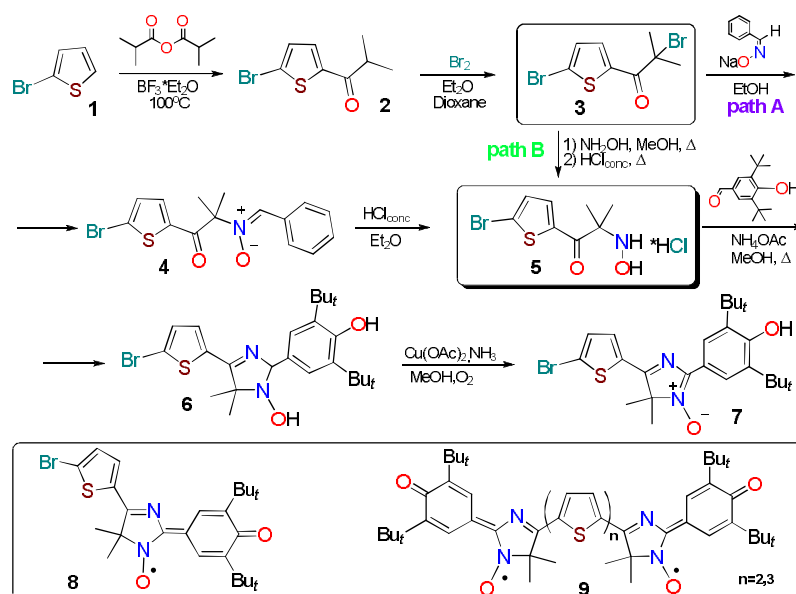
¹ФЕН НГУ, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Хэйлуцзянский университет, 150000, КНР, Харбин, Институтская ул., 74

³НИОХ СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9

E-mail: 1037926040@qq.com

Мономолекулярные органические донорно-акцепторные (D-A) парамагнитные системы интересны тем, что могут проявлять феномен бистабильности в растворе, являться электрическими проводниками в твердом состоянии и тем самым иметь потенциальное применение в качестве переключателей в области молекулярной электроники [1]. Продолжая исследования по синтезу и изучению физико-химических характеристик стабильных гибридных феноксил-нитроксильных радикалов (ГФНР), мы сосредоточили свое внимание на получении и исследовании гетероароматических моно- и ди-ГФНР, содержащих в своем составе от одного до 3 тиофеновых ядер в качестве донорных звеньев. В настоящей работе рассмотрены 2 способа получения стартового соединения, 1-(5-бромтиофен-2-ил)-2-(гидроксиамино)-2-метилпропан-1-она (**5**) на основе 2-бромтиофена (**1**) и его последующие реакции, приводящие к ГФНР **8, 9**.



Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение диамагнитного предшественника – 4Н-имидазола **7**, а также моно- и дирадикалов **8, 9**.

Литература:

[1] M. Souto, C. Rovira, I. Ratera, and J. Veciana, CrystEngComm. 2017, 19, 197–206.

Оптимизация первой стадии синтеза эноксапарина методом гидролитической деполимеризации нефракционированного гепарина

К.П. Юрьева, А.В. Панов

*Московский технологический университет (МИТХТ),
19571, Россия, г. Москва, Проспект Вернадского, 86*

E-mail: kristina.yureva_1994@mail.ru

Исследована первая стадия получения низкомолекулярного гепарина (эноксапарина) методом гидролитической деполимеризации нефракционированного гепарина, которая заключается в химическом взаимодействии исходного гепарина с хлоридом бензетония. Показано, что скорость этой реакции при проведении в водных растворах хлорида натрия выше, чем в дистиллированной воде. Вероятно, это связано с влиянием ионной силы раствора на конформацию макромолекулы гепарина, что подтверждается данными метода динамического рассеяния света: средний размер наблюдаемых центров светорассеяния в водных растворах гепарина падает с увеличением концентрации хлорида натрия. Показано, что для ускорения очистки гепарината бензетония от исходных реагентов и побочного продукта синтеза (хлорида натрия), а также для снижения количества промывных вод целесообразно применять промывание водой, а не растворами хлорида натрия, а также использовать ультразвуковую обработку образца. Полученные и очищенные образцы гепарината бензетония охарактеризованы методом ^1H ЯМР.

Результаты работы свидетельствуют, что реакцию нефракционированного гепарина с хлоридом бензетония целесообразно проводить в водных растворах хлорида натрия, поскольку ее скорость при этом повышается. Вероятно, это связано с уменьшением размеров глобул и ассоциатов макромолекул гепарина в водной среде с увеличением ионной силы раствора. Оптимизация очистки полученного продукта, наоборот, подразумевает многократное промывание дистиллированной водой при ультразвуковой обработке промываемого образца. Это позволяет ускорить процесс промывания, снизить количество промывных вод и получить более чистый образец, что подтверждено методом ^1H ЯМР-спектроскопии.

Литература:

Лукашин Б.П., Гребенюк А.Н., Зацепин В.В. Гепарин и гепариноиды: источники получения, структура и биологические эффекты// Вестник Российской военно-медицинской академии. – 2007. – №4(20). – С.141-147.

Дизайн гибридных систем на основе полифункциональных пара- и метациклофанов и химически модифицированного диоксида кремния

Д. Якимова, Д. Шурпик, И. Стойков

*Казанский федеральный университет,
420008, Россия, Казань, Кремлевская, 18*

E-mail: mila.yakimova@email

Установление закономерностей процессов самосборки надмолекулярных структур может привести к созданию новых материалов для разработки инновационных технологий, в частности, в создании наноразмерных архитектур для конструирования интеллектуальных материалов, молекулярных машин, сенсоров. Для создания супрамолекулярных ансамблей органические соединения (рецепторы) должны обладать соответствующим типом, количеством и пространственным расположением центров связывания, комплементарных структуре «гостя». Одним из наиболее результативных подходов к синтезу рецепторных структур, способных к супрамолекулярной самосборке, является целенаправленная функционализация макроциклической платформы и поверхностная модификация неорганических оксидов. Способность функциональных групп в структуре мета- и парациклофанов и на поверхности органо-неорганических гибридных материалов на основе диоксида кремния оказывать существенное влияние на их рецепторные свойства, склонность к самосборке, открывает широкие перспективы использования данных соединений в области супрамолекулярной и биоорганической химии в качестве.

В настоящей работе предложены условия и реализованы супрамолекулярная самосборка и синтез самособирающихся гибридных систем на основе полифункциональных (тия)каликсаренов, пиллар[5]аренов и химически модифицированного диоксида кремния путем ковалентной или нековалентной самосборки, способные к связыванию различных субстратов от неорганических катионов до природных биополимеров (белкам и ДНК).

Первый синтез гликоконъюгатов бетулина и 1-*O*-(2'-азидоэтил)-2-ацетамидо-2-дезоксид-β-D-галактопиранозы

Э.Ю. Ямансаров,¹ Р.А. Петров,¹ О.Н. Метелкина,¹ Г.С. Решитько,¹
Е.К. Белоглазкина,¹ А.Г. Мажуга^{1,2}

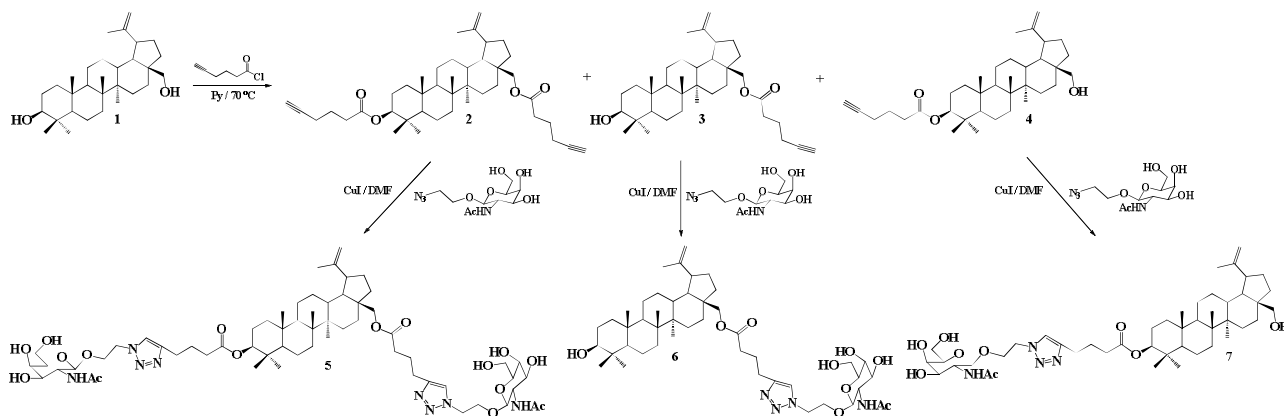
¹ Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, дом 1

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

E-mail: 3332307@rambler.ru

Ключевым направлением оптимизации фармакологического профиля противоопухолевых препаратов является адресная доставка к валидированным биологическим мишеням. Так, стратегия создания специфичных к асиалогликопротеиновому рецептору [1] соединений занимает ведущие роли в создании лекарственных средств для борьбы с гепатоклеточной карциномой [2].

В настоящей работе были синтезированы и охарактеризованы три ковалентных конъюгата бетулина **1** и 1-*O*-(2'-азидоэтил)-2-ацетамидо-2-дезоксид-β-D-галактопиранозы. Первоначально методом этерификации были получены предшественники с линкерами **2**, **3** и **4**. Последующее их взаимодействие с азидосодержащим гликозидом *N*-ацетилгалактозамина позволило селективно синтезировать би- и моновалентные гликоконъюгаты **5**, **6** и **7**.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-74-10204)

Литература:

- [1] X. Huang, J.-C. Leroux, and B. Castagner, *Bioconjugate Chem*, **2017**, 28, 283-295;
[2] Thazha P. Prakash et al., *J. Med. Chem.*, **2016**, 59, 2718-2733.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Alabugin I.V.	18	Байсалова Г.Ж.	162
Audran G.	31	Бакибаев А.А.	172, 173
Franconi J.-M.	31	Балакирева О.И.	102
Inoue K.	24	Баранов А.	103
Jugnot N.	31	Барашкин А.А.	43
Kato T.	57	Басанова Е.И.	104
Kawabata T.	24	Басистый В.С.	105
Koojoo N.	31	Баскаков С.А.	129
Marque S.	25, 31, 53	Баскакова Ю.В.	129
Maryunina K.	24	Бауков Ю.И.	26
Massot P.	31	Бахвалов О.В.	183
Mellet P.	31	Баярашов Е.Е.	72
Murakami M.	24	Белобородова А.	42
Nishihara S.	24	Белоглазкина А.А.	43
Ogura M.	24	Белоглазкина Е.К.	43, 141, 153, 194
Parzy E.	31	Белякова С.В.	185
Rivot A.	31	Бердюгин С.Н.	106
Roesky P.W.	30	Бережная В.Н.	105
Sherstobitova T.	24	Бессонов И.В.	147
Suzuki K.	57	Бесчастнова Т.Н.	130
Takemoto Y.	57	Бикбулатова Э.М.	44
Tamura R.	57	Борисевич С.	21, 22
Thiaudiere E.	31	Бориско П.	63
Uchida Y.	57	Борисов Р.С.	128, 170
Абайдулина Д.Р.	98	Борисова К.К.	107, 136
Абрамов А.А.	93	Борисова К.Л.	75
Абрамова Т.	94	Борковская Е.В.	108
Аветян Д.	99	Бормотов Н.И.	171
Агафонцев А.	85, 103, 148	Бородин Т.Н.	109
Адамов А.	119	Бородкин Г.И.	52
Адонин С.	179	Борщев О.В.	82
Аксенов А.В.	17	Ботвин В.В.	110, 167
Аксенов Д.А.	17	Брагина Н.А.	55
Аксенов Н.А.	17	Бредихин Р.А.	60
Аксенова И.В.	17	Брусенцева О.И.	111
Алексян Д.Р.	165	Будников А.С.	61
Алиев С.А.	177	Бурангулова Р.Н.	58
Амосов Е.	49	Бургарт Я.	22, 29
Анаников В.П.	19, 108	Бурилов А.Р.	23, 83
Аникина Е.А.	23, 83	Бухтоярова А.Д.	105
Анисина Ю.Е.	100	Быстров Д.М.	45
Антипин И.С.	68	Вагапова Л.И.	23
Арсеньев М.В.	39	Ван Ч.	46, 77
Атрощенко Ю.М.	180	Васильев А.А.	79
Ахмадиев Н.С.	44	Васильев Е.В.	105
Ахметова В.Р.	44	Васильева Н.В.	112
Багавиева Т.К.	101, 124	Васильева С.Г.	147
Багрянская Е.Г.	20, 53, 62, 176	Васильченко Д.Б.	106
Багрянская И.Ю.	49, 56, 125, 161	Вацадзе С.	37
Бадамшин А.Г.	40	Верещагин А.Н.	100, 133
Бадмаев С.Д.	41	Виканова К.	80

Власенко Ю.А.	113	Жукова Н.А.	130
Воинков Е.К.	114, 122, 140	Заикин В.Г.	128, 170
Волков П.А.	174	Заикин П.А.	52
Волфкович Ю.М.	129	Зайцева Е.	57, 125
Волчо К.П.	64, 65, 66, 84	Закиров С.Р.	160
Воробьев А.Ю.	47, 132, 182, 188	Зарубаев В.	21
Воронцова Е.В.	158	Захаренко А.	66, 84, 94, 137, 181
Воткина Д.Е.	115, 142	Захарова О.	66, 137
Газизов А.С.	23, 83	Зацепин Т.С.	141
Галиева Ф.Б.	68	Заякин И.	125
Гатилов Ю.	175, 191	Зезин А.А.	123
Гиляева А.И.	69	Зезина Е.А.	123
Гладышкин А.Г.	116	Зиатдинова Д.Ф.	160
Голубятникова Л.А.	40	Зибарев А.В.	158, 161
Гопко В.В.	141	Зиманкова А.А.	136
Горбачук В.В.	185	Злотин С.Г.	79
Горбунов Ю.	117	Зозуля С.	63
Горенинский С.И.	120	Золотарева Е.Е.	189
Горяева М.	29	Зык Н.В.	43, 141
Грайфер Д.М.	20	Ибрагимов А.Г.	44
Грин М.А.	126, 150	Иванов И.	187
Громов Н.В.	48	Иванова А.	29
Громова М.А.	118	Иванова А.В.	126
Гудун К.А.	119	Иванова Л.В.	159
Гуляев Р.О.	120	Иванова О.	33
Гуляк Е.	62	Ивлева Е.А.	127
Гурская Л.	49	Ильющенкова В.В.	128
Гусейнов Ф.И.	58	Кабачков Е.Н.	129
Дворко М.Ю.	189	Кадырова М.С.	130
Демидов М.Р.	50	Казаков А.Ю.	58
Деревянко Д.И.	121	Казанцев М.	42, 49
Добрынин С.А.	51, 163	Калита Е.В.	131
Додонов В.А.	30	Кандалинцева Н.	89, 97
Докичев В.А.	40	Кармацких О.Ю.	132
Долотов С.	187	Карпенко К.	133
Дробков А.В.	165	Карпов Н.А.	43
Дрокин Р.А.	114, 122, 140	Карпова Г.Г.	20
Дудинов А.	117	Каюмова Т.Р.	93, 134
Дутов М.Д.	165	Каюрин Д.	135
Дян Ок Тон.	52	Квятковская Е.А.	107, 136
Евтюгин Г.А.	185	Ким Д.Г.	131
Еделева М.	53, 92	Кирилук И.А.	51, 53, 90, 163
Емельянов А.И.	123	Кисляков И.В.	153
Емельянова И.А.	124	Клименко Л.С.	169
Жданов А.	54	Климочкин Ю.Н.	50, 127
Жданова К.А.	55	Кобелевская В.А.	157
Железнова Т.Ю.	93, 166	Ковалева К.	137
Живетьева С.	53, 56, 125	Козлов Р.Р.	160
Жиганшина Э.Р.	39	Колдаева Т.Ю.	70, 104
Жижин К.	54	Коллегов В.Ф.	183
Жижина Е.Г.	48	Колосков С.А.	138
Жилин Е.С.	45	Комарова Н.	135

Комогорцев А.....	117	Максимов А.М.	60
Конова Я.А.	180	Малыгин А.А.....	20
Коновалов А.И.	68	Мамедов В.А.	88, 130
Кононова А.....	137	Мамонтова Е.	137
Конюхова В.....	133	Мамылов С.	152
Копьева М.С.....	177	Мартышко Е.А.	115, 142
Королёва Л.С.....	151	Маслова В.....	22
Корчагина Д.	65, 66, 84, 183	Матвеевская В.В.	143
Коршин Д.Э.....	88	Махова Н.Н.	45
Костюченко А.С.....	98, 178	Мачулкин А.Э.	126
Котельников О.А.....	172	Медведева Т.Б.	48
Котова А.А.	59	Мелехина В.	144
Кошелев В.Н.....	159	Меляшова А.С.....	23
Кошечев Б.В.	60	Метелкина О.Н.....	194
Красавин М.....	63	Мефедова С.О.	43
Красных О.	22	Миленин С.....	145
Краюшкин М.....	117, 144	Миронов А.Ф.....	55, 126
Крумкачева О.	20, 62, 175, 176	Миронов М.Е.....	36, 76
Крылов И.Б.....	61	Миронова И.А.	146
Крымов С.К.	100	Мирошников В.С.	138
Кужелев А.А.....	20, 62, 176	Митянов В.	117, 144
Кузнецов В.А.....	186	Мищенко А.....	129
Кузьмина Д.....	78	Можайцев Е.....	66, 84
Куликова Л.Н.	128	Морозов А.С.....	147
Кумар Ю.	129	Морозов Д.А.....	53, 90
Кунакова Р.В.....	44	Морозова А.Н.....	55
Купрюшкин М.....	62	Морозова М.А.	67
Куранов С.	63	Москаленский А.Е.	132
Кустов Л.	80	Мостович Е.А.....	42, 154, 175
Лаврик О.....	66, 84, 181	Музафаров А.	145
Лаврова О.М.....	58	Мункуев А.	66
Лаев С.С.....	183	Муравьев А.А.....	68
Ларькина М.С.....	156	Мухин Е.М.	140
Ластовка А.В.....	64	Назарова А.А.	69
Латыпов А.Д.....	110	Негребецкий В.В.....	26
Латыпов Ш.К.....	130	Немытова Н.	22
Ли-Жуланов Н.....	65	Ненайденко В.Г.....	27
Лисина В.В.	120	Нефедкин С.И.....	129
Личицкий Б.....	117	Нечепуренко И.....	95
Лобакова Е.С.....	147	Никитина П.А.....	70, 104
Лобач А.С.	129	Новиков В.....	139
Ломзов А.	62	Новикова Е.Д.....	148
Лопатьева Е.Р.....	61	Ноев А.Н.....	150
Лузина О.....	63, 95, 181	Овчаренко В.И.	24, 28
Лукашенко А.В.....	71	Огурцова П.А.	151
Лукьянов А.	139	Олешко О.....	137
Ляпустин Д.Н.	114, 122, 140	Ондар Е.Э.	153
Мажуга А.Г.....	43, 126, 141, 150, 153, 194	Онопченко О.	63
Мажукин Д.Г.....	57, 175, 191	Орлов Д.	152
Макаров А.Г.	158	Орлова А.А.....	147
Макаров А.Ю.	158	Орлова К.В.	149
Маклакова С.Ю.....	141	Орлова Н.А.....	121

Осипов Д.В.	50, 71	Рахметали К.Б.	162
Осянин В.А.	50, 71	Редина Е.	80
Павельев С.А.	61	Решетников Д.	74
Павленко А.В.	110	Решитько Г.С.	194
Павлова А.С.	151	Ризванов И.Х.	130
Падня П.Л.	72	Роговой М.И.	163
Палысаева Н.В.	116	Родикова Ю.А.	48
Панкрушина Н.А.	162	Розенцвейг И.Б.	109
Панов А.В.	192	Романенко Г.	24
Пантелеева Е.В.	46, 77	Романов И.И.	164
Панфилов М.А.	73	Рубин М.А.	17
Пармон В.Н.	48	Румянцева В.Д.	190
Пархоменко Д.	53	Русина О.Н.	165
Патрушев С.	74	Русинов В.Л.	34, 86, 114, 122, 140
Паукштис Е.А.	41	Русских В.В.	112
Пелагеев Д.Н.	75	Рыбалова Т.В.	42, 59
Перевалов В.П.	70, 104	Саватеев К.В.	34, 86, 140
Петров Р.А.	153, 194	Савельев В.А.	59, 91, 169
Петунин П.В.	115, 142, 154	Савочкина Я.И.	107
Петюк М.	155	Садртдинов А.Р.	160
Печенкин А.А.	41	Садыкова Ю.М.	23
Печуров В.К.	76	Сайбулина Э.Р.	93, 166
Пешков Р.Ю.	46, 77	Сайфутдинов А.М.	58
Писцов М.Ф.	58	Салахутдинов Н.Ф.	21, 63, 64, 65, 66, 84 95, 135, 137, 171, 181, 183
Платонов В.Е.	60	Саликов А.С.	167
Плотникова Е.А.	126	Саломатина О.	135
Погорилый В.А.	150	Салоутин В.	22, 29
Подрезова Е.В.	156	Салтыкова И.В.	141, 153
Поздняков А.С.	123	Сафин Р.Г.	160
Поздняков М.А.	167	Сегизбаев М.	119
Покровский М.А.	76	Селиванова Г.А.	81
Политанская Л.	49, 155, 176	Семенов А.В.	102
Пономарев К.Ю.	84	Семенов Н.А.	161
Пономаренко С.А.	82	Семенова Е.В.	102
Попков А.М.	126	Семенова М.Д.	168
Попов А.В.	157	Сержантова А.С.	127
Попов С.А.	168	Серпокрылова И.Ю.	151
Порываев А.	78	Серых В.Ю.	109
Постников П.С.	67, 154, 156	Сильников В.Н.	151
Потапов А.С.	96, 143	Синяшин О.Г.	88, 130
Потрекеева О.С.	72	Сиражетдинова Н.С.	169
Прима Д.	158	Скатова А.А.	30
Примерова О.В.	159	Скачков М.	89, 97
Прозорова Г.Ф.	123	Сколяпова А.Д.	81
Просвирников Д.Б.	160	Скоротецкий М.С.	82
Просенко А.	89, 97	Слюндина М.	170
Просенко А.Е.	101, 124	Смирнов В.И.	109
Протазова В.	173	Смолобочкин А.В.	23, 83
Пудовик М.А.	23, 83	Собянин В.А.	41
Пучкин И.А.	79	Соколов В.Г.	30
Пышный Д.	62	Соколов М.	179
Радюш Е.А.	161		

Соколова А.С.....	171	Фисюк А.С.....	93, 134, 166, 178
Соловьёва С.Е.	68	Фоменко В.В.	183
Солодников С.	22	Фомицкая П.А.	184
Сорванов А.А.	172	Францева Е.	42
Сосенкин В.Е.....	129	Хадиева А.И.	185
Спирёва Д.В.	132	Хайрова Р.	145
Станкевич К.С.....	120	Халимон А.Ю.....	119
Стась Д.	175	Халфина И.А.	73
Стишенко П.В.	93, 134	Харитонов Ю.В.	36, 111, 118
Стойков И.И.	69, 72, 145, 185, 193	Хисамутдинов Р.А.	40
Суворов Н.В.	126	Хлытин Н.В.	180
Сурин Н.М.....	82	Хмелевская Е.А.....	75
Суслов Е.	66, 84	Хольшин С.	89, 97
Суханова А.А.	79	Хорошунова Ю.В.....	90
Сякаев В.В.....	130	Храпова К.О.	174
Таран О.П.	48	Худина О.	29
Тарасова И.В.	102	Хурсан С.....	21, 22
Татаренко О.....	173	Чагаровский А.....	33
Тележкин А.А.....	174	Челуснова Ю.В.....	186
Тен Ю.	175, 191	Чепцов Д.....	187
Терентьев А.О.	61	Черезис С.....	137
Тимофеев И.	20	Черемных К.П.	91
Тимофеев И.О.	176	Черепанова К.С.	55
Толстиков С.....	24	Черкасов С.....	92
Тормышев В.	62	Чесноков С.А.....	39
Травень В.....	187	Чехлова Т.К.....	177
Третьяков Е.В.....	32, 46, 49, 53, 56, 77	Чибыряев А.М.....	87
.....	81, 125, 155, 176	Чистый Л.С.....	186
Трофимов Б.А.....	189	Чойдонов С.Ж.	188
Трофимов Н.С.	177	Чупахин О.	29
Трусова М.Е.	67, 149, 154	Чупров А.Д.....	141
Трушков И.....	33	Шабалин Д.А.....	189
Тугульдурова В,.....	173	Шамсиева К.....	21
Тюфяков Д.В.	140	Шахкельдян И.В.....	180
Уломский Е.Н.....	34, 86, 114, 122, 140	Шацаускас А.Л.....	93, 134, 166
Ульянкин Е.Б.....	178	Шевелев Г.....	62
Усольцев А.	179	Шевелева А.	78
Устименко Ю.	85	Шелковников В.В.....	60, 105, 112, 121
Устинов И.И.....	180	Шереметев А.Б.....	116
Устюжанина Н.Е.	184	Шерстюк Ю.....	94
Фадеев Д.С.	52	Широкова Е.	95
Фадеева В.П.....	64	Шишкина Л.Н.....	171
Федин В.П.	35	Шмиголь Т.А.....	26
Федин М.	62, 78, 176	Шмидт А.Э.	96
Федин М.В.....	20	Шмидт Е.Ю.	189
Федотов В.В.	86, 114, 122, 140	Штейнгарц В.Д.....	77
Федюшкин И.Л.....	30	Шульга Н.Ю.	129
Ферштат Л.Л.....	45	Шульга Ю.М.	129
Филимонов А.	181	Шульц Э.Э.....	36, 59, 74, 76, 91, 111
Филимошкин А.Г.....	110, 167	118, 164, 168, 169
Филиппов А.А.....	87	Шумский А.Н.....	180
Филиппов И.....	182	Шундрин И.....	42

Шурпик Д.	193	Юрьева К.П.	192
Щегольков Е.	22	Юсубов М.С.	146
Щелкунова А.Е.	190	Ягунов С.	89, 97
Щур И.	22	Якимова Л.	193
Элинсон М.Н.	100, 133	Якубовская Р.И.	126
Юй А.	191	Ямансаров Э.Ю.	153, 194
Юй Д.	77	Яровая О.	21, 38, 137, 171

Молодёжная научная школа-конференция "Актуальные
проблемы органической химии", 09-16 Марта, 2018,
Новосибирск – Шерегеш, Кемеровская обл.

Сборник тезисов

Ответственные за выпуск: Д.А. Морозов, С.С. Патрушев, Е.В. Суслов, Е.В. Третьяков

подписано к печати 01.03.2018.

Подписано к использованию 11.04.2018.

Объем 1 Мбайт. Электрон. текстовые данные. Заказ 236.

Формат бумаги 60×84/8
тираж 200 экз.

Отпечатано в ООО "Дигит Про", Новосибирск