

У НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ, ПОСВЯЩЕННЫЕ ПАМЯТИ АКАДЕМИКА А.Е. ФАВОРСКОГО



Иркутск-2017

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
г. Иркутск, 20-24 февраля 2017г.



**V НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ,
ПОСВЯЩЕННЫЕ ПАМЯТИ
АКАДЕМИКА А.Е. ФАВОРСКОГО
Vth A.E. FAVORSKY SCIENTIFIC
READINGS**

*ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ
УЧЁНЫХ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ*

*YOUNG SCIENTISTS CONFERENCE
WITH INTERNATIONAL PARTICIPATION*

Тезисы докладов

Abstracts

Иркутск, 20-24 февраля 2017 г.

Иркутск
2017

УДК 547
ББК 24

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Б.А. Трофимов, А.В. Иванов, И.Б. Розенцвейг

**Н 34 V НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ, ПОСВЯЩЕННЫЕ
ПАМЯТИ АКАДЕМИКА А.Е. ФАВОРСКОГО:**

тезисы докладов школы-конференции молодых учёных с международным участием. – Иркутск: Изд. Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, 2017. – 129 с. ISBN 978-5-9909723-0-8.

Книга представляет сборник тезисов школы-конференции молодых учёных с международным участием «V НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ, ПОСВЯЩЕННЫЕ ПАМЯТИ АКАДЕМИКА А.Е. ФАВОРСКОГО» (Иркутск, 20-24 февраля 2017 г.). Сборник представляет интерес для научных работников, аспирантов, студентов и специалистов в области органической химии.

Издание постатейно размещено в научной электронной библиотеке eLibrary.ru и зарегистрировано в наукометрической базе РИНЦ (Российский индекс научного цитирования)

*Материалы помещены в сборник
без редакторской правки*

ISBN 978-5-9909723-0-8



9 785990 972308

© Иркутский институт химии
имени А. Е. Фаворского, 2017

Организаторы конференции:

**Российская академия наук
Сибирское отделение Российской академии наук
Иркутский научный центр СО РАН
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
Иркутский государственный университет**

Спонсоры: ООО «МИЛЛАБ», ООО «Брукер»

Приглашенные лекторы:

Акад. Трофимов Б.А. (ИрИХ СО РАН), проф. Ненайденко В.Г. (МГУ), проф. Вацадзе С.З. (МГУ), проф. Васильев А.В. (СПбГУ), проф. Трушков И.В. (РУДН), проф. Шмидт А.Ф. (ИГУ), проф. Аксенов А.В. (СКФУ), проф. Федин М.В. (МТЦ СО РАН), prof. Marque Sylvain (Aix-Marseille Université, Marseille, France), проф. Третьяков Е.В. (НИОХ СО РАН), к.х.н. Постников П.С. (ТПУ), к.х.н. Яровая О.И. (НИОХ СО РАН), к.х.н. Сухов Б.Г. (ИрИХ СО РАН)

Программный комитет

Акад. Трофимов Б.А. – председатель, акад. Бычков И.В., проф. Шмидт А.Ф., проф. Ненайденко В.Г., проф. Васильев А.В., д.х.н. Иванов А.В.

Оргкомитет

д.х.н. Иванов А.В. – председатель, д.х.н. Розенцвейг И.Б. — научный секретарь, к.х.н. Трофимова Н.Н., Розенцвейг О.М., к.х.н. Федоров С.В., к.х.н. Мусалов М.В., к.х.н. Мусалова М.В., к.х.н. Романов А.Р., к.х.н. Буланов Д.А., Золотарева Е.Е., Сагитова Е.Ф., Щербакова В.С., Кузнецова С.В.



Монокристалльные дифрактометры D8 QUEST и D8 VENTURE



D8 QUEST и D8 VENTURE — современные инструменты рентгеновской кристаллографии. Все компоненты дифрактометров, включая детектор, гониометр, источники излучений и программное обеспечение основаны на самых современных достижениях.



CMOS детектор — прорывная технология

Детектор PHOTON II состоит из единой большой матрицы с применением технологий, используемых в XFEL. Благодаря современным разработкам детектор обладает исключительно низким уровнем шума, большим динамическим диапазоном и позволяет снимать в режиме Shutterless (без заслонки).



Правильный источник излучения

Наши источники излучения METALJET, TXS, IuS и керамические трубки выдают самую высокую интенсивность и работают с разными материалами анода: Cu, Mo, Ag, Ga



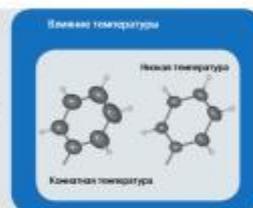
KAPPA или трехкружный гониометр — ваш выбор

Самая точная механика среди лабораторных дифрактометров. Диаметр сферы несовпадения осей менее 7 микрон. Вы можете доверить нам работу с самыми сложными и маленькими кристаллами.



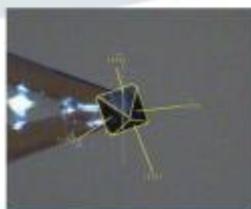
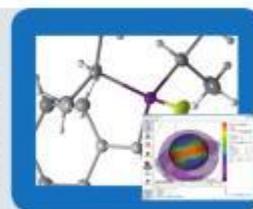
Низкотемпературные приставки

Наши дифрактометры позволяют установить самые разные типы систем охлаждения. Это позволяет работать в разных условиях и значительно улучшить качество экспериментальных данных.

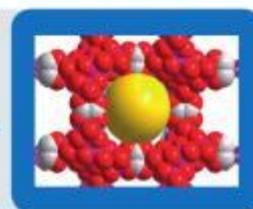


Качественное железо + удобный софт = эксперимент высочайшего качества

Программное обеспечение APEX3 просто и интуитивно понятно проводит через все этапы проведения эксперимента, обработки экспериментальных данных и подготовки результатов к печати. Новички почувствуют всю мощь и высокий интеллект автоматических процедур съемки и обработки. Для опытных пользователей есть возможность индивидуально настраивать каждый параметр и полностью контролировать все этапы съемки и обработки.



Современная наука заслуживает современных инструментов





Научная программа
Школы-конференции молодых ученых с международным участием
**«V Научные чтения, посвященные памяти
академика А.Е. Фаворского»**

<i>Дата: 20.02.2017 г.</i>			
Время	Тип доклада	ФИО докладчика	Название доклада
09 ⁰⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников		
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	Открытие конференции		
10 ⁴⁵ -11 ⁴⁵	Пленарный	<i>Академик Б. А. Трофимов</i>	<i>Химия Фаворского: вчера и сегодня</i>
11 ⁴⁵ -12 ¹⁵	Ключевой	<i>д.х.н. А. Ю. Рулев</i>	<i>Галоген- и аминокислоты и енали как кирпичики молекулярного LEGO</i>
12 ¹⁵ -12 ²⁵	Презентация ООО «Брукер» Д. Г. Голованов		
12 ²⁵ -14 ⁰⁰	Обед		
14 ⁰⁰ -15 ⁰⁰	Пленарный	<i>д.х.н., проф. В.Г. Ненайденко</i>	<i>Изоцианиды - эффективный путь к молекулярной сложности</i>
15 ⁰⁰ -15 ¹⁵	Устный	<i>д.х.н. К. В. Беляева</i>	<i>Нуклеофильная атака имидазолов и пиридинов на электронодефицитную C≡C связь на пути к новым реакциям</i>
15 ¹⁵ -15 ³⁰	Устный	<i>к.х.н. Д. А. Шабалин</i>	<i>Реакция Трофимова. Новые аспекты</i>
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	Кофе-брейк		
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	Устный	<i>к.х.н. Н. О. Ярош</i>	<i>Новые аспекты химии 2-меркаптобензотиазола в реакциях с (иодметил)производными кетонов и силоксанов</i>
16 ¹⁵ -16 ³⁰	Устный	<i>А. А. Майлян</i>	<i>Новый подход к синтезу линейных и циклических алкоксисилоксанов</i>
16 ³⁰ -16 ⁴⁵	Устный	<i>Е. Е. Золотарева</i>	<i>Рециклизация 5-гидрокси-Δ¹-пирролинов с участием гидразинов: новый путь к замещенным 1,4-дигидропиридазинам</i>
16 ⁴⁵ -17 ⁰⁰	Устный	<i>к.х.н. О. Г. Волостных</i>	<i>Аннелирование бициклических амидинов: однореакторный синтез функционализированных оксазолопирролопиримидинов и оксазолопиримидоазепинов</i>
17 ⁰⁰ -17 ¹⁵	Устный	<i>к.х.н. А. В. Попов</i>	<i>Формилирование по Вильсмейеру-Хааку 5-хлорпиразолов и 5-хлор-3-алкенилпиразолов</i>
17 ¹⁵ -21 ⁰⁰	Фуршет		

Дата: 21.02.2017 г.			
Время	Тип доклада	ФИО докладчика	Название доклада
9 ⁰⁰ -10 ⁰⁰	Пленарный	д.х.н., проф. И. В. Трушков	Донорно-акцепторные циклопропаны как высокоактивные полифункциональные непредельные соединения
10 ⁰⁰ -11 ⁰⁰	Пленарный	д.х.н., проф. А. В. Васильев	Электрофильные реакции алкинов. Винильные катионы: генерирование, характеристики и реакции
11 ⁰⁰ -11 ¹⁵	Кофе-брейк		
11 ¹⁵ -12 ¹⁵	Пленарный	Prof. Marque Sylvain	Controlled Radical Polymerization and Nitroxides Polymerization : Game Over?
12 ¹⁵ -12 ⁴⁵	Презентация ООО «Миллаб»	М. Ю. Шабалдина	Современное оборудование для исследовательского синтеза
12 ⁴⁵ -14 ⁰⁰	Обед		
14 ⁰⁰ -14 ¹⁵	Устный	к.х.н. Д. А. Буланов	Неожиданная миграция алкильной группы в процессе внутримолекулярной циклизации енинонов в фураны
14 ¹⁵ -14 ³⁰	Устный	к.х.н. М. П. Давыдова	Особенности взаимодействия α -алкинилкетонатов с β -аминоспиртами
14 ³⁰ -14 ⁴⁵	Устный	Н. С. Гуринович	Исследование роли redox-активных диминных лигандов и активаторов в процессах функционирования никелевых каталитических систем Брукхартовского типа
14 ⁴⁵ -15 ⁰⁰	Устный	А. Г. Попов	Применение новых каталитических систем с химически закрепленными комплексами никеля в реакциях восстановительной активации связей C-Hal
15 ⁰⁰ -15 ¹⁵	Устный	к.б.н. А. И. Перфильева	Синтез и биологическая активность нанокмозитов селена
15 ¹⁵ -15 ³⁰	Устный	к.х.н. А. С. Поздняков	Функциональные металлосодержащие нанокмозиты на основе полимеров 1-винил-1,2,4-триазола
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	Кофе-брейк		
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	Устный	Б. Я. Карлинский	Озонолиз изохинолина в сульфированном катионите на основе полистирола
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	Устный	М. Д. Гоцко	Некаталитическое кросс-сочетание пирролов с галогенацетиленами в среде твердых оксидов и солей металлов: новые возможности
16 ¹⁵ -16 ³⁰	Устный	к.х.н. А. И. Говди	Синтез R-1,3-бутадиинилпиразолов с использованием реакций «диацетиленовой молнии» и кросс-сочетания по Соногашире
16 ³⁰ -16 ⁴⁵	Устный	К. И. Луговик	Изучение фотофизических свойств новых производных 1,3-тиазола
16 ⁴⁵ -17 ⁰⁰	Устный	А. В. Попова	Синтез и фотофизические свойства 1-(4-цианофенил)-пиразолов и пиразолинов
17 ⁰⁰ -17 ¹⁵	Устный	О. М. Гаврилюк	Окислительное модифицирование каменноугольной смолы
17 ¹⁵ -17 ³⁰	Устный	к.х.н. Н. А. Аксенов	Энантиселективный синтез производных индолларилуксусных кислот

Дата: 22.02.2017 г.			
Время	Тип доклада	ФИО докладчика	Название доклада
9 ⁰⁰ -10 ⁰⁰	Пленарный	<i>д.х.н., проф. А. В. Аксенов</i>	<i>«Умные» реакционные среды в синтезе аналогов природных соединений</i>
10 ⁰⁰ -11 ⁰⁰	Пленарный	<i>д.ф.-м.н. М. В. Федин</i>	<i>Молекулярный магнетизм и переключаемые молекулярные магнетики</i>
11 ⁰⁰ -11 ¹⁵	Кофе-брейк		
11 ¹⁵ -12 ¹⁵	Пленарный	<i>к.х.н. П. С. Постников</i>	<i>Синтез и реакционная способность гетероциклов, содержащих поливалентный иод</i>
12 ¹⁵ -12 ⁴⁵	Ключевой	<i>д.х.н. Е. Ю. Шмидт</i>	<i>Основно-каталитическое С-винилирование кетонов ацетиленами как платформа для одnoreакторных сборок карбо- и гетероциклических систем</i>
12 ⁴⁵ -14 ⁰⁰	Обед		
14 ⁰⁰ -15 ⁰⁰	Пленарный	<i>к.х.н. О. И. Яровая</i>	<i>Как поймать жар-птицу биологической активности</i>
15 ⁰⁰ -15 ¹⁵	Устный	<i>Н. Е. Гаращенко</i>	<i>Молекулярный докинг как интегральная платформа для перехода от гена к прототипу лекарства in silico</i>
15 ¹⁵ -15 ³⁰	Устный	<i>У. В. Потапова</i>	<i>Разработка лекарственных средств с помощью технологии виртуального скрининга</i>
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	Кофе-брейк		
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	Устный	<i>Д. А. Аксенов</i>	<i>Синтез (индол-3-ил) ацетамидов</i>
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	Устный	<i>Г. Д. Грязнов</i>	<i>Синтез изокриптолипинов</i>
16 ¹⁵ -17 ³⁰	Стендовая сессия		

Стендовая сессия. <i>Дата: 22.02.2017 г. Время: 16¹⁵-17³⁰</i>	
ФИО докладчика	Название стендового доклада
к.х.н. И. Л. Русакова	<i>Исследование спин-орбитальных и скалярных релятивистских эффектов в константах спин-спинового взаимодействия с участием селена</i>
к.х.н. Н. О. Ярош	<i>Особенности алкилирования 2-метилимидазола иодметилпроизводными силанов</i>
А. С. Ганин	<i>Окислительное трифламидирование непредельных соединений трифламида</i>
к.х.н. Н. В. Вчисло	<i>Синтез и свойства 2-гидрокси-3-арилпропеналей</i>
к.х.н. Ю. Ю. Русаков	<i>Релятивистские эффекты в химических сдвигах ЯМР ¹³C халькогенсодержащих соединений</i>
И. В. Никитин	<i>Новые особенности взаимодействия арилсульфонилиминов хлораля с циклопентадиеном</i>
к.х.н. С. В. Федоров	<i>Релятивистские эффекты тяжелого окружения в химических сдвигах ЯМР ²⁹Si силанов</i>
к.х.н. И. В. Стерхова	<i>Особенности молекулярной и кристаллической структуры иодалкилсилатранов</i>
к.х.н. В. А. Кобелевская	<i>Синтез и реакции 5-хлорпиразол-4-сульфонилхлоридов</i>
к.х.н. А. В. Попов	<i>Замещение атома хлора на бром и йод в 5-хлорпиразолах в присутствии четвертичных аммониевых солей</i>
к.х.н. А. В. Попов	<i>Производные металлоценов с молекулярными фрагментами альдегидофенолов и 1,2-азолов</i>
к.х.н. А. В. Попов	<i>Биоактивные конъюгаты дипептидов с 5-(<i>p</i>-толил)изоксазолом и 4,5-дихлоризотиазолом</i>
А. А. Тележкин	<i>Трехкомпонентная реакция между пиридинами, электронодефицитными ацетиленами и вторичными фосфинхалькогенидами: неожиданное направление.</i>
Е. А. Матвеева	<i>Некаталитическое гидрофосфинирование фуллерена C₆₀</i>
А. Ю. Никонов	<i>Кремнийсодержащие гетероциклические производные N-(2-гидроксифенил)ацетамида</i>
к.х.н. Н. А. Колыванов	<i>Новые антидетонационные добавки к моторным топливам</i>
к.х.н. Е. Н. Оборина	<i>Создание новых типов сорбционных материалов и тест-систем на основе карбофункциональных Si-органических мономеров и полимеров</i>
к.х.н. Е. Н. Оборина	<i>Новые α,β-ненасыщенные иминные производные 3-аминопропилсилатрана</i>
к.х.н. М. В. Лесничая	<i>Синтез биосовместимых квантовых точек элементного селена в галактозосодержащих полисахаридных матрицах</i>
к.х.н. М. В. Лесничая	<i>Особенности влияния структурной организации гуминовых веществ различного происхождения на морфологические и физико-химические характеристики Au⁰-содержащих нанокомпозитов на их основе</i>
Ю. И. Литвинцев	<i>Регоселективная реакция трис(2-пиридил)фосфина с органическими галогенидами</i>
к.х.н. Л. Е. Зеленков	<i>Синтез и флуоресцентные свойства комплексов N,N-диметилпирролкарбоксамидов-BF₂</i>
к.х.н. Л. Е. Зеленков	<i>Гибридные нанокомпозиты серебра и золота на основе привитого полисопряженного блок-сополимера арабиногалактана не получены нами.</i>

к.х.н. Е. Х. Садыков	О селективности карбомилирования пирролов
к.х.н. Е. Х. Садыков	Эффективный синтез оксазолидин-2-онов из многоатомных аминок спиртов и мочевины в условиях микроволновой активации
к.х.н. Е. Х. Садыков	Синтез 1,3-оксазолидинов из виниловых эфиров аминок спиртов и пропаргилового эфира салицилового альдегида при микроволновом содействии
Р. С. Ишигеев	Эффективный и селективный синтез новых конденсированных и ненасыщенных халькогенсодержащих производных пиридина
А. С. Филиппов	Новые реакции 2-бромметил-1,3-тиаселенола с дитиокарбаминовыми и карбоновыми кислотами
к.х.н. Е. О. Куркутов	Перегруппировки в реакциях нуклеофильного замещения продуктов присоединения дигалогенидов селена к алкенам
к.х.н. В. В. Астахова	Окислительное присоединение сульфонамидов и карбоксамидов к замещенным 1,3-бутадиенам
А. А. Иванова	Нанокмозиты с наночастицами серебра и золота на основе сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном
Е. А. Секретарев	Сополимеризация 1-винил-1,2,4-триазола с аллиламином
к.х.н. А. И. Емельянов	Радиационно-химическое восстановление ионов металлов в интерполимерных комплексах 1-винил-1,2,4-триазола
к.х.н. Е. Р. Санжеева	Использование метода NALDI TOF/TOF для изучения основных и минорных продуктов реакции имидазолов с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном
Е. Ф. Сагитова	Синтез функционализированных 2,2'- и 2,3'-бипирролов из иминопирролизидинов и хлорацетофенона
К. В. Орлова	Синтез производных хиназолинонов из орто-триазенилбензойных кислот
Ю. А. Власенко	Синтез производных поливалентного иода на основе 2-(2-иодфенил) - 1Н-бенз[d]имидазола
Н. С. Солдатова	Оксон как окислитель для синтеза соединений поливалентного иода
Е. А. Мартышко	Метод модификации вердазильных радикалов через образование амидных связей
М. А. Морозова	Регоселективный синтез 1,4,5-тризамещенных-1,2,3-триазолов в присутствии Zn(OAc) ₂ /аскорбиновая кислота в воде.
А. К. Куанышева	Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения ароматических азидов с различными алкинами в присутствии Zn(OAc) ₂ /аскорбиновой кислоты в воде.
В. В. Куртуков	Арендiazоний тозилаты как субстрат для создания мультифункциональных частиц ноль-валентного железа
К. П. Федотова	N-(2,2,2-Трихлорэтил)аренсульфонамиды в реакции дегидрохлорирования
О. О. Нестеренко	4,5-Дигидро-1,2,4-триазолы-новые гетероциклические флуорофоры
П. О. Сунцова	2-Стирилтиазолы. Синтез и фотофизические свойства
А. К. Елтышев	Синтез новых флуоресцентных VF ₂ -комплексов аминопропенамидов
Ф. Б. Галиева	Синтез и биологическая активность амфифильных тиакаликс[4]аренов, содержащих триазольные и терпиридильные фрагменты
М. В. Князева	Синтез и агрегационное поведение хромофорных тиакаликс[4]аренов с нитро и азо-фрагментами
Ю. И. Рыкунова	Реакции 2-бромметил-1,3-тиаселенола с пиридинальдегидами и пиридиндиоксалами.

Дата: 23.02.2017 г.			
Время	Тип доклада	ФИО докладчика	Название доклада
9 ⁰⁰ -10 ⁰⁰	Пленарный	д.х.н., проф. С. З. Вацадзе	Стереозлектронные хамелеоны
10 ⁰⁰ -11 ⁰⁰	Пленарный	д.х.н. Е. В. Третьяков	Функционализация полифторированных ароматических соединений и хинонов
11 ⁰⁰ -11 ¹⁵	Кофе-брейк		
11 ¹⁵ -12 ¹⁵	Пленарный	д.х.н., проф. А. Ф. Шмидт	Операндо исследования: проблемы и перспективы
12 ¹⁵ -12 ⁴⁵	Ключевой	к.х.н. Б. Г. Сухов	Нанобиокомпозиты на основе возобновляемого сырья: синтез, строение, свойства и применение
12 ⁴⁵ -14 ⁰⁰	Обед		
14 ⁰⁰ -14 ¹⁵	Устный	к.х.н. М. В. Мусалов	Регио- и стереоселективные методы синтеза новых функциональных и гетероциклических селенорганических соединений на основе дигалогенидов селена
14 ¹⁵ -14 ³⁰	Устный	к.х.н. А. А. Муравьев	Синтез гетероциклических производных стереоизомеров (тиа)каликс[4]арена из алкиноновых прекурсоров
14 ³⁰ -14 ⁴⁵	Устный	к.х.н. Д. О. Самульцев	Расчет химических сдвигов ЯМР ¹³ C галогенметанов с учетом релятивистских эффектов в рамках теории функционала электронной плотности.
14 ⁴⁵ -15 ⁰⁰	Устный	к.х.н. В. А. Семенов	Факторы точности расчета химических сдвигов ЯМР ¹⁵ N азотсодержащих соединений и их сольватных комплексов
15 ⁰⁰ -15 ¹⁵	Устный	к.х.н. А. Д. Скитневская	Квантово-химическое моделирование сольватохромных сдвигов в спектрах фотопоглощения BODIPY на основе б-гидроксииндола
15 ¹⁵ -15 ³⁰	Устный	к.х.н. А. В. Седанова	Дизайн углеродных гемо- и энтеросорбентов с биологически активными свойствами
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	Кофе-брейк		
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	Устный	А. В. Степанов	Органо-катализируемая конкурирующая циклизация цианопротаргилловых спиртов с карбоновыми кислотами при микроволновом содействии: 4-циано-3(2H)-фураноны против 4-циано-(Z)-3-цианометил-2,3-дигидрофуранов
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	Устный	Н. И. Тихонов	Реорганизация наноразмерных частиц магнетита в процессе термодеструкции в железосодержащих арабиногалактанах
16 ¹⁵ -16 ³⁰	Устный	И. В. Салий	Модификация каталитической системы Ni(COD) ₂ /BF ₃ -OEt ₂ дииминовым лигандом
16 ³⁰ -16 ⁴⁵	Устный	С. К. Петровский	Модельные системы для полимеризации этилена на основе Ni(COD) ₂
16 ⁴⁵ -17 ⁰⁰	Устный	Е. В. Свиридова	Оптимизация рецептур смешения бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы
17 ⁰⁰ -17 ¹⁵	Устный	И. А. Калапов	Прикладные аспекты использования технической серы в дорожном строительстве
17 ¹⁵ -17 ⁴⁵	Заккрытие конференции		
17 ⁴⁵ -21 ⁰⁰	Банкет		
Дата: 24.-25.02.2017 г.			
10 ⁰⁰ -17 ⁰⁰	Экскурсионная программа. Отъезд участников		

**ТЕЗИСЫ
ПЛЕНАРНЫХ
ДОКЛАДОВ**

ХИМИЯ ФАВОРСКОГО: ВЧЕРА И СЕГОДНЯ

Б. А. Трофимов

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

Рассматриваются следующие вопросы:

1. Химия Фаворского как совокупность и синергия основно-каталитических реакций ацетилена: винилирование протогенных соединений, этинилирование альдегидов и кетонов, ацетилен-алленовая изомеризация, перегруппировка α -галогенкетонов в карбоновые кислоты.

2. Ацетилен (продукт газо-, нефте- и углепереработки) как уникальная органическая молекула, движущая сила и организующее начало реакций Фаворского [1]: высокая энергия связи $C\equiv C$, высокая эндотермичность, двойственная химическая природа (кислота/основание, электрофил/нуклеофил), высокая устойчивость металлических производных.

3. Эволюция химии Фаворского на примере реакции винилирования (нуклеофильное присоединение к тройной связи): промышленный синтез виниловых эфиров и N-винильных гетероциклов (давление 20-30 атм, низкопроцентные растворы гидроксидов щелочных металлов, 150-200⁰С); опытно-промышленные технологии винилирования в суперосновных каталитических средах на базе высококонцентрированных растворов алколюатов [2] (атмосферное давление, 80-100⁰С); винилирование в суперосновных средах типа гидроксид щелочного металла / ДМСО [2, 3].

4. Суперосновные среды – путь к новым направлениям реакций винилирования: винилирование многоатомных спиртов [2,4], пирролы из кетонов (кетоксимов) и ацетилена [5,6], дивинилсульфид [7], «разборка» элементных халькогенов и элементного фосфора в системах ацетилен/супероснования (синтез дивинилхалькогенидов, тристирилфосфинов и их аналогов) [8].

5. Модификация аминокислот, олигопептидов, нуклеиновых оснований и других жизнеобеспечивающих молекул электроно-дефицитными ацетиленами – на пути в завтрашний день химии Фаворского [4].

Литература

1. Tedeschi, R.J. *Acetylene-Based Chemicals from Coal and Other Natural Resources*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1982**.
2. Трофимов, Б.А. *Гетероатомные производные ацетилена*, М., Наука, **1981**.
3. Трофимов, Б.А. *Успехи химии*, **1981**, 50, 248-272.
4. Гусарова, Н.К., Михалева А.И., Шмидт, Е.Ю., Малькина, А.Г. *Химия ацетилена. Новые главы*, Новосибирск, Наука, **2013**.
5. Трофимов, Б.А., Михалева, А.И. *N-винилпирролы*, Новосибирск, Наука, **1984**.
6. Trofimov, B.A., Mikhleva, A.I., Schmidt, E.Yu., Sobenina L.N. *Chemistry of pyrroles*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2015**.
7. Трофимов, Б.А., Амосова, С.В. *Дивинилсульфид и его производные*, Новосибирск, Наука, **1983**.
8. Trofimov, B.A., Gusarova, N.K. *Mend. Comm.*, **2009**, 19, 295-302.

**CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION AND NITROXIDES MEDIATED
POLYMERIZATION: GAME OVER?**

Prof. Marque Sylvain

*Aix-Marseille Université, Case 551, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, F-13397
sylvain.marque@univ-amu.fr*

*Vorozhtsov Novosibirsk Insitute of organic chemistry, Office 312, 9 Prospect Academican
Laurentiev, 630090 Novosibirsk Russia
sylvain.marque@univ-amu.fr*

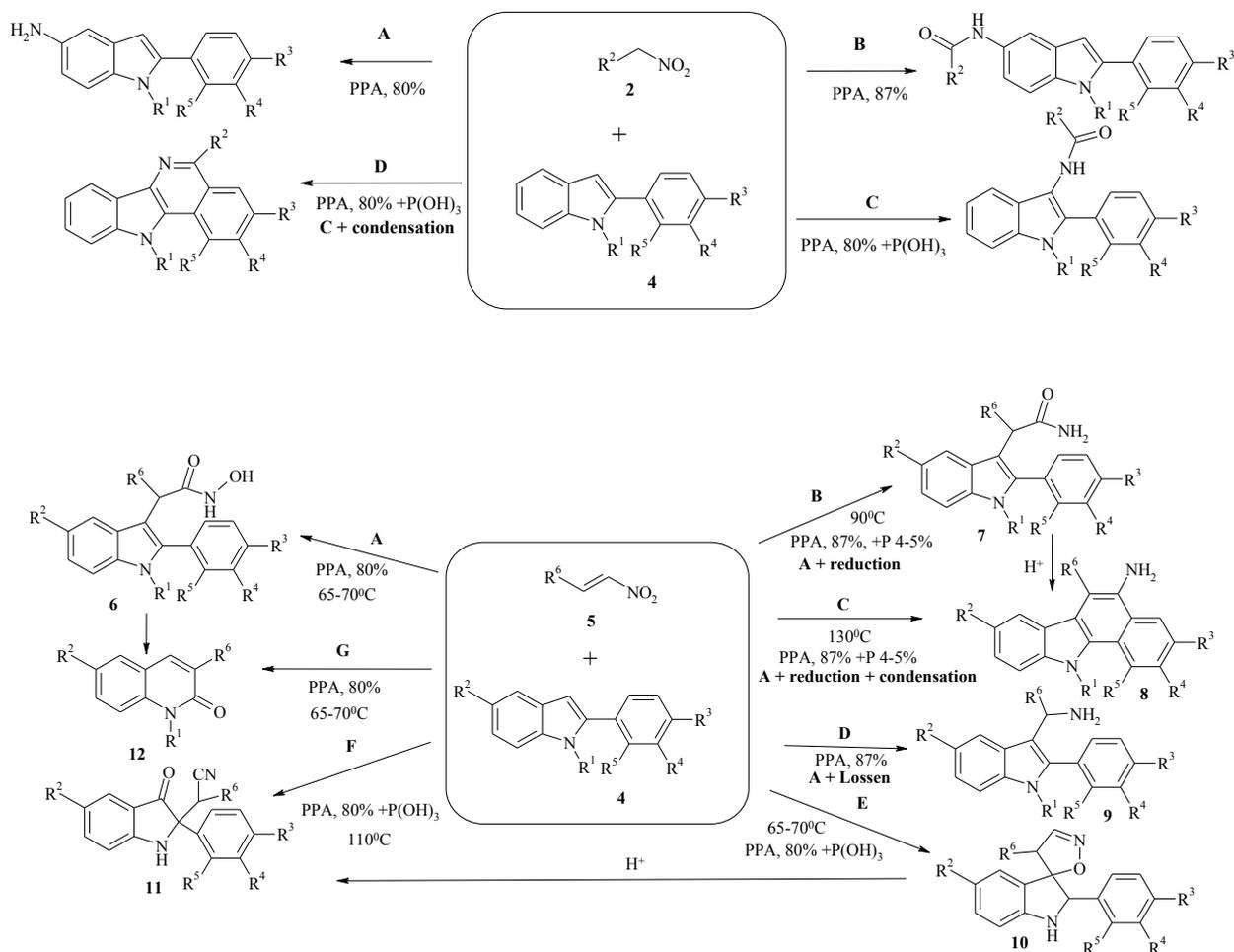
Origins, advantages/inconvenient, kinetics, and applications of Control Radical Polymerization techniques – Reversible radical Addition Fragmentation Transfer, Atom Transfer Radical polymerization, and Nitroxide Mediated Polymerization – are discussed. Last achievements in fundamentals of NMP are presented: chemical activation, spin labeled NMP, new materials.

«УМНЫЕ» РЕАКЦИОННЫЕ СРЕДЫ В СИНТЕЗЕ АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.В Аксенов, Н.А.Аксенов

Северо-Кавказский федеральный университет, 355009, Ставрополь, ул. Пушкина 1а
alexaks05@rambler.ru

В докладе рассмотрены методы функционализации аренов. Особое внимание уделяется, недавно предложенной и активно реализуемой нами методология «умных реакционных сред». Ее сущность заключается в увеличении вариативности реакций, путем распознавания реакционной средой необходимых превращений путем ее модификации. Этот подход иллюстрируют следующие примеры.



Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №14-13-01108)

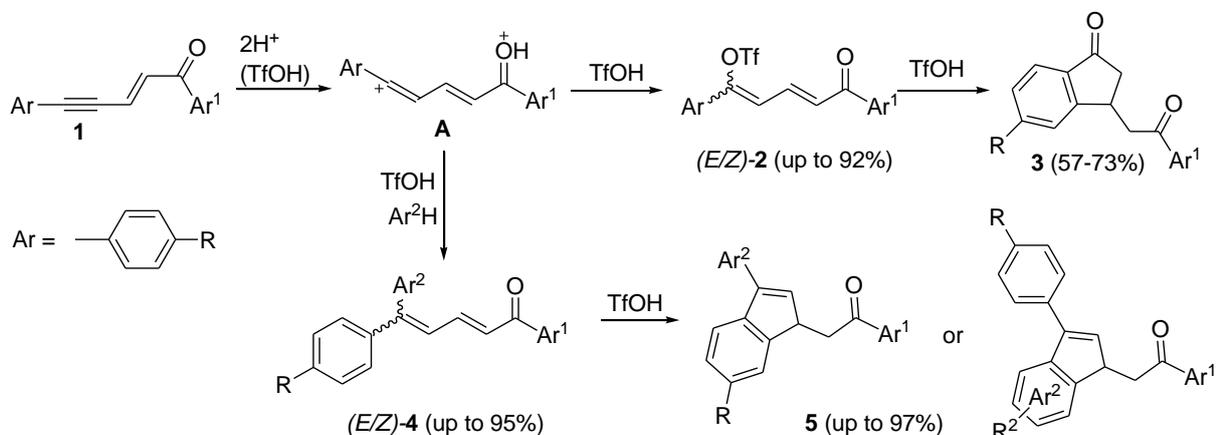
ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ АЛКИНОВ. ВИНИЛЬНЫЕ КАТИОНЫ: ГЕНЕРИРОВАНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКИ И РЕАКЦИИ

А.В. Васильев^{a,b)}

^{a)} Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5; e-mail: aleksvasil@mail.ru

^{b)} Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., 7/9.

Сопряженные ениноны, 1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-оны **1**, имеют несколько основных центров для протонирования: атом кислорода карбонильной группы и кратные связи углерод-углерод. Протонирование енинонов **1** может давать реакционноспособные частицы, имеющие несколько электрофильных центров. Методами квантовой химии (DFT расчеты) и ЯМР установлено, что первичными реакционноспособными частицами генерируемыми из веществ **1** в трифторметансульфоновой кислоте CF₃SO₃H (TfOH) являются О,С-дипротонированные формы **A**. При этом имеет место протонирование тройной, а не двойной, связи углерод-углерод, с образованием катионов винильного типа. Далее в TfOH частицы **A** переходят в винилтрифлаты **2**, которые окончательно циклизуются в инданоны **3** [1]. В присутствии аренов катионы **A** дают сначала продукты алкенилирования **4**. Последние в TfOH трансформируются в изомерные индены **5** [2].



Литература

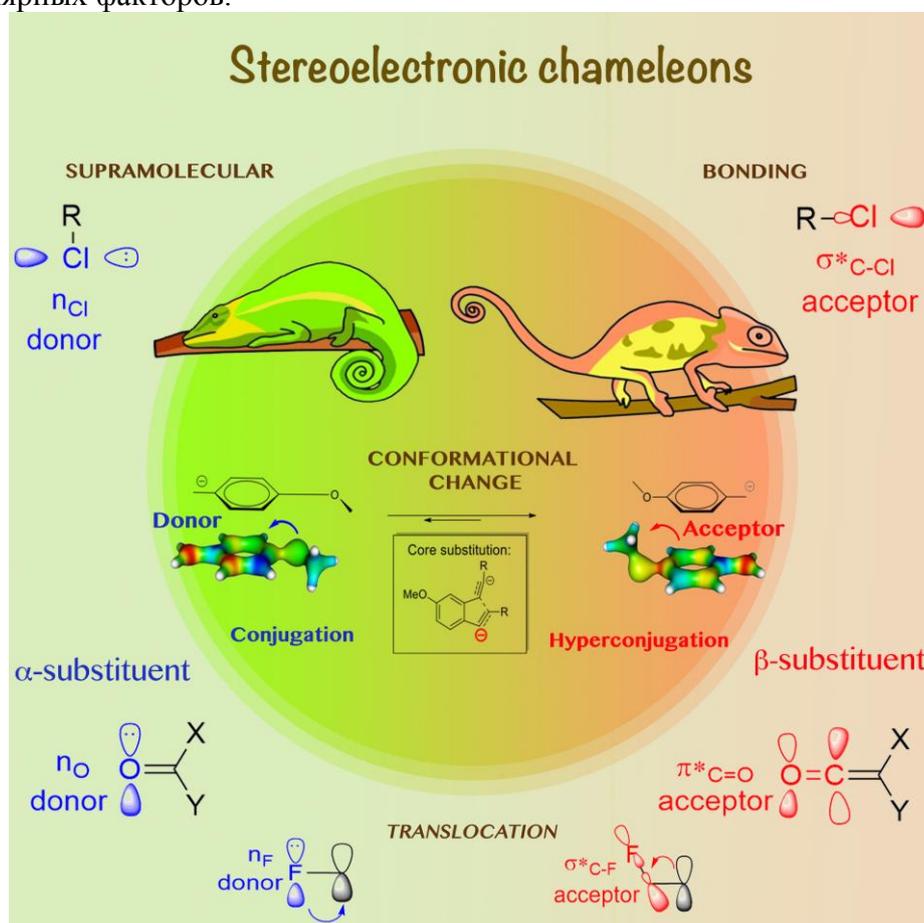
- Saulnier S., Golovanov A.A., Ivanov A.Yu., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1967-1980.
- Saulnier S., Golovanov A.A., Vasilyev A.V. *RSC Advances.* **2016**, *6*, 103546-103555.

СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫЕ ХАМЕЛЕОНЫ

С.З. Вацадзе

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, 119991, Россия, e-mail:
szv@org.chem.msu.ru

В определенных условиях одни и те же функциональные группы химических соединений могут проявлять свойства как доноров, так и акцепторов электронной плотности. Проявление конкретного эффекта определяется пространственным расположением фрагментов молекулы относительно основной ее части или взаиморасположением двух и более взаимодействующих молекул. В нашей статье [1] вводится концепция *стереоэлектронных хамелеонов* — функциональных групп, чья донорная или акцепторная способности могут меняться в зависимости от ряда внутри- и межмолекулярных факторов.



Полученные результаты могут оказать большое влияние на преподавание органической химии и понимание структуры и реакционной способности органических, неорганических и элементоорганических соединений. Введенная концепция уже используется в лекциях по органической химии для аспирантов химического факультета МГУ.

Работа поддержана РФФ (грант № 16-13-00114).

Литература

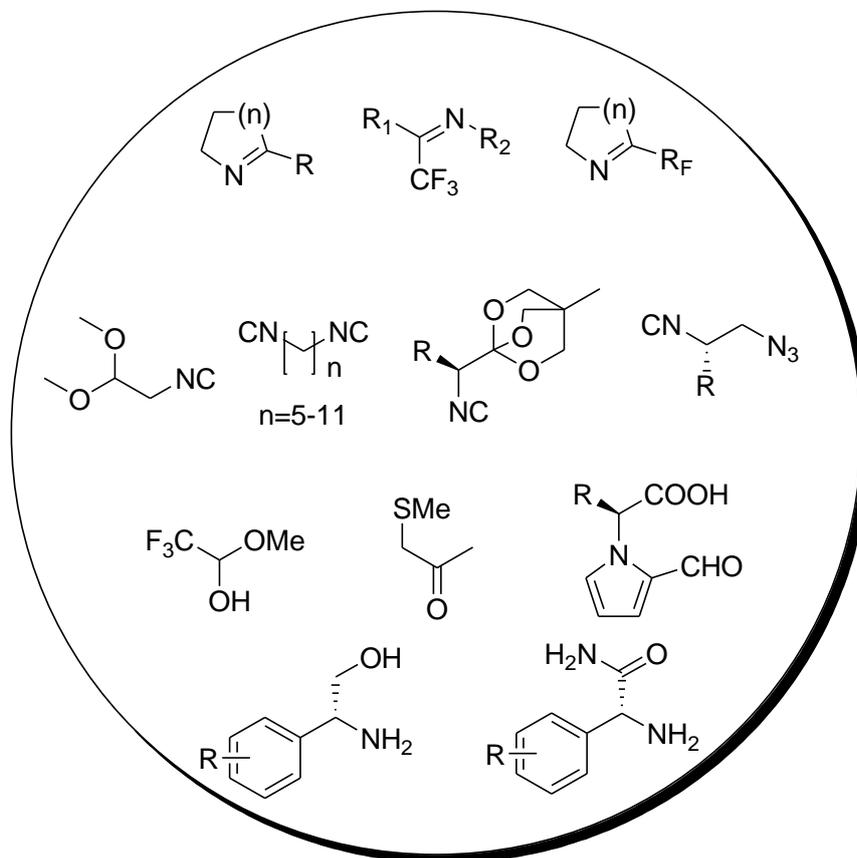
1. Vatsadze, S. Z.; Loginova, Y. D.; dos Passos Gomes, G.; Alabugin I. V. , *Chem Eur J* – 2016 – DOI: 10.1002/chem201603491.

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.



СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИВАЛЕНТНЫЙ ИОД

П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г.
Томск, пр. Ленина, 30, Россия, e-mail: Postnikov@tpu.ru

В лекции представлены основные тренды и тенденции развития химии гетероциклических соединений, содержащих в структуре поливалентный иод.¹ Особое внимание будет уделено особенностям структурного строения гетероциклических систем и влиянию их на реакционную способность и синтетическое применения.²

Литература

1. Selected reviews: A. Yoshimura, V.V. Zhdankin, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 3328–3435; A. Yoshimura, M.S. Yusubov, V.V. Zhdankin. *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, 14, 4771-4781; V.V. Zhdankin, P. Stang. *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 5299–5358; V.V. Zhdankin. *ARCIVOC*, **2009**, 1-62; M.S. Yusubov, V.V. Zhdankin, *Resource-Efficient Technologies*, **2015**, 1, 49-67.
2. P.S. Postnikov, O.A. Guselnikova, M.S. Yusubov, A. Yoshimura, V.N. Nemykin, V.V. Zhdankin, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 5783-5788; A. Yoshimura, K. C. Nguyen, S. C. Klasen, P. S. Postnikov, M. S. Yusubov, A. Saito, V. N. Nemykin, V. V. Zhdankin, *Asian J. Org. Chem.*, **2016**, 5, 1128; A. Yoshimura, S. C. Klasen, M. T. Shea, K. C. Nguyen, G. T. Rohde, A. Saito, P. S. Postnikov, M. S. Yusubov, V. N. Nemykin, V. V. Zhdankin, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 691.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ХИНОНОВ

Е.В. Третьяков, Л.В. Политанская, Г.А. Селиванова, А.Д. Сколяпова, Л.Ю. Гурская, Е.В. Пантелеева, П.А. Федюшин, С.И. Живетьева, А.С. Кондратьев

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Российская Федерация. 630090. г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9, e-mail: tretyakov@nioch.nsc.ru

Полифторированные ароматические соединения и хиноны, благодаря высокой реакционной способности, уже много лет эффективно используются в функционально ориентированном синтезе веществ для медицины, органической электроники, молекулярного магнетизма. Эти субстраты привлекательны возможностью реализации рациональных путей получения полифункциональных фторорганических производных, в том числе парамагнитных, с использованием селективных реакций нуклеофильного замещения атомов фтора. Дополнительные синтетические возможности открывают реакции полифторированных субстратов с донорами электронов, завершающиеся либо образованием устойчивых парамагнитных анионов – ценных компонентов дизайна высокоспиновых систем, либо продуктов гидродефторирования – предшественников еще недавно труднодоступных полифторазабензогетероциклов. Отмеченные пути возможных трансформаций полифторированных соединений имеют общее значение, в докладе они будут проиллюстрированы примерами следующих превращений:

- Реакциями полифторированных 2-хлорхинолинов с *N*-центрированными нуклеофилами [1];
- Направленным синтезом полифторированных бензотиазинов с использованием гетероциклизации галогеналкилсульфидов, -сульфоксидов и -сульфонов в присутствии первичных аминов;
- Синтезом полифункциональных нитронил- и иминонитроксильных радикалов замещением атома фтора в полифторированных аренах под действием парамагнитных *C*-нуклеофилов;
- Реакциями фторанила и перфторнафтохинона с *P*-центрированными моно- и бинуклеофилами [2];
- Эффективными способами получения полифторированных по бензольному кольцу 2-замещенных индолов и 2,2-диметил-2,3-дигидрохинолинонов [3-5].

Литература

1. Skolyapova, A. D., Selivanova, G. A., Tretyakov, E. V., Bogdanova, T. F., Shchegoleva, L. N., Bagryanskaya, I. Yu., Gurskaya, L. Yu., Shteingarts, V. D. *Tetrahedron* **2017**. DOI 10.1016/j.tet.2017.01.026.
2. Zhivetyeva, S. I., Zakharova, O. D., Ovchinnikova, L. P., Baev, D. S., Bagryanskaya, I. Yu., Shteingarts, V. D., Tolstikova, T. G., Nevinsky, G. A., Tretyakov, E. V. *J. Fluor. Chem.* **2016**, *192*, 68-77.
3. Politanskaya, L. V., Shteingarts, V. D., Tretyakov, E. V. *J. Fluor. Chem.* **2016**, *188*, 85-98.
4. Politanskaya, L. V., Chuikov, I. P., Tretyakov, E. V., Shteingarts, V. D., Ovchinnikova, L. P., Zakharova, O. D., Nevinsky, G. A. *J. Fluorine Chem.* **2015**, *178*, 142-153.
5. Politanskaya, L., Shteingarts, V., Tretyakov, E., Potapov, A. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5328-5332. .

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ КАК ВЫСОКОАКТИВНЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

И.В.Трушков^{а,б)}, О.А.Иванова^{б,в)}, О.А.Чагаровский^{а,б)}, В.С. Васин^{б)}

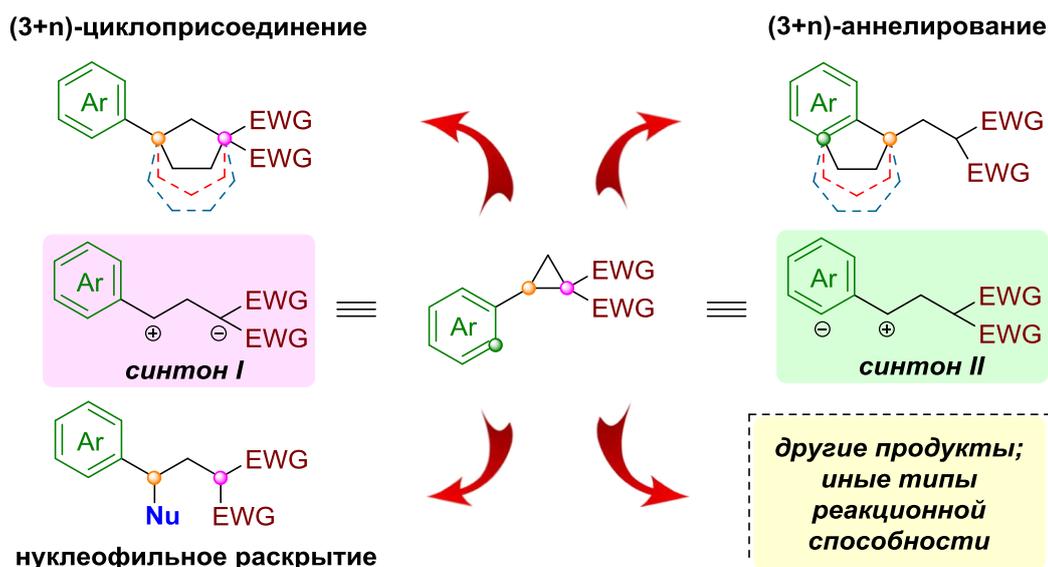
^{а)} Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, д.6, Москва, 117198, Россия, e-mail: itrushkov@mail.ru

^{б)} Национальный научно-практический центр детской гематологии, онкологии и иммунологии им. Д. Рогачева, ул. Саморы Машела, д.1, г. Москва, 117997, Россия

^{в)} Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

Циклопропаны, содержащие в вицинальных положениях донорный и акцепторный заместители (донорно-акцепторные циклопропаны), проявляют уникальные свойства, связанные в первую очередь с тем, что, формально являясь представителями класса алициклических соединений, во многих реакциях ведут себя аналогично соединениям ненасыщенным. При взаимодействии с нуклеофилами они вступают в *гомо*-вариант реакции Михаэля, присоединяют электрофильные агенты, вступают в реакции циклоприсоединения с различными ненасыщенными соединениями, 1,3-диполями, 1,3-диенами и т.д. Кроме того, донорно-акцепторные циклопропаны, в которых донорной группой является (гетеро)ароматический заместитель, подобно стиrolам и их гетероциклическим аналогам, при взаимодействии с ненасыщенными соединениями вступают в реакции (3+n)-аннелирования.

Наличие в молекуле донорно-акцепторного циклопропана одновременно нескольких реакционных центров, в том числе в латентной форме, позволяет проводить постмодификацию получаемых продуктов, а также осуществлять различные домино реакции, однореакторные и телескопические синтезы, что делает донорно-акцепторные циклопропаны ценными строительными блоками для получения широкого разнообразия карбо- и гетероциклических соединений.



Авторы благодарят за поддержку Российский научный фонд (грант 14-13-01178).

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ И ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ

М.В. Федин

*Международный томографический центр СО РАН, ул. Институтская, 3а, Новосибирск,
630090, Россия, e-mail: mfedin@tomo.nsc.ru*

Молекулярный магнетизм – активно развивающаяся область современной химии, нацеленная на создание новых функциональных материалов с необычными комбинациями физических свойств, интересных с фундаментальной точки зрения и перспективных для потенциальных приложений [1]. Дизайн на молекулярном уровне позволяет получать новые типы структур, принципиально отличных от традиционных магнитных материалов. В свою очередь, это приводит к ряду новых явлений, не наблюдаемых в классических магнитных материалах, среди которых квантовые эффекты в мономолекулярных и цепочечных магнитах, возможность переключения магнитных состояний под действием света, давления и других внешних стимулов, и др.

Одним из ключевых направлений в области молекулярного магнетизма является создание мономолекулярных магнитов, то есть молекул, сохраняющих намагниченность и в отсутствие внешнего магнитного поля, и потому имеющих потенциал применения для высокоплотного хранения информации. Основная задача, решаемая в рамках данного направления – увеличение величины энергетического барьера между состояниями с противоположными проекциями спина, что позволит увеличить время релаксации намагниченности и температуру функционирования таких магнитов. Исследования магнитных свойств на молекулярном уровне в связке с развитием новых синтетических стратегий и получением новых структур позволяют продвигаться в оптимизации функциональных свойств мономолекулярных магнитов.

Другим ключевым направлением молекулярного магнетизма является разработка разнообразных магнитно-активных материалов, переключаемых под воздействием внешних стимулов (температура, свет, давление и др.). Такие соединения могут претендовать, например, на роль наноразмерных сенсоров и элементарных ячеек обработки информации. Наибольшее внимание в данной области уделяется явлениям спинового кроссовера (изменения основного спинового состояния) и валентной таутомерии [2]. Кроме того, обнаружены эффекты, аналогичные спиновому кроссоверу в ионах переходных металлов, но реализующиеся в системах принципиально другого типа с участием стабильных нитроксильных радикалов [2].

В данном обзоре обсуждаются основные тенденции в области молекулярного магнетизма и уделяется особое внимание эффектам спинового кроссовера нового типа.

Литература

1. Molecule-based magnets themed issue, Miller, J. S., Gatteschi, D., Eds.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*.
2. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications, ed. M. Halcrow, John Wiley & Sons Ltd, **2013**.

ОПЕРАНДО ИССЛЕДОВАНИЯ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А.Ф.Шмидт, А.А.Курохтина, Е.В.Ларина

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», ул. К.Маркса, д.1, Иркутск,
664003, Россия, e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

В докладе дается анализ современного состояния интенсивно развиваемого последнее десятилетие подхода к исследованиям каталитических процессов, получившего название «операндо исследования» («операндо спектроскопия») [1]. Особенностью данного подхода является *in situ* спектроскопическое исследование превращений катализатора с одновременным измерением его каталитических параметров (активность, селективность, стабильность) в реальных условиях реакции. Несмотря на то, что операндо исследования, благодаря получению уникальных экспериментальных данных, открывают принципиально новые возможности для использования кинетических методов, анализ литературы в области операндо спектроскопии показывает серьезную недооценку важности их применения. Причем речь идет не только о возможностях количественных кинетических методов (кинетическом моделировании полного механизма реакции), но и о простых качественных методах интерпретации кинетических данных, базирующихся на их визуализации. Современный уровень знаний в области катализа не подвергает сомнению, что взаимодействие катализатора с реакционной средой инициирует многочисленные превращения катализатора с образованием набора продуктов, выполняющих разные функции в каталитической системе. Несмотря на очевидную ошибочность тезиса: “какие продукты превращения предшественника катализатора обнаружены в реакционной смеси, то и является активным катализатором”, данная логика присутствует в операндо спектроскопических исследованиях, что не может не сказаться на развитии представлений о механизме катализа многих реакций. Действительно, среди обнаруживаемых в ходе каталитической реакции продуктов превращений прекурсора катализатора могут присутствовать не только каталитически активные, но и неактивные соединения. Неактивные специи также как и активные могут оказывать определяющее влияние на свойства каталитической системы (активность, стабильность) через процессы (i) формирования (образование активных специй из неактивного предшественника катализатора), (ii) дезактивации/отравления (образование неактивных специй из активных) и (iii) регенерации активных специй (повторное образование активных специй из неактивных). Таким образом, как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения основной задачей операндо исследований должно являться не просто детектирование продуктов превращений катализатора, а определение их роли в катализе. В докладе продемонстрировано, что для решения данной задачи необходимо получение и синхронизация кинетической информации о процессах превращений катализатора за пределами каталитического цикла (кинетические данные 1-го типа) и о процессах внутри каталитического цикла (кинетические данные 2-го типа). Получение этих данных в операндо исследованиях не требует никаких дополнительных технических решений. Фактически, в большинстве работ эти данные были получены, но никак не использованы.

В докладе описаны варианты ряда простых тестов, использующих кинетические данные и позволяющих определить роль в катализе обнаруживаемых в реакционной смеси специй.

Литература

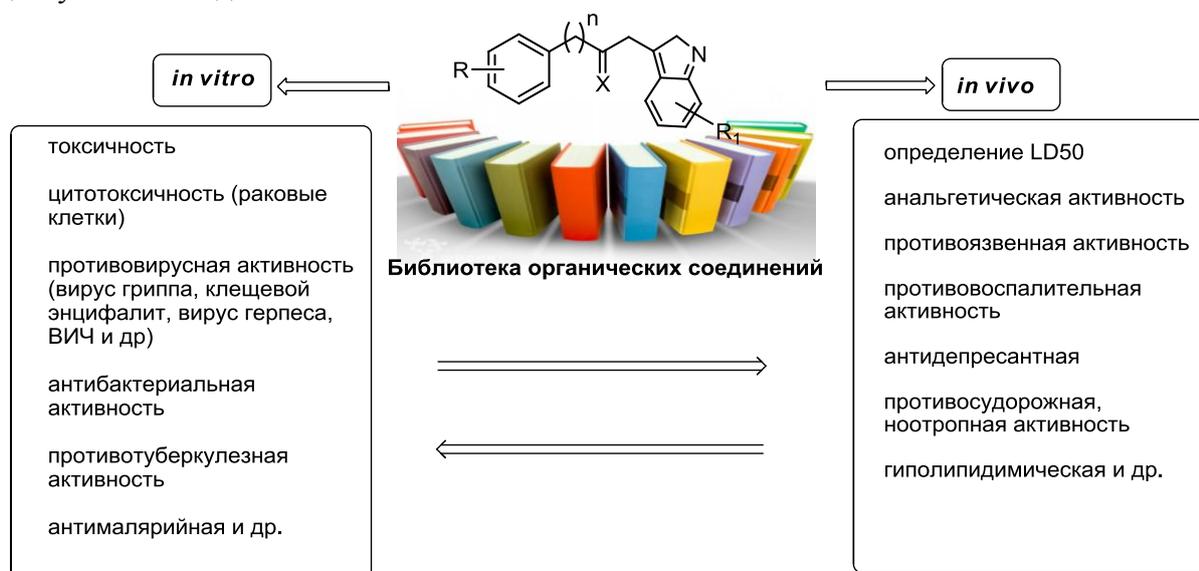
1. Banares, M. A. *Catalysis Today*, **2005**, 100, 71-77.

КАК ПОЙМАТЬ ЖАР-ПТИЦУ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

О.И. Яровая

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, пр. Лаврентьева 9, ooo@nioch.nsc.ru
Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова 2

Выявление биологической активности новых соединений – важная задача медицинской химии. Зачастую химик, синтезирующий библиотеку новых соединений, не знает, какой именно физиологической активностью будут обладать эти вещества. Поскольку медицинская химия это область науки на стыке органической, биоорганической, биологической, математической химии и фармакологии, химику-органику необходимо понимание того, какие методы выявления потенциальной биологической активности доступны в настоящее время. Какими критериями для определения степени активности оперируют фармакологи, какие существуют наиболее доступные методы *in-vitro* и *in-vivo*.



В докладе рассмотрены основные методы доклинических исследований эффективности потенциальных фармакологических веществ, критерии эффективности и требования для испытываемых соединений. Обсуждаются подходы для установления молекулярных мишеней и методы выявления взаимосвязи между химической структурой и физиологической активностью.

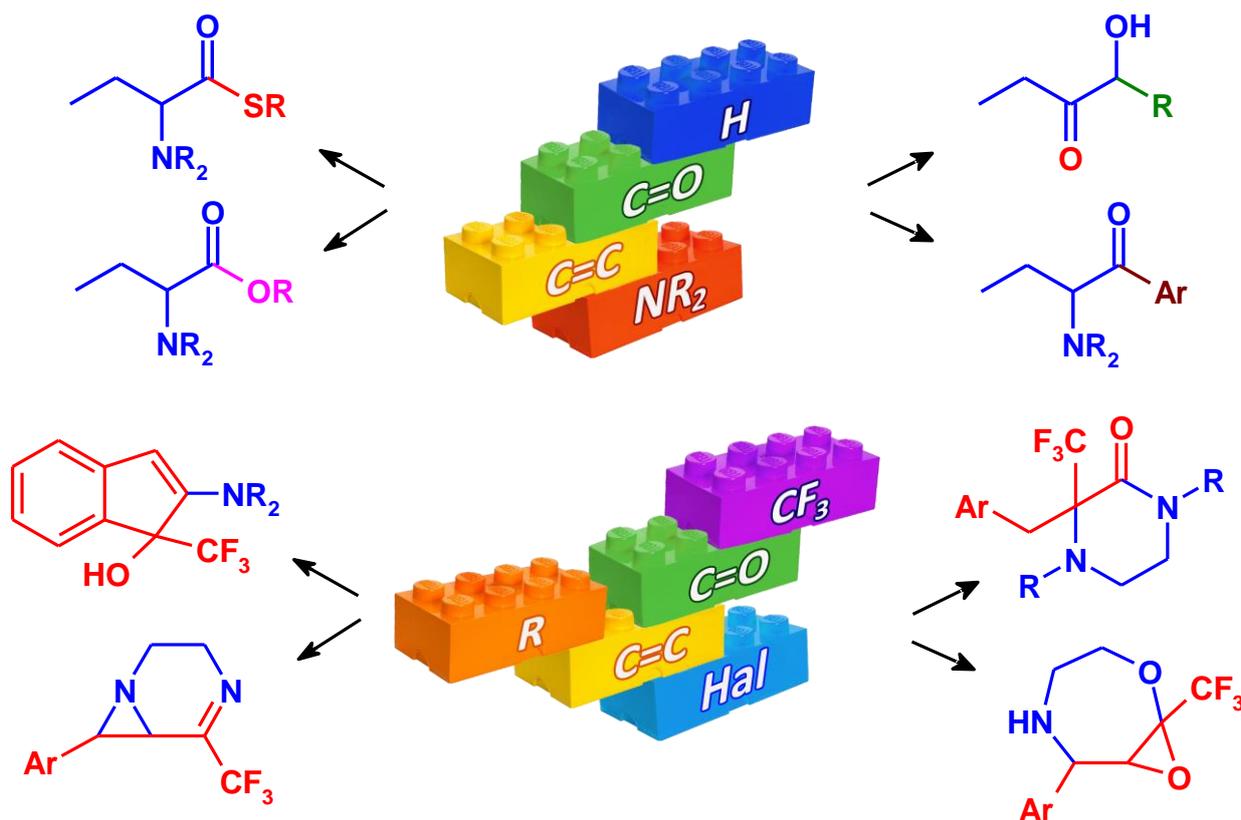
**ТЕЗИСЫ
КЛЮЧЕВЫХ
ДОКЛАДОВ**

ГАЛОГЕН- И АМИНОЕНОНЫ И ЕНАЛИ КАК КИРПИЧКИ МОЛЕКУЛЯРНОГО LEGO

А.Ю. Рулёв

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

Речь пойдёт о неожиданных превращениях α -галоген- и α -амино- α,β -непредельных карбонильных соединений в ациклические, карбо- и гетероциклические производные, структурные фрагменты которых часто встречаются в молекулах природных веществ и лекарственных препаратов. Например, будет рассмотрен метод одnoreакторного синтеза производных третичных α -аминокислот, основанный на домино-реакции капто-дативных формил(амино)алкенов с *S*- и *P*-нуклеофилами [1]; предложен подход к функционализированным инденолам на основе фторированных броменонов и вторичных аминов [2]; описана оригинальная одnoreакторная сборка азагетероциклов из тех же субстратов и бидентатных нуклеофилов – диаминов и аминокспиртов, синтез которых иными методами затруднён или даже невозможен [3]. Будут обсуждены возможные механизмы реакций [1-4].



Литература

1. А. Ю. Рулёв, *Успехи химии*, **2002**, 71, 225-254.
2. А. Ю. Рулёв, *Известия АН. Сер. Химическая*, **2016**, 1687-1699.
3. А. Yu. Rulev, A. R. Romanov, *RSC Advances* **2016**, 6, 1984-1998.
4. А. Ю. Рулёв, *Успехи химии*, **2011**, 80, 211-232.

НАНОБИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Б.Г. Сухов^{a),b)}, Б.А. Трофимов^{a)}

^{a)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: sukhov@irioch.irk.ru

^{b)} Иркутский научный центр, ул. Лермонтова, д.134, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: sukhov@irioch.irk.ru

Обсуждаются развиваемые в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН оригинальные подходы к самоорганизации гибридных неорганно-органических, а также органо-органических нанокмпозитов, обладающих синергизмом свойств входящих в их состав биополимерных и наноразмерных фаз [1-5]. Полученные новые нанобиокмпозиты на основе природных [1-5], модифицированных природных [6] или синтетических [7-9] полимеров представляют собой инкапсулированные в трехмерный полимерный экран наноразмерные ядра металлов, металлохалькогенидов, других химических элементов и их соединений, а также разнообразных органических веществ. Рассматриваются методы синтеза, строение, физико-химические и биологические свойства полимеров и нанобиокмпозитов на их основе, а также перспективные области применения полученных композитов в качестве магнитных, оптических, каталитических материалов, а также средств терапии (параллельной мультимодальной терапии и диагностики) [1-20].

Работа выполнена в рамках Интеграционной программы Иркутского научного центра СО РАН «Фундаментальные исследования и прорывные технологии как основа опережающего развития Байкальского региона и его межрегиональных связей».

Литература

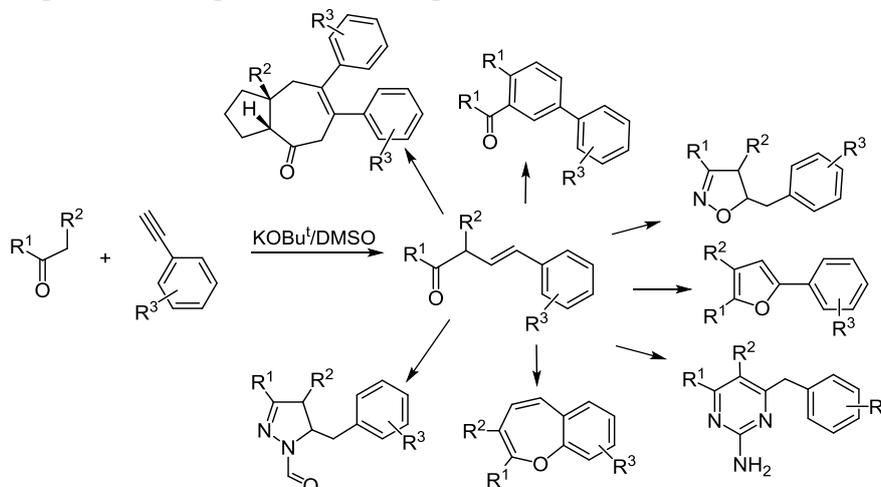
1. Трофимов, Б. А. и др. *ДАН*. **2003**, 393, 634-635.
2. Александрова, Г.П. и др. *Пат. РФ* 2260500. **2004**.
3. Александрова, Г.П. и др. *Пат. РФ* 2278669. **2005**.
4. Грищенко, Л.А. и др. *ЖОХ*. **2006**, 76, 1159-1165.
5. Сухов, Б.Г. и др. *ЖСХ*. **2007**, 48, 979-984.
6. Костыро, Я. А. и др. *Пат. РФ* 2319707. **2007**.
7. Kurpianovich, Y. N. Et al. *Mend. Commun.* **2008**, 18, 56-58.
8. Мячина, Г. Ф. и др. *ДАН*. **2009**, 427, 790-792.
9. Мячина, Г. Ф. и др. *ДАН*. **2010**, 431, 50-51.
10. Лесничая, М. В. И др. *Изв. АН. Сер. хим.* **2010**, 12, 2266-2271.
11. Ганенко, Т. В. И др. *Пат. РФ* 2462254. **2010**.
12. Petrova, M. V. Et al. *Appl. Magn. Res.* **2011**, 41, 525-536.
13. Shurygina, I. A. Et al. *Nanomedicine: NBM*. **2011**, 7, 827-833.
14. Gasilova, E. R. Et al. *Macromol. Symp.* **2012**, 317-318, 1-6.
15. Lesnichaya, M. V. Et al. *Chem. Nat. Comp.* **2013**, 49, 405-410.
16. Gasilova, E. R. Et al. *J. Phys. Chem. B*. **2013**, 117, 2134-2141.
17. Лесничая, М. В. И др. *ДАН*. **2014**, 457, 546-549.
18. Колесникова, Л. И. и др. *Бюл. Эксп. Биол. Мед.* **2015**, 159, 183-187.
19. Khutsishvili, S. S. Et al. *Funct. Mat. Lett.* **2016**, 10, 1650077.
20. Shurygina, I. A. Et al. *In Book: Antibiotic Resistance: Mechanisms and New Antimicrobial Approaches*. **2016**, 167-186.

ОСНОВНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ С-ВИНИЛИРОВАНИЕ КЕТОНОВ АЦЕТИЛЕНАМИ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ ОДНОРЕАКТОРНЫХ СБОРОК КАРБО-И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

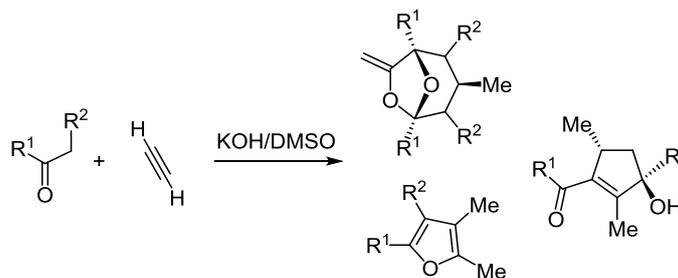
Е.Ю.Шмидт

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

В докладе рассматривается основно-каталитическое С-винилирование кетонов арил(гетарил)ацетиленами [1] как новая реакция образования углерод-углеродной связи и ее синтетический потенциал для реализации однореакторных синтезов новых функционализированных карбо- [2,3] и гетероциклических [4-8] систем.



Обсуждается основно-каталитическое С-винилирование кетонов незамещенным ацетиленом как первая стадия каскадных сборок бициклических ацеталей [9], ацилциклопентенолов [10], полизамещенных фуранов [11].



Литература

1. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Zorina N.V. et al. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 6880.
2. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Skilaltseva E.V. et al. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4285.
3. Schmidt E.Yu., Ivanova E.V., Tatarinova I.V. et al. *Org. Lett.* **2016**, 18, 2158.
4. Schmidt E.Yu., Tatarinova I.V., Ivanova E.V. et al. *Org. Lett.* **2013**, 15, 104.
5. Schmidt E.Yu., Tatarinova I.V., Protsuk N.I. et al. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 119.
6. Ouyang L., Qi C., He H. Et al. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, P. 912.
7. Schmidt E.Yu., Ivanova E.V., Tatarinova I.V. et al. *Synthesis* **2015**, 47, 1329.
8. Undeela S., Ramchandra J.P., Menon R.S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 5667.
9. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Ushakov I.A. et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5142.
10. Schmidt E.Yu., Trofimov B.A., Bidusenko I.A. et al. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4040.
11. Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A., Cherimichkina N.A. et al. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 15944.

СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО СИНТЕЗА

М.Ю. Шабалдина

ООО «МИЛЛАБ», г. Москва, Дмитровское ш., д. 100, стр. 2

Телефон: (495) 933-71-47

e-mail: info@millab.ru

В современном исследовательском синтезе, не смотря широкий выбор доступного оборудования, всё ещё актуальны вопросы эффективной оптимизации синтеза и последующего «безболезненного» переноса технологии из колбы в пилотный или промышленный реактор. Как правило, на воспроизводимость результатов большое влияние оказывают такие факторы, как геометрия сосуда (реакционной ёмкости), наличие аппаратуры для осуществления контроля и автоматизации процесса и т.д. Решением

подобных задач может послужить использование мультиреакторных систем, уменьшенных вариантов производственных установок, пилотных полупромышленных технологических линий.

Компания МИЛЛАБ поставляет современное оборудование для полного цикла исследования и разработки технологии синтеза. В процессе проработки проекта, нашими специалистами осуществляется первичная инженерная проработка по техническому заданию Заказчика с последующей отправкой информации партнерам-изготовителям, прямой контакт с которыми позволяет создавать сложные лабораторные установки и вносить необходимые изменения, учитывающие особенности оборудования разных производителей, а также систем водо- и электроснабжения еще на стадии проектирования и производства. Таким образом, по окончании работы предлагаются комплексные реакторные установки, оснащенные всей необходимой аппаратурой: термостатирующей, для фильтрации, ректификации, дистилляции, экстракции, анализа и контроля и др., - позволяющей полностью решить стоящую перед Заказчиком задачу.

В результате, благодаря наличию большого опыта и высокого профессионализма технических специалистов Компании, экономится время разработки проектной документации и снижается стоимость проекта в целом.



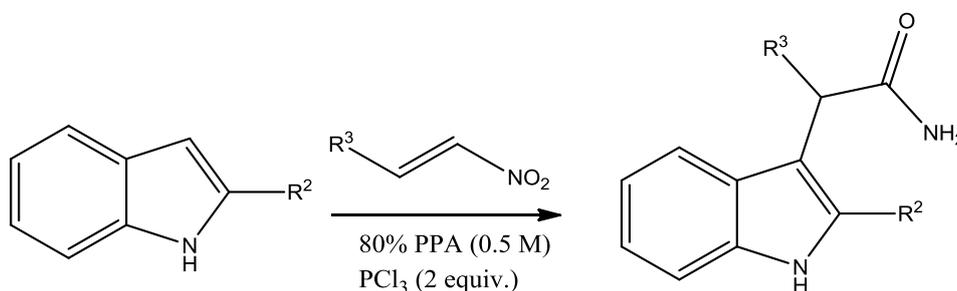
**ТЕЗИСЫ
УСТНЫХ
ДОКЛАДОВ**

СИНТЕЗ (ИНДОЛ-3-ИЛ) АЦЕТАМИДОВ

Д.А. Аксенов, А.В. Аксенов, Н.А. Аксенов, И.В. Аксенова, М.А. Рубин

Северо-Кавказский федеральный университет, 355009, Ставрополь, ул. Пушкина 1а
mr.twos@mail.ru

Известно, что (индол-3-ил) ацетамиды входят в состав многих биологически активных природных и синтетических соединений. Ранее полученные в нашей лаборатории нитрилы и амиды проявляют противоопухолевую активность. Мы предполагаем, что другие ацетамиды могут так же обладать противоопухолевой активностью. Это обуславливает наш интерес к изучению данных соединений.



1a: R² = Ph; **1b:** R² = Me

1c: R² = 4-MeC₆H₄;

1d: R² = 2-naphthyl;

1e: R² = H

2a: R³ = Ph; **2b:** R³ = 4-EtC₆H₄;

2c: R³ = 4-MeOC₆H₄; **2d:** R³ = 2-FC₆H₄;

2e: R³ = 4-ClC₆H₄; **2f:** R³ = H

В нашей лаборатории были разработаны эффективные каскадные преобразования, включающие образование С-С связи с помощью сопряженного нуклеофильного присоединения индолов к 2-нитростиролам, с последующим восстановлением CH₂NO₂ группы до карбоксамидной. Это дает возможность получить (индол-3-ил) ацетамиды и диарилацетамиды в одну стадию с хорошими выходами.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №14-13-01108)

Alexander V. Aksenov, Nicolai A. Aksenov, Zarema V. Dzhandigova, Dmitrii A. Aksenov, Leonid G. Voskressensky, Valentine G. Nenajdenko and Michael Rubin *RSC Adv.*, 2016, **6**, 93881-93886

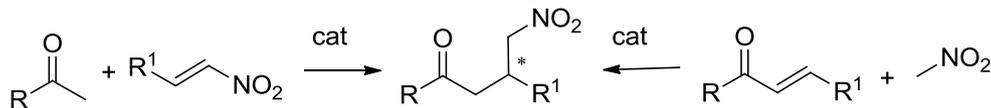
ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛИЛАРИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Н.А. Аксенов, А.В. Аксенов, И.В. Аксенова, Д.А. Аксенов

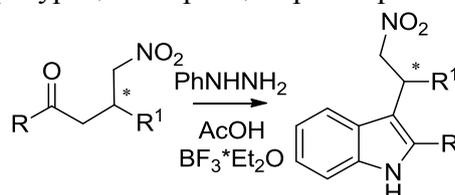
Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1,
Ставрополь, 355009, Россия e-mail: k-biochem-org@stavs.ru

Синтез энантиомерно органических соединений одна из наиболее важных задач в области органической и фармацевтической химии. Наиболее привлекательным решением этой проблемы является энантиоселективный синтез с использованием хиральных катализаторов.

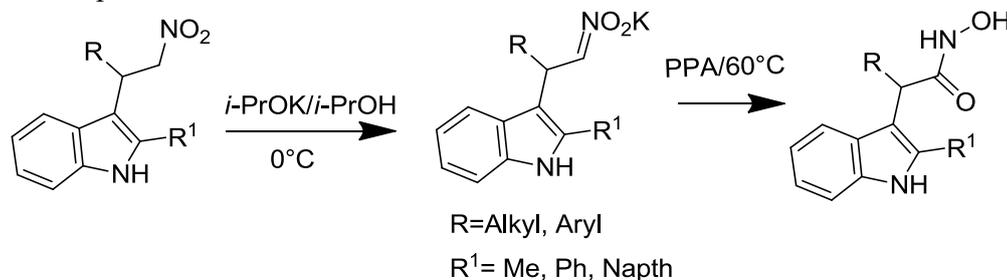
В нашей лаборатории мы обнаружили, что некоторые из индолилацетогидроксамовых кислот показывают хорошую активность против ряда культур раковых заболеваний. Данная активность обуславливает интерес поиска методов синтеза энантиомерно чистых соединений. Мы разработали метод синтеза таких соединений с использованием энантиомерно чистых предшественников в реакциях с сохранением конфигурации. Прежде всего, мы обнаружили, что предшественники могут быть получены с энантиомерным избытком > 92% асимметричной реакцией Михаэля.



4-нитро-1-бутаноны могут быть превращены в 2-индолил-1-нитроэтаный действием смеси равных количеств BF₃ эфирата и уксусной кислоты. Эта реакция протекает при нагревании в течение нескольких часов, без существенного осмоления и образования гидроксамовой кислоты, конфигурация стереоцентра сохранялась.



В последней части работы 2-(индол-3-ил)нитроэтаны были превращены в соответствующие гидроксамовые кислоты. Мы обнаружили, что действие SeO₂ / Et₃N приводит к образованию большого количества побочных продуктов. Другой метод основан на действии полифосфорной кислоты на соответствующие нитронаты при 60°C. На самом деле, изомеризация протекает мгновенно с сохранением конфигурации хирального центра.



Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-60108 мол_a_дк).

НУКЛЕОФИЛЬНАЯ АТАКА ИМИДАЗОЛОВ И ПИРИДИНОВ НА ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНУЮ С≡С СВЯЗЬ НА ПУТИ К НОВЫМ РЕАКЦИЯМ

К.В. Беляева, Л.П. Никитина, Л.В. Андриянкова, Б.А. Трофимов

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

Создание новых методологий и подходов к функционализации и модификации имидазолов и пиридинов вследствие их высокой биологической активности является насущной задачей химии живых систем. В этом отношении особое внимание привлекают оригинальные концепции и методологии, в основе которых лежат хемо-, регио- и стереоселективность, возможность получения целевых соединений в одну препаративную стадию, атомная экономность и экологичность.

К таким реакциям может быть отнесена трансформация цвиттер-ионных аддуктов нуклеофильной атаки имидазолов и пиридинов на электронодефицитную тройную связь ацетиленов, приводящая к функционализации и модификации указанных гетероциклов. Фундаментально эти превращения начинаются с химии, которую развивал академик А.Е. Фаворский, а полученные результаты составляют основу современной синтетической методологии.

В докладе приведены результаты стереоселективного С(2)-винилирования и -1,3-бутадиенилирования 1-замещенных имидазолов фенилцианоацетиленом [1].

Обсуждается стереоселективная реакция раскрытия имидазольного кольца с образованием (Z,Z)-1,4-диаза-2,5-диенов под действием системы ацилацетилен/вода [1]. Анализируются границы ее применимости и реализации параллельного направления – расширения азольного цикла, при вовлечении в нее имидазолов, аннелированных ароматическим [2] и гетероароматическим [3] кольцом. Также приведены результаты реакции раскрытия пиридинов в присутствии ацилацетиленов и воды [4, 5].

Рассматриваются серии ранее неизвестных трехкомпонентных реакций имидазолов с электронодефицитными ацетиленами и такими внешними электрофилами, как элементные халькогены [1], альдегиды [1, 6], изо- и изотиоцианаты [1], открывающими новые простые пути к глубокофункционализированным производным изучаемых гетероциклов.

Литература

1. Трофимов, Б. А.; Андриянкова, Л. В. *Вестник СибГУ* **2014**, 1(59), 549-560; и ссылки здесь.
2. Belyaeva, K. V.; Andriyanokova, L. V.; Nikitina, L. P.; Bagryanskaya, I. Yu.; Afonin, A. V.; Ushakov, I. A.; Mal'kina, A. G.; Trofimov, B.A. *Tetrahedron* **2015**, 71, 2891-2899.
3. Trofimov, B. A.; Nikitina, L. P.; Belyaeva, K. V.; Andriyanokova, L. V.; Mal'kina, A. G.; Bagryanskaya, I. Yu.; Afonin, A. V.; Ushakov I. A. *Mendeleev Commun.* **2016**, 26, 16-18.
4. Trofimov, B. A.; Andriyanokova, L. V.; Belyaeva, K. V.; Nikitina, L. P.; Afonin A. V.; Mal'kina A. G. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 7876-7879.
5. Андриянкова, Л. В.; Никитина, Л. П.; Беляева, К. В.; Малькина, А. Г.; Афонин, А. В.; Музалевский, В. М.; Ненайденко, В. Г.; Трофимов, Б. А. *ЖорХ.* **2016**, 52, 1863-1865.
6. Trofimov, B. A.; Andriyanokova, L. V.; Nikitina, L. P.; Belyaeva, K. V.; Mal'kina, A. G.; Bagryanskaya, I. Yu.; Afonin, A. V.; Ushakov I. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1199-1204.

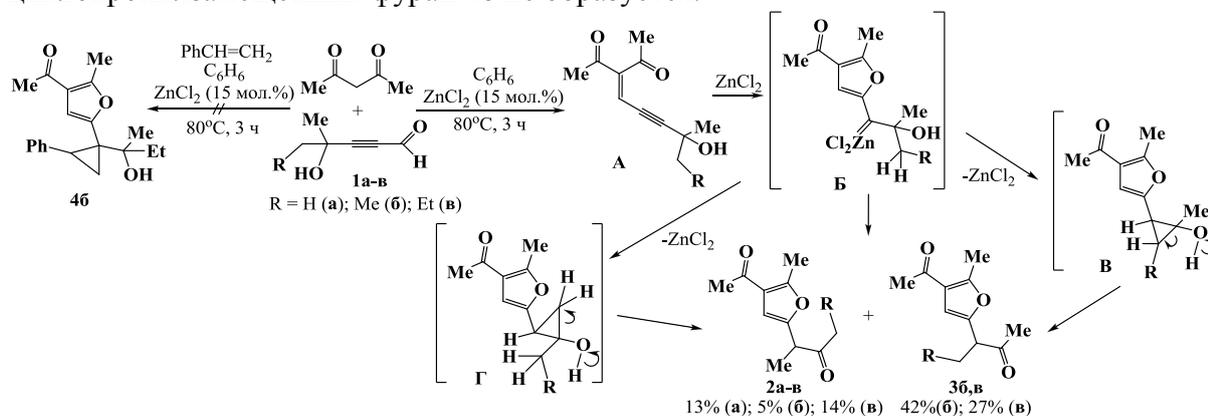
НЕОЖИДАННАЯ МИГРАЦИЯ АЛКИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ПРОЦЕССЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ЕНИНОНОВ В ФУРАНЫ

Д.А.Буланов, А.В.Мареев

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: denis.alex.bul@gmail.com

Фураны и их производные являются структурными фрагментами многих природных соединений, обладают широким рядом биологической активности, входят в состав лекарств, вкусовых и ароматических добавок. Неудивительно, что развитие новых подходов к синтезу полифункциональных фуранов остается актуальной задачей. Одним из таких методов, привлекающих интерес исследователей, является синтез фуранов через (2-фурил)карбеновые комплексы в результате металл-катализируемой мультикомпонентной реакции 1,3-дикарбонильных соединений, ацетиленовых альдегидов и акцепторов карбена (стирол, триэтилсилан, различные диены). В качестве ацетиленовых субстратов к настоящему времени изучены ароматические и алифатические α -ацетиленовые альдегиды. О реакционной способности γ -гидроксиальдегидов в этих процессах практически ничего неизвестно.

В результате исследования реакции α -ацетиленовых γ -гидроксиальдегидов **1a-в** с ацетилацетоном при кипячении в бензоле в присутствии $ZnCl_2$ (15 мол.%) нами обнаружено образование фуранов **2a-в** и **3b,в**, в которых наблюдается неожиданная внутримолекулярная миграция алкильного фрагмента. Важно отметить, что даже в присутствии шестикратного избытка стирола, в качестве акцептора карбена, циклопропилзамещенный фуран **4b** не образуется.



Первоначально формирующийся под действием $ZnCl_2$ аддукт Кневенагеля **A** претерпевает 5-экзо-диг циклизацию в фурилкарбеноид **B**. Внедрение карбена по связи C–N метиленовой группы с образованием циклопропанового интермедиата **V** и его последующее раскрытие, сопровождающееся 1,4-прототропным сдвигом, приводит к целевым фуранам **3b,в**.

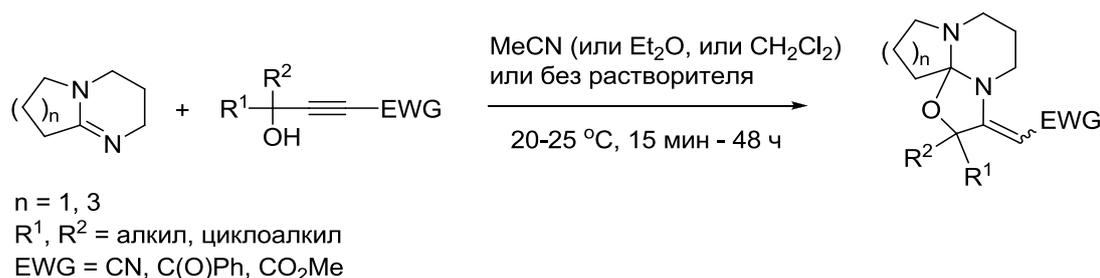
Образование изомерных продуктов **2b,в** может объясняться конкурентным процессом замыкания циклопропанового цикла с участием метильной группы (интермедиат **G**). Как показывают экспериментальные данные, карбен **B** предпочтительнее взаимодействует с более объемным заместителем (Et, Pr), стабилизирующим циклопропановую структуру, о чем свидетельствует больший выход фуранов **3b,в**. В случае альдегида **1a**, содержащего две метильные группы при метиновом атоме углерода, очевидно образование единственного фурана **2a**

АННЕЛИРОВАНИЕ БИЦИКЛИЧЕСКИХ АМИДИНОВ: ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ОКСАЗОЛОПИРРОЛОПИРИМИДИНОВ И ОКСАЗОЛОПИРИМИДОАЗЕПИНОВ

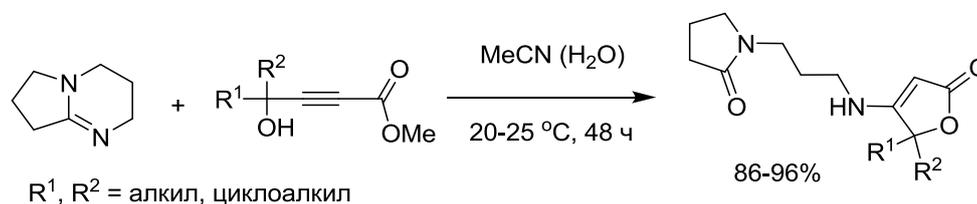
О.Г. Волостных, А.В. Степанов, О.А. Шемякина, А.Г. Малькина, Б.А. Трофимов

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

В настоящем докладе сообщается об общем подходе к ранее неизвестным функционализированным гетероциклическим системам – оксазолопирролопиримидинам и оксазолопиримидоазепинам. Этот оригинальный подход основан на неожиданной реакции 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена (ДБН) и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) с доступными электронодефицитными третичными пропаргиловыми спиртами. Аннелирование протекает региоселективно и в ряде случаев стереоселективно в мягких условиях (мольное соотношение реагентов 1:1, без катализатора, в MeCN, Et₂O, CH₂Cl₂ или без растворителя, 20-25 °С, 15 мин-48 ч), с образованием целевых продуктов с выходом 58–93%.



Обнаружено, что реакция ДБН с метоксикарбонил-пропаргиловыми спиртами в описанных выше условиях (MeCN, 20-25 °С, 48 ч) протекает с образованием в качестве единственных аддуктов 5-оксо-2,5-дигидрофуран-3-иламинопропил)пирролидин-2-онов, структура которых указывает на участие в раскрытии цикла фрагмента амидина молекулы воды.



Полученные конденсированные гетероциклические системы ряда гексагидропиримидинов – высокореакционноспособные строительные блоки для тонкого органического синтеза, перспективные прекурсоры лекарственных препаратов нового поколения.

Литература

1. Trofimov, B.A.; Shemyakina, O.A.; Mal'kina, A.G.; Stepanov, A.V.; Volostnykh, O.G.; Ushakov, I.A.; Vashchenko, A.V. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**. 33. 5465-5469.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ КАК ИНТЕГРАЛЬНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПЕРЕХОДА ОТ ГЕНА К ПРОТОТИПУ ЛЕКАРСТВА IN SILICO

Н.Е. Гаращенко^{a),b)}, А.И. Парамонов^{c)}, Ю.П. Джигоев^{a),c)}

^{a)} ФГБОУ ВО «Иркутский государственный медицинский университет,
ул. Красного Восстания, д.1, Иркутск, 664003, Россия, e-mail: nadzelin@mail.ru

^{b)} Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, д. 83, Иркутск, 664074, Россия

^{c)} ФГБНУ «Научный центр проблем здоровья семьи и репродукции человека»,
ул. Тимирязева, д. 16, 664003, Россия

Молекулярный докинг – один из ключевых современных методов, используемых при разработке лекарств и исследовании комплексообразования in silico. Именно компьютерное моделирование межмолекулярных взаимодействий лежит в основе молекулярного докинга [Пырков Т.В. и др., 2010]. В последнее десятилетие компьютерные технологии, методы биоинформатики и новые экспериментальные методы в области медицинской химии были объединены в общий подход, часто называемый «рациональное конструирование лекарств» или драг- дизайн [Иванов и др., 2006]. Этот подход обеспечивает ускорение и оптимизацию процесса нахождения новых биологически активных базовых структур новых лекарств. Драг-дизайн возник во второй половине XX века, когда разработка лекарств стала результатом диалога между биологами и химиками. В биологии прорыв был связан развитием и успехами в геномике человека, позволившей выделить гены кодирующие терапевтически важные биологические мишени. Кроме того, методы биоинформатики, оперируя огромными массивами генетических данных, позволяют предсказывать ряд новых потенциальных мишеней для действия лекарств [Qureshi A., et.al., 2016; Dar S.A. et.al., 2016]. Известно, что общий путь создания нового лекарства включает 7 основных этапов: 1) выбор болезни, для лечения которого создается лекарство, 2) выбор молекулярной мишени для действия лекарства, 3) нахождение базовой структуры нового лекарства, 4) оптимизация базовой структуры, 5) доклинические испытания, 6) клинические испытания, 7) производство препарата. Еще лет 15 назад основными источниками соединений для экспериментального тестирования на физиологическую активность были живые организмы (растения, животные, микроорганизмы) и классический химический синтез. При этом, общие затраты времени и денег на создание нового препарата достигали 12-15 лет и от 0,8 до 1,5 млрд. долларов [Lohse M.J., 1998; URL: <http://www.ohe.org/publications/article/the-rd-cost-of-a-new-medicine-124.cfm>]. Поэтому, для ускорения и удешевления создания новых лекарств возникла необходимость интегрировать возможности трех современных научных направлений: технологии компьютерного моделирования, методы биоинформатики и хемоинформатики (направление теоретической химии, находящейся на стыке химии, информатики, биологии, фармакологии, физики и математической статистики). Интеграция этих подходов привела к созданию единой платформы «от гена до прототипа лекарств», которая охватывает первые 4 из 7 приведенных этапов создания новых лекарств.

СИНТЕЗ R-1,3-БУТАДИНИЛПИРАЗОЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ «ДИАЦЕТИЛЕНОВОЙ МОЛНИИ» И КРОСС-СОЧЕТАНИЯ ПО СОНОГАШИРЕ

А.И. Говди^{а)}, А.Е. Куляшова^{б)}, С.Ф. Василевский^{а)}, И.А. Балова^{б)}

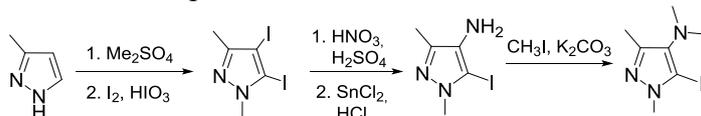
^{а)} *Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: govdi@kinetics.nsc.ru*

^{б)} *Институт химии СпбГУ, Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, Петродворец, 198504, Россия*

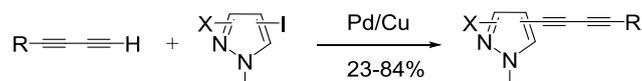
Пиразол и его производные остаются привлекательными объектами в органической и координационной химии, фармацевтике, агрохимии [1,2]. Однако, несмотря на то, что химия пиразола широко изучена и продолжает развиваться, в литературе практически нет сведений о производных пиразола, содержащих бутадиинильный фрагмент, поэтому синтез таких соединений является самостоятельной синтетической задачей.

Вследствие несимметричности пиразольного кольца и существенных различий в реакционной способности 3, 4 и 5 положений, можно ожидать и различия в направлении и легкости протекания реакции ацетиленовой конденсации.

В качестве ключевой стадии синтеза было использовано кросс-сочетание арил(гетарил)галогенидов с терминальными ацетиленами, катализируемое палладием, известное как реакция Соногаширы.



Исходные иодпиразолы были получены по ранее разработанным методикам. Синтез 5-иод-*N,N*,1,3-тетраметил- и изомерного 3-иод-*N,N*,1,5-тетраметил-1*H*-пиразол-4-аминов был осуществлен впервые. Терминальные 1,3-бутадиины, содержащие алкильный и гидроксиалкильные заместители, были получены в качестве продуктов прототропной изомеризации (метод «диацетиленовой молнии») – смещением двух тройных связей в интернальных ацетиленов на конец цепи под действием 2-аминоэтиламида лития (LAETA).



R = C₄H₉OH, C₅H₁₀OH, C₄H₈C(Me)₂OH, C₈H₁₇; X = COOMe, CONH₂, N(Me)₂, NH₂, NO₂

(Бута-1,3-диинил)-1-метил-1*H*-пиразолы были получены кросс-сочетанием иодпиразолов с терминальными диацетиленами в условиях медно-палладиевого катализа (23–84%). В качестве функциональных заместителей были выбраны группы, потенциально способные к реакциям внутримолекулярного присоединения по тройной связи (NH₂, NO₂) или способные к электрофильной циклизации (COOMe, N(Me)₂).

Таким образом, нами успешно осуществлено прямое введение бута-1,3-диинильных остатков во все положения пиразольного цикла, включая и 4-иодпиразолы (инертность 4-го положения обусловлена сильным +M-эффектом «пиррольного» атома азота), в условиях реакции Соногаширы.

Работа поддержана грантом РФФИ 16-03-00589.

Литература

1. Fustero, S.; Sánchez-Roselló, M.; Barrio, P.; Simón-Fuentes, A. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 6984.
2. Kückgüzel, S. G.; Senkardes, S. *Eur. J. Med Chem.* **2015**, 97, 786.

НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ КРОСС-СОЧЕТАНИЕ ПИРРОЛОВ С ГАЛОГЕНАЦЕТИЛЕНАМИ В СРЕДЕ ТВЕРДЫХ ОКСИДОВ И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

М.Д. Гоцко, Л.Н. Собенина, Д.Н.Томилин, Б.А.Трофимов

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

Созданы эффективные в препаративном отношении методы синтеза ранее неизвестных С-этинилпирролов с акцепторными (формильным, ацетильным, трифторацетильным, ароильным, гетероароильными, диалкоксифосфорильными) заместителями при тройной связи на основе некаталитической реакции кросс-сочетания пирролов с электрофильными галогенацетиленами в среде оксида алюминия или карбоната калия.

На основе реакции кросс-сочетания 2-(фуран-2-ил)- и 2-(тиофен-2-ил)пирролов с ацилбромацетиленами в среде твердого Al_2O_3 разработан эффективный подход к 5-(фуран-2-ил)- и 5-(тиофен-2-ил)-2-ацилэтинилпирролам. Показано, что в случае 2-(фуран-2-ил)пиррола наряду с основным направлением реакции (этинилирование пиррольного кольца) реализуется также впервые наблюдаемая атака тройной связи α -положением фуранового кольца.

Впервые изучаемая реакция некаталитического твердофазного этинилирования распространена на такой важный класс пиррольных соединений, как дипиррометаны, в том числе с $CH-CF_3$ -спейсерами. В результате их реакции с ацилбромацетиленами в среде твердых Al_2O_3 или K_2CO_3 и последующими окислением и комплексообразованием образующихся 2-ацилэтинилдипиррометанов получены мезо- CF_3 -флуорофоры BODIPY с ацилэтинильными заместителями в положении 3 диазаиндаценового каркаса, флуоресцирующие в длинноволновой области (628–663 нм) с высоким квантовым выходом (0.79–0.93).

Разработана простая рациональная схема синтеза 5-ацилэтинилпиррол-2-карбальдегидов, включающая ацетальную защиту альдегидной группы пиррол-2-карбальдегидов, введение ацилэтинильной группы в пиррольное кольцо образующихся ацеталей кросс-сочетанием с ацилбромацетиленами в среде твердого Al_2O_3 и снятие ацетальной защиты.

На основе этинилирования пирролов иодпропиоальдегидом в среде твердого K_2CO_3 получены первые представители ранее неизвестного класса высокорекреационноспособных пиррольных соединений – 3-(пиррол-2-ил)пропиоальдегидов.

Установлено, что С-2-Н-функционализация пирролов бромтрифторацетилацетиленом в среде твердого Al_2O_3 протекает, в зависимости от заместителя при атоме азота, по двум различным направлениям: в то время как N-винилпирролы образуют соответствующие этинилпирролы, NH-пирролы присоединяются к тройной связи, приводя исключительно к E-2-(1-бром-2-трифторацетилэтил)пирролам..

Впервые реализовано этинилирование пирролов хлорэтинилфосфонатами в среде твердых Al_2O_3 или K_2CO_3 , приводящее к (пиррол-2-ил)фосфонатам – перспективным потенциальным строительным блокам для гетероциклического синтеза и прекурсорам лекарственных препаратов.

СИНТЕЗ ИЗОКРИПТОЛЕПИНОВ

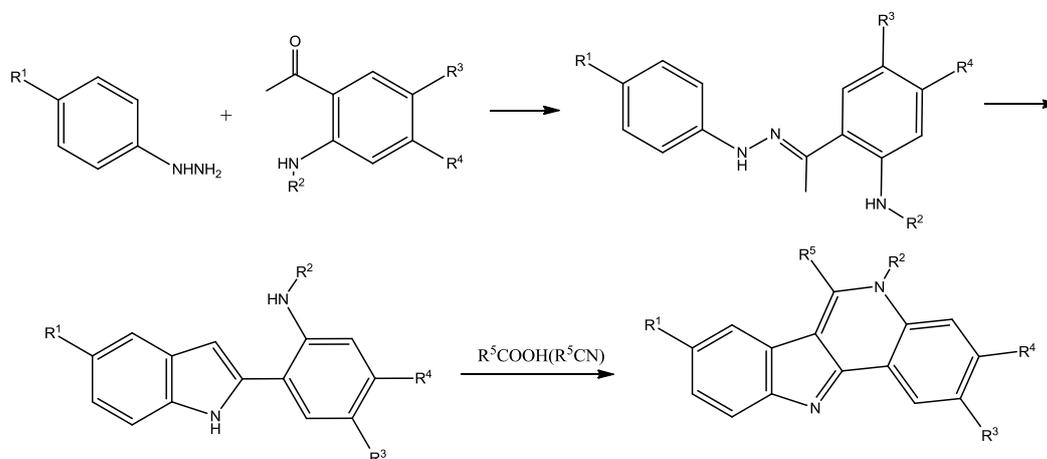
А.В. Аксенов, Н.А. Аксенов, Г.Д. Грязнов, Н.А. Оразова

Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1а, Ставрополь, 355009, Россия

e-mail: georgiigryaznov@yahoo.com

Широко известны своей высокой биологической активностью алкалоиды, содержащие индоллилхинолиновую гетероциклическую систему, вследствие чего данная система является основой для поиска новых лекарственных препаратов. Одним из примеров является изокриптолепин – один из четырех алкалоидов, выделенных из растения западной Африки *Cryptolepis sanguinolenta*, которое применяется в народной медицине в качестве средства для лечения малярии. Изокриптолепин и его аналоги исследуют как перспективный противомаларийный и антибактериальный агент, из-за чего он стал объектом многочисленных синтетических изысканий. Большинство полных синтезов изокриптолепина и аналогов включают в себя постадийную сборку двух гетероциклических колец.

В ходе работы мы разработали one-pot трехкомпонентный синтез в полифосфорной кислоте, которая, будучи водоотнимающим реагентом и проявляя кислотность по Льюису и Бренстеду, является хорошей средой для множества превращений.



Было показано, что нагревание фенолгидразинов с производными 2-аминоацетофенона приводит к образованию соответствующих гидразонов. При добавлении ПФК и последующем нагревании протекает реакция Фишера. Добавление к полученной реакционной смеси производного карбоновой кислоты приводит к образованию аналогов алкалоида изокриптолепина.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ REDOX-AКТИВНЫХ ДИИМИНОВЫХ ЛИГАНДОВ И АКТИВАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ БРУКХАРТОВСКОГО ТИПА

Н.С. Гуринович, С.К. Петровский, И.В. Салий

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», ул. К. Маркса, д.1, Иркутск, 664003, Россия, e-mail: tasha_gur@mail.ru

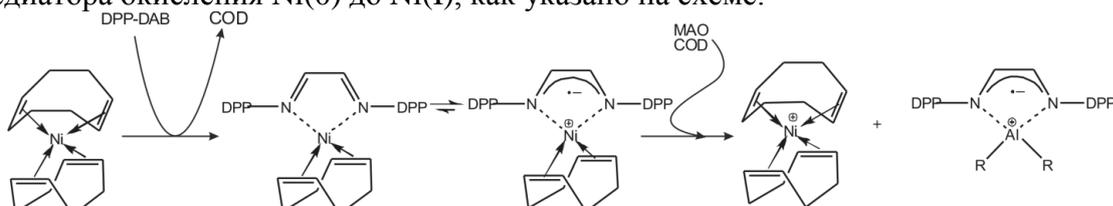
Каталитические системы полимеризации этилена на основе комплексов никеля и палладия с дииминовыми лигандами, активируемые алюминийорганическими соединениями – катализаторы Брукхарта – привлекают пристальное внимание исследователей ввиду своих уникальных особенностей: возможности проведения полимеризации в «мягких» условиях и получения широкого спектра различных полимерных продуктов путём варьирования дииминового лиганда и активатора.

Вопрос о роли, которую играют дииминовый лиганд и алюминийорганический активатор в процессах активации и функционирования брукхартовских каталитических систем, также рассматривается многими научными группами, однако по данному вопросу нет единого мнения.

Ранее нами было показано [1], что в процессе функционирования брукхартовских катализаторов в системе наблюдается образование соединений Ni(I) комплексов анион-радикала дииминового лиганда с алюминийорганическим катионом. Нами было предположено, что данные радикалы в системе образуются в результате перевосстановления Ni(II) до Ni(0) с последующим переносом электрона на лиганд [2].

Для доказательства данного факта нами были проведены эксперименты по исследованию функционирования систем, прекурсорами которых являются комплексы нульвалентного никеля Ni(COD)₂, Ni(COD)DPP-DAB (DPP-DAB – бис-2,6-диизопропилфенилдиазабутадиен) и Ni(COD)DPP-BIAN (DPP-BIAN – N,N'-(бис-2,6-диизопропилфенил)-бис-иминоаценафтен), активированные MAO и эфиром трифторида бора BF₃·Oet₂. При исследовании методом спектроскопии ЭПР было показано, что в системе Ni(COD)(DPP-DAB) + BF₃·Oet₂ регистрируются комплексы типа [DPP-DAB]⁻BF₂⁺, аналогичные зарегистрированным в [1] комплексам анион-радикалов с MAO. Однако в том случае, если каталитическая система формируется путём добавления DPP-DAB к уже активированному трифторидом бора комплексу Ni(COD)₂, сигнала анион-радикала не наблюдается. Также в обоих случаях в системе регистрируется образование комплексов Ni(I).

В случае активации системы с помощью MAO появление в системе Ni(I) наблюдается только после добавления дииминового лиганда. Это свидетельствует о его роли как медиатора окисления Ni(0) до Ni(I), как указано на схеме:



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-00512.

Литература

1. Petrovskii, S.K. *J. Mol. Struct.* **2015**, 1084, 302–307.
2. Гуринович, Н.С. *Кинетика и катализ.* **2016**, №57, 4, 529-534

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α -АЛКИНИЛКЕТОНОВ С β -АМИНОСПИРТАМИ

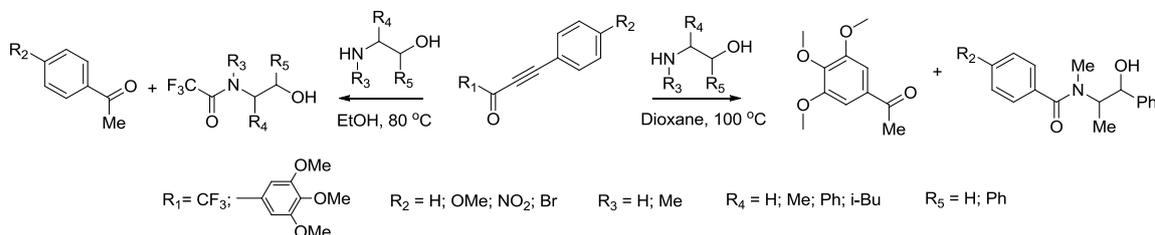
М.П. Давыдова^{а)}, В.Г. Ненайденко^{б)}, С.Ф. Василевский^{а)}

- а) *Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, д.3, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: m_davydova@mail.ru*
 б) *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, ул Ленинские горы, 1, стр. 3*

Высокая и уникальная реакционная способность соединений с тройной связью предопределяет их широкое применение в различных областях органического синтеза, медицинской химии, науки о материалах. Дополнительным синтетическим потенциалом обладают α -кетоацетилены. Благодаря высокой электрофильности ацетиленового остатка и его пространственной близости к карбонильной группе, эти соединения являются превосходными моделями для изучения факторов, контролирующих региоселективность реакций присоединения.

Фрагментация ацетиленовых кетонов под действием β -аминоспиртов является развитием открытой нами реакции расщепления тройной связи под действием этилендиамина [1]. Она представляет собой очень редкий пример разрыва $C\equiv C$ фрагмента в мягких условиях и имеет большой фундаментальный интерес.

В качестве субстратов были исследованы ацетиленовые кетоны, содержащие поляризованную реакционную тройную связь, которые вводили в реакцию с первичными и вторичными аминоспиртами.



В результате реакции фрагментации образуются замещённые ацетофеноны и амиды различного строения, в зависимости от природы заместителя при карбонильной группе. Обнаружено, что процесс протекает через образование интермедиатов – продуктов присоединения молекулы аминоспирта по тройной связи алкинилкетона.

Таким образом, исследована реакция лёгкого расщепления тройной связи в ацетиленовых кетонах под действием вторичных аминоспиртов.

Работа поддержана грантом РФФИ 16-03-00589.

Литература

1. S. Roy, M. P. Davydova, R. Pal, K. Gilmore, G. A. Tolstikov, S. F. Vasilevsky, I. V. Alabugin, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 7482–7490.

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 5-ГИДРОКСИ- Δ^1 -ПИРРОЛИНОВ С УЧАСТИЕМ ГИДРАЗИНОВ: НОВЫЙ ПУТЬ К ЗАМЕЩЕННЫМ 1,4-ДИГИДРОПИРИДАЗИНАМ

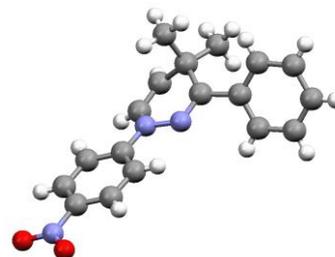
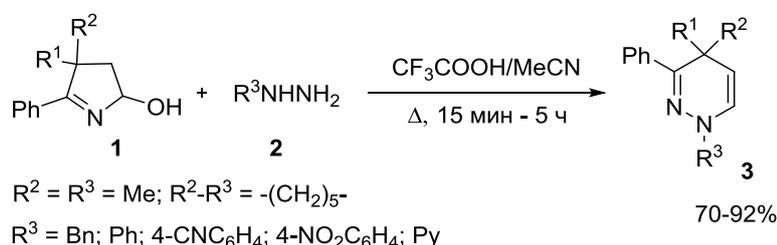
Е.Е. Золотарева, М.Ю. Дворко, Д.А. Шабалин, Б.А. Трофимов

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

1,4-Дигидропиридазины можно отнести к привилегированным структурам для дизайна новых лекарственных препаратов, поскольку, являясь *aza*-аналогами 1,4-дигидропиридина – важнейшей структурной единицы некоторых сердечно-сосудистых препаратов (нифедипин, амлодипин, нитрендипин и др.), некоторые их производные действительно зарекомендовали себя как гипотензивные и спазмолитические агенты [1-3]. Перспективные фармакологические свойства 1,4-дигидропиридазинов стимулировали развитие множества синтетических стратегий для создания библиотек 1,4-дигидропиридазинов [4], однако до сих пор остается потребность в новых удобных методах их получения.

В настоящей работе сообщается о неожиданной реакции 5-гидрокси- Δ^1 -пирролинов, ставших доступными в результате разработки общего метода их получения из втор-алкиларилкетоксимов и ацетилен в суперосновной системе KOH/H₂O/DMSO [5].

Обнаружено, что 5-гидрокси- Δ^1 -пирролины **1** под действием гидразинов **2** (10 мол. % CF₃COOH, кипящий MeCN) подвергаются рециклизации с образованием 1,4-дигидропиридазинов **3** (выход 70-92%).



Наблюдаемые закономерности реакции согласуются с природой заместителя в гидразинах: в случае бензилгидразина реакция завершается за 15 мин, время рециклизации под действием гидразинов с акцепторными заместителями ожидаемо увеличивается.

Структура полученных соединений установлена на основании данных РСА и подтверждается спектрами ИК, ЯМР (¹H, ¹³C) спектроскопии с использованием двумерных гомо- и гетероядерных методов COSY, NOESY, HMBC, HSQC.

Найденная реакция представляет собой удобный селективный метод синтеза замещенных 1,4-дигидропиридазинов – перспективных строительных блоков органического синтеза и дизайна лекарственных препаратов.

Литература

1. Frankowiak, G.; Meyer, H.; Bossert, F.; Heise, A.; Kazda, S.; Stoepel, K.; Towart, R.; Wehinger, E. Patent US 4,348,395, 1982.
2. Loev, B.; Jones, H.; Shroff, J. R. Patent US 4,435,395, 1984.
3. Vogel, A. Patent US 4,491,581, 1985.
4. Abdelmoniem, A. M.; Abdelhamid, I. A. *Curr. Org. Chem.* 2016, 20, 1512-1546.
5. Shabalin, D. A.; Dvorko, M. Yu.; Schmidt, E. Yu.; Protsuk, N. I.; Trofimov, B. A. *Tetrahedron Lett.* 2016, 57, 3156-3159.

ОЗОНОЛИЗ ИЗОХИНОЛИНА В СУЛЬФИРОВАННОМ КАТИОНИТЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА

Б.Я. Карлинский^{a)}, Г.Н. Альтшулер^{b)}

^{a)} Кемеровский государственный университет, ул. Красная, д.6, Кемерово, 650000,
Россия, e-mail: gardenus@yandex.ru

^{b)} Институт углехимии и химического материаловедения Федерального
исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, просп. Советский, д.18, Кемерово,
650000, Россия

Одним из перспективных направлений химической переработки угля является озонирование ароматических гетероциклов, содержащихся в каменноугольной смоле — метод, позволяющий получить множество индивидуальных соединений, имеющих широкое прикладное значение. Большой интерес представляет озонлиз ароматических гетероциклов в катионитах — полимерных нанореакторах [1], так как этот метод позволит увеличить селективность протекания реакции окисления вследствие фиксированной ориентации молекулы гетероцикла в катионите и добиться более мягких условий проведения озонлиза за счет снижения энтропии системы. Само понятие «нанореактор» означает реактор для осуществления химических реакций в ограниченном объеме, размер которого не превышает 100 нм хотя бы в одном измерении и ограничен физически размерами элементов упорядоченной структуры [2].

Целью данной работы является определение принципиальной возможности озонирования ароматического гетероциклического соединения (на примере изохинолина) в полимерном нанореакторе.

Через колонку с полимером, содержащим сорбированный изохинолин, пропускали озono-кислородную смесь с массовой концентрацией озона 9-10%. Озонлиз проводился при 0°C, атмосферном давлении и скорости подачи газовой смеси 1 л в час в течение 40 часов. Продукт озонлиза элюировался из полимера дистиллированной водой. После упаривания элюата в осадок выпадала цинхомероновая кислота, которая затем промывалась небольшим количеством метанола от непрореагировавшего изохинолина и анализировалась методами элементного анализа и твердотельной ЯМР-спектроскопии.

В данной работе на примере озонирования изохинолина впервые осуществлен нанореакторный озонлиз ароматического гетероциклического соединения. Полученные результаты создают возможность дальнейшего применения нанореакторов для глубокой химической переработки угля, разделения смесей веществ и синтеза важных промышленных продуктов, в частности получения прекурсоров медицинских препаратов на основе пиридинкарбоновых кислот.

Работа выполнена с применением оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН. Авторы выражают благодарность Ольге Сергеевне Ефимовой и Сергею Юрьевичу Лыршикову за участие в работе.

Литература

1. Al'tshuler G. N., Shkurenko G. Y., Gorlov A. A. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. **2015**, 3, 372-375.
2. Третьяков Ю. Д., Лукашин А. В., Елисеев А. А. *Успехи химии*. **2004**, 9, 974-998.

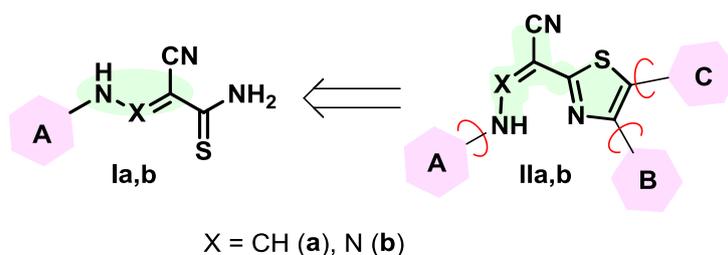
ИЗУЧЕНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ТИАЗОЛА

К.И. Луговик, Н.П. Бельская

Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н.Ельцина,
ул. Мира, д. 19, Екатеринбург, 620002, Россия, e-mail: k.i.lugovik@urfu.ru

Соединения, содержащие 1,3-тиазольный цикл широко применяются в медицинской химии и химии материалов [1,2]. Этот структурный фрагмент часто встречается в природных соединениях, обладающих биологическим действием (цистотиазол, тиамин), а также природных светоизлучающих пигментах (люциферины) [3].

Несомненным достоинством использования производных 1,3-тиазола является возможность синтеза различных производных с помощью простых и удобных методов из доступных и дешевых реагентов. Все это является привлекательными свойствами для синтеза люминофоров, т.к. обеспечивает получение новых соединений с различным по электронным эффектам заместителями и структурными фрагментами.



Наше исследование было направлено на синтез и изучение электронных характеристик, особенностей тонкой структуры, слабых взаимодействий и фотофизических свойств енаминотиазолов **Ia** в сравнении с близкими структурными аналогами гилразонотиазолами **Ib** используя экспериментальные и теоретические методы (DFT).

В результате мы обнаружили, что замена атома углерода на атом азота в линейном фрагменте, а также тип и положение заместителя в ароматическом кольце **A** приводит к значительным изменениям фотофизических свойств исследуемых тиазолов из-за изменения сопряженной системы, полярности и способности к образованию слабых внутримолекулярных взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00327 мол_а)

Литература

1. Chhabria M.T., Patel S., Modi P., Brahmikshatriya P.S. *Curr Top Med Chem.* **2016**, 26, 2841-2862.
2. Seitz O., Bergmann F., Heindl D. *Angew Chem Int Ed.* **1999**, 38, 2203-2206.
3. Gould S.J., Subramani S. *Anal. Biochem.* **1988**, 175, 5-13.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКОКСИСИЛОКСАНОВ

А.А. Майлян, С.В. Басенко

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

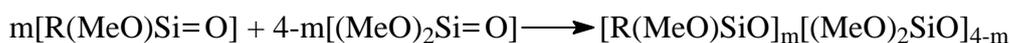
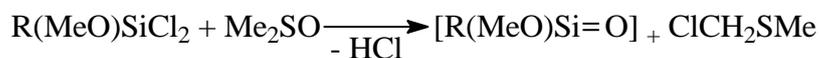
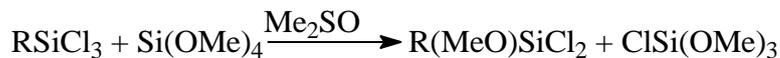
Алкоксисиланы используются в качестве материалов золь-гель процессов в неорганической и органической химии, модификаторов поверхностей, для защиты гидроксильных групп и в реакциях кросс сочетания.

Нами найдено, что основными продуктами реакций органилтрихлорсиланов $R\text{SiCl}_3$ ($R = \text{ClCH}_2, \text{Me}, \text{Vin}, \text{Ph}$) с ДМСО в среде тетра(алкокси)силанов $\text{Si}(\text{OR}')_4$ ($R' = \text{Me}, \text{Et}$) (мольное соотношение 1:1:1, 20 °С) являются линейные $R(\text{R}'\text{O})_2\text{Si}[\text{OsiR}(\text{R}'\text{O})]_n\text{OsiR}(\text{OR}')_2$, $n = 0 - 2$ и циклические силоксаны $[\text{R}(\text{R}'\text{O})\text{SiO}]_m[(\text{R}'\text{O})_2\text{SiO}]_{4-m}$, $m = 1 - 4$ с суммарным выходом до 65-70%.



$n = 0-2, m = 1-4$

Анализ образующихся на разных стадиях процесса продуктов реакций методами ЯМР и хромато-масс-спектрометрии позволил предложить схему протекающих процессов с промежуточным участием алкокси(хлор)- и органил(алкокси)хлорсиланов.



$m=1-4$

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНА ИЗ АЛКИНОНОВЫХ ПРЕКУРСОРОВ

А.А.Муравьев^{a)}, Ф.Б.Галиева^{b)}, О.Н.Катаева^{a,b)}, С.Е.Соловьева^{a,b)}, И.С.Антипин^{a,b)},
С.Э.Мэтьюс^{c)}

^{a)} Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань, 420088, Россия, e-mail: antonm@iopc.ru

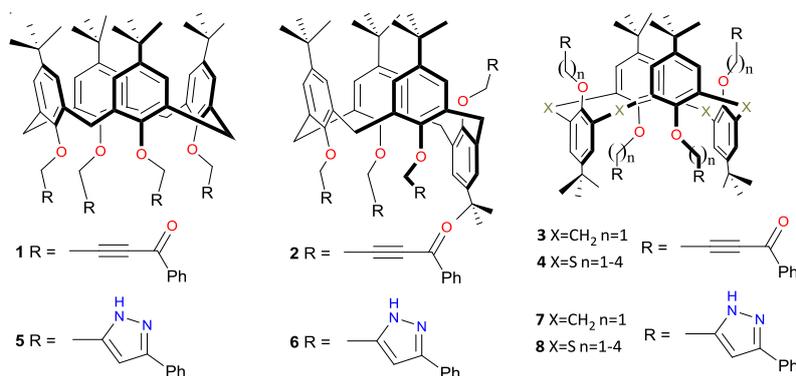
^{b)} Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, 420111, Россия.

^{c)} Факультет фармацевтики, университет Ист-Англии, Норвич, NR4 7TJ, Великобритания.

Дизайн наноразмерных политопных макрогетероциклов является важным этапом для использования их в качестве строительных блоков при управляемой самосборке как в растворе, так и в твердой фазе, создании комплексов «гость-хозяин», синтезе биологически активных соединений. Для реализации этой цели удобной макроциклической платформой являются (тия)каликсарены, функционализация которых позволяет формировать структуры различной топологии. Удобными прекурсорами для получения широкого круга гетероциклов (в том числе обладающих биологической активностью) в условиях нуклеофильного присоединения-отщепления являются кетоацетилены (алкиноны), однако в химии каликсаренов соединения этого класса до сих пор не известны.

В связи с этим целью данной работы являлся синтез стереоизомеров (тия)каликс[4]аренов **1–4**, содержащих на нижнем ободе алкиноновые фрагменты, и их реакция с бис-нуклеофилами (в частности, с гидразингидратом) и образованием пиразольных производных **5–8**.

Пространственная структура полученных соединений была охарактеризована с помощью 1D/2D ЯМР-спектроскопии в растворе и рентгеновской дифракции в твердой фазе, а состав подтвержден методом масс-спектрометрии высокого разрешения.



Показано также, что МТТ-анализ (тия)каликсаренов на линии клеток легких человека А375 не выявил их цитотоксичности в диапазоне концентраций 10^{-4} – 10^{-7} М.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №17-03-00389-а.

РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СЕЛЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДИГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА

М.В. Мусалов, В.А. Потапов, С.В. Амосова

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

В лаборатории халькогенорганических соединений Иркутского института химии имени А.Е. Фаворского СО РАН впервые введены в органический синтез новые электрофильные реагенты, дихлорид и дибромид селена, которые генерируют *in situ* из элементарного селена и галогенирующих агентов (SO_2Cl_2 , Br_2) и немедленно вовлекают в последующие реакции. Показано, что дихлорид и дибромид селена являются эффективными реагентами для синтеза ранее неизвестных иомочевинной ские соединений.

Систематически изучены реакции дихлорида и дибромид селена с алкенами и алкинами, и установлены основные закономерности протекания процессов и влияние условий реакций и соотношения реагентов на выход целевых продуктов и хемо-, регио- и стереоселективность.

На основе реакций дигалогенидов селена с ненасыщенными соединениями разработан комплекс эффективных, стерео- и региоселективных методов синтеза ранее неизвестных функциональных и гетероциклических иомочевинной ские соединений с высокими выходами.

Разработаны методы аннелирования дигидро-1,4-бензоксаселенина к бензольному кольцу взаимодействием дихлорида селена с аллилфениловым и пропаргилфениловым эфирами путем сочетания реакций присоединения и электрофильного ароматического замещения. На базе этих реакций созданы хемо- и региоселективные способы получения ранее неизвестных (*E*)-3-хлорметилен-2,3-дигидро-1,4-бензоксаселенина, 3-хлорметил-2,3-дигидро-1,4-бензоксаселенина, (*E,E*)-бис(3-феноксипропил)селенидов и бис(3-феноксипропил)селенида с выходами 82-98%.

На основе реакций дихлорида и дибромид селена с диаллиловым эфиром, диаллилсульфидом и диаллилселенидом разработаны эффективные региоселективные методы синтеза 3,5-бис(галогенметил)-1,4-оксаселенана, 3,5-бис(галогенметил)-1,4-тиаселенана и 3,5-бис(галогенметил)-1,4-диселенана с высокими выходами. При взаимодействии дигалогенидов селена с диаллилтеллуридом и дивинилтеллуридом в аналогичных условиях с количественными выходами образуются диаллилтеллурдигалогениды и дивинилтеллурдигалогениды.

Реакции дигалогенидов селена с алкинами, как правило, протекают как *анти*-присоединение и приводят к соответствующим дивинилселенидам (*E*)-строения с высокими выходами. Необычно протекает реакция дихлорида селена с триметилпропаргилсиланом, которая стереоселективно приводит к бис(2-хлор-3-триметилсилил-1-пропенил)селениду (*Z,E*)-строения.

Полученные новые функциональные и гетероциклические иомочевинной ские соединения являются перспективными полупродуктами для органического синтеза, реагентами для микроэлектроники и веществами с потенциальной биологической активностью.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕЛЕНА

А.И. Перфильева^{а)}, И.А. Граскова^{а)}, И.В. Клименков^{б)}, М.В. Лесничая^{в)}, Б.Г. Сухов^{в)},
Б.А. Трофимов^{в)}

^{а)} Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, ул. Лермонтова, д.132, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: alla.light@mail.ru

^{б)} Лимнологический институт СО РАН, ул. Улан-Баторская, д. 3, Иркутск, 664033, Россия

^{в)} Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия

Одним из перспективных направлений современной науки является направленный синтез нанокomпозитов с комплексом заданных физико-химических и биологических свойств. На сегодняшний день не существует доступных, эффективных и экологически безопасных способов борьбы с бактериальными фитопатогенами. Мероприятия по ограничению их распространения сводятся к обеззараживанию инвентаря, сертификации посадочной продукции и механическому удалению больных растений. Для решения этой проблемы нами были исследованы нанокomпозиты селена, представляющие собой наночастицы селена плотно упакованные в полисахарид природного происхождения – арабиногалактан или гуминовые кислоты.

Нанокomпозиты селена были синтезированы в Иркутском институте химии. Предшественниками нанокomпозитов являются природный полисахарид арабиногалактан Лиственницы Сибирской (*Larix sibirica*) или гуминовые кислоты, а также оксид селена (1,23% Se) или бис(2фенилэтил)диселенофосфинат натрия $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Pse}_2\text{Na}$, (3,4% Se). Микроскопическое исследование нанокomпозита осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Выявлено, что наночастицы имеют форму, близкую к сферической, размером от 60 нм, достаточно равномерно распределены в полисахаридной матрице. Исследование нанокomпозита с помощью аналитического растрового сканирующего электронного микроскопа на увеличении 18000 раз позволило выявить, что полимерные частицы нанокomпозита имеют объемную разветвленную форму с диаметром четко выраженных округлых образований от 0,222 до 0,433 мкм.

Биологический эффект нанокomпозитов селена изучали по отношению к бактерии *Clavibacter michiganensis subsp. Sepedonicus*, вызывающей заболевание кольцевая гниль картофеля. Нанокomпозит селена инкубировали с бактериальными клетками в течение суток, после чего производили микроскопические исследования бактериальных клеток. С применением сканирующего зондового электронного микроскопа было выявлено, что бактерии после инкубации теряли нативную форму, поверхность их клеток становилась неровной, на ней наблюдались прикрепленные наночастицы селена. Это свидетельствует о потере бактериальными клетками тургора и выхода содержимого клеток наружу в результате нарушения мембранного потенциала клетки, вызванного прикреплением наночастиц селена к ее поверхности. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было показано, что после инкубации бактерий с нанокomпозитом разрушалась клеточная стенка бактерий, наблюдался выход содержимого клетки наружу, что приводило к гибели патогенной бактерии.

Таким образом, выявлен бактерицидный эффект нанокomпозитов селена по отношению к фитопатогенной бактерии, что указывает на актуальность дальнейших исследований в настоящем направлении.

МОДЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ Ni(COD)₂

С.К. Петровский, В.В. Сараев, Н.С. Гуринович, И.В. Салий

Иркутский государственный университет, Российская Федерация, 664003, г. Иркутск,
ул. Карла Маркса, 1

e-mail: stas1234567892007@yandex.ru

Каталитические системы полимеризации олефинов на основе комплексов Ni(II) с дииминовыми лигандами, активируемых алюминийорганическими соединениями (катализаторы брукхартовского типа), являются перспективными постметаллоценовыми системами, позволяющими получать большой спектр полиолефинов в мягких условиях. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных природе активного центра этих систем, вопрос о роли соединений никеля в низких степенях окисления – прежде всего – обнаруженных в процессе формирования и функционирования катализатора соединений Ni(I) является актуальным.

Одним из способов изучения природы активных центров каталитических систем является формирование модельных систем с заранее ожидаемым составом. В настоящей работе мы использовали известный способ формирования каталитических систем превращения олефинов – окисление соединений Ni(0) с помощью кислот Льюиса. Известно, что в этом случае в системе формируются катионные комплексы Ni(I).

Нам удалось показать, что активные в процессе полимеризации этилена системы могут быть получены не только традиционным способом (Ni(II)+MAO), но и путем активации дииминовых комплексов Ni(0). Важно, что наличие алкильных групп у активатора при этом не является обязательным условием формирования каталитической системы – так, активными в полимеризации являются системы Ni(COD)₂/BF₃·Oet₂/DPP-DAB и Ni(COD)(DPP-DAB)/BF₃·Oet₂ (DPP-DAB = N,N'-бис-(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диазабутадиен).

Методом ЭПР показано, что добавление BF₃·Oet₂ к дииминовым комплексам Ni(0) приводит к формированию в системе соединений Ni(I) состава Ni(COD)(DPP-DAB)⁺BF₄⁻. Системы проявляют высокую активность в полимеризации этилена в течение короткого времени (несколько десятков секунд). Важно, что такие же каталитические свойства и спектральную картину мы наблюдали также в том случае, когда комплекс Ni(COD)(DPP-DAB)⁺BF₄⁻ получали в системе напрямую путем замещения COD на дииминовый лиганд в полученном *in situ* Ni(COD)₂⁺BF₄⁻.

Формирование аналогичных дииминовых комплексов Ni(I) в системе также происходит и при активации Ni(COD)(DPP-DAB) и Ni(COD)(DPP-BIAN) (DPP-BIAN = N,N'-бис-(2,6-диизопропилфенил)-бис-иминоаценафтен) с помощью MAO. Увеличение количества сокатализатора в таких системах приводит к переносу дииминового лиганда в анион-радикальной форме на алюминий; при этом снижается активность катализатора. Интересно, что MAO, являющийся сильным алкилирующим восстановителем, и не способный выступать окислителем по отношению к Ni(0), в присутствии дииминовых лигандов формально способствует окислению Ni(0) до Ni(I). Этот факт указывает на важную роль дииминовых редокс-активных лигандов в процессах, происходящих в каталитических системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00512.

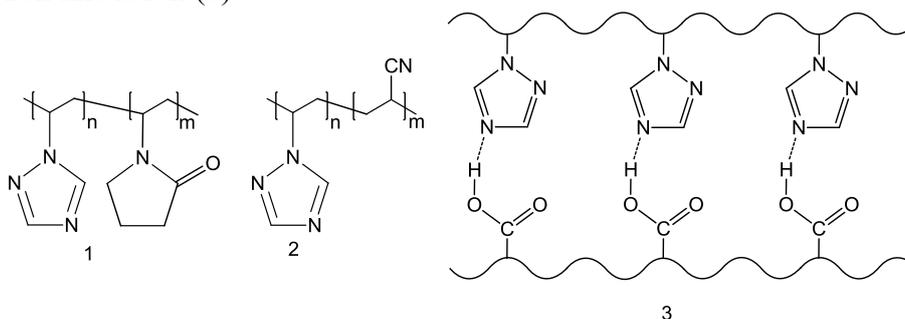
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

А.С. Поздняков, Н.П. Кузнецова, Т.Г. Ермакова, Г.Ф. Прозорова

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

Создание функциональных полимерных материалов с комплексом ценных свойств является перспективным и актуальным направлением химии высокомолекулярных соединений, что обусловлено возрастающей потребностью современного развития высоких технологий [1].

С целью использования в качестве основы полимерных материалов нами синтезированы и исследованы новые функциональные сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном (1) и 1-винил-1,2,4-триазола с акрилонитрилом различного состава, а также интерполимерные комплексы поли-1-винил-1,2,4-триазола с полиакриловой кислотой (3).



Полученные сополимеры и интерполимерные комплексы интенсивно исследуются в качестве основы для получения полимерных наноконкомпозитов с наночастицами различных металлов (Ag, Au, Cu и т.д.). Полимерные наноконкомпозиты характеризуются узким равномерным распределением наночастиц металла в полимерной матрице. Они проявляют антимикробную активность в отношении различных грамотрицательных и грамположительных бактерий; способны выступать в качестве эффективных катализаторов различных реакций; благодаря наличию разнородных функциональных групп могут взаимодействовать с лекарственными препаратами, расширяя области медицинского применения и т.д. [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-08295).

Литература

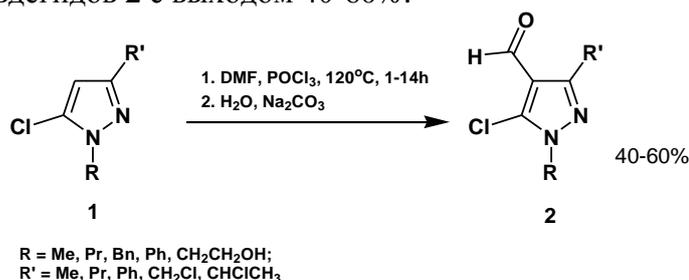
1. Поздняков А.С., Емельянов А.И., Ермакова Т.Г., Прозорова Г.Ф. *ВМС. Сер. Б.* **2014**, 56, 226-235.
2. Pozdneyakov A., Emel'yanov A., Kuznetsova N., Ermakova T., Fadeeva T., Sosedova L., Prozorova G. *International Journal of Nanomedicine.* **2016**, 11, 1295-1304.

ФОРМИЛИРОВАНИЕ ПО ВИЛЬСМЕЙЕРУ-ХААКУ 5-ХЛОРПИРАЗОЛОВ И 5-ХЛОР-3-АЛКЕНИЛПИРАЗОЛОВ

А.В. Попов, В.А. Кобелевская, Г.Г. Левковская

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

Разработка региоспецифичных, эффективных, одностадийных методов получения широкого ряда 1-алкил(арил)-3-алкил(арил)(алкенил)-5-хлор(бром)(фтор)пиразолов, из 2,2-дигалогененонов и гидразинов позволяет широко вводить их в практику органического синтеза. С целью развития фундаментального синтетического подхода к гетероатомным линейным и аннелированным производным пиразола на основе 5-хлорпиразол-4-карбальдегидов, нуклеофилов, бинуклеофилов и амидентных реагентов [1] в настоящей работе проведена модификация условий реакции формилирования по Вильсмейеру-Хааку доступных несимметричных 1,3-дизамещенных 5-хлорпиразолов **1**. Мониторингом реакции 1-метил-3-пропил-5-хлорпиразола с POCl_3 с ДМФА найдены условия при которых взаимодействии 1,3-дизамещенных 5-хлорпиразолов с формилирующим иминиевым комплексом в ДМФА осуществляется однонаправлено и приводит к образованию хроматографически чистых 1,3-несимметрично замещенных 5-хлор-4-пиразолкарбальдегидов **2** с выходом 40-60%.



Установлено, что при формилировании в оптимальных условиях 5-хлор-3-алкенилпиразолов электрофильное замещение в положение 4 пиразольного цикла не реализуется и 3-алкенил-5-хлор-1*H*-пиразол-4-карбальдегиды не образуются.

Взаимодействие 1-алкил(фенил)-5-хлор-3-алкенилпиразолов **3** с реагентом Вильсмейера-Хаака протекает однонаправлено и приводит к образованию неописанных ранее 3-(1-алкил-5-хлор-1*H*-пиразол-3-ил)-проп-2-еналей **4** за счет замещения β-атома водорода алкенильной группы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в 3-алкенил-5-хлорпиразолах эффективным нуклеофильным центром является β-атом углерода алкенильной группы.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00119). Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Литература

- Gouda, M.A., Abu-Hashem, A.A., Saad, H.H., Elattar, K.M. *Res Chem Intermed.* **2016**, 42, 2119–2162

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ХИМИЧЕСКИ ЗАКРЕПЛЕННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ СВЯЗЕЙ C–HAL

А.Г. Попов, С.А. Приходько, Н.Ю. Адонин

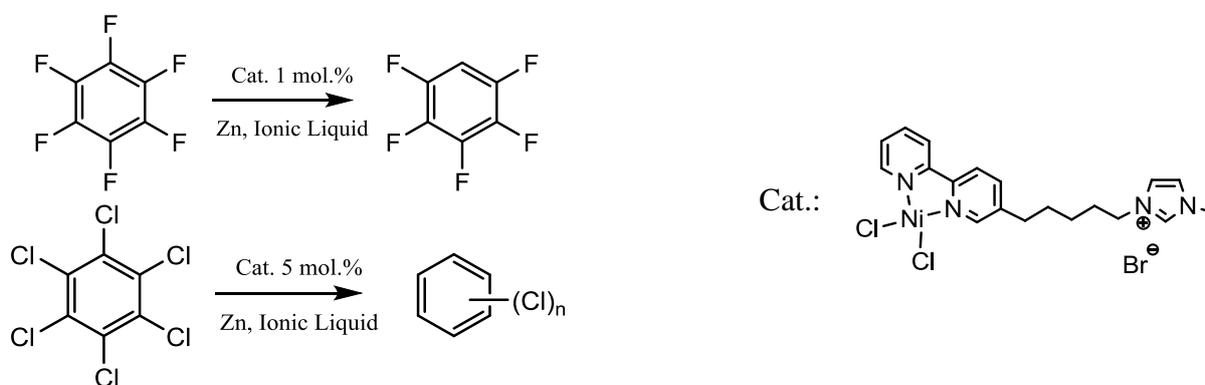
*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, д.5,
г. Новосибирск, 630090, Россия;*

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

e-mail: popov@catalysis.ru

Ионные жидкости ряда 1,3-диалкилимидазолия являются удобной альтернативой распространенным диполярным растворителям, применяемым в настоящее время для каталитической активации связей C–Hal. Использование ИЖ в качестве среды проведения реакции позволяет существенно увеличить эффективность металлокомплексной активации связей C–Hal, значительно упростить процедуру выделения продукта и дает возможность их многократного применения в качестве растворителя [1]. Однако проблема снижения каталитической активности данных систем в каждом последующем цикле вследствие вымывания комплекса из ИЖ остается нерешенной.

Данная работа посвящена разработке методов получения катализаторов на основе комплексов никеля с лигандами, химически закрепленными на ИЖ, и исследованию их каталитической активности в реакциях активации связей C–Hal.



В ходе исследований были синтезированы новые функционализированные ИЖ, несущие бипиридилный лиганд, и получены комплексы ФИЖ с никелем. Показана высокая каталитическая активность полученных комплексов в реакциях активации связей C–Hal в различных арилхлоридах и арилфторидах. Разработаны каталитические системы для селективного удаления одного или нескольких атомов фтора из ароматической системы. Показана возможность повторного использования данных каталитических систем без добавлений новых порций катализатора.

Литература

1. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99(8), 2071-2084.

РАЗРАБОТКА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ С ПОМОЩЬЮ ТЕХНОЛОГИИ ВИРТУАЛЬНОГО СКРИНИНГА

С.И. Феранчук, У.В. Потапова, С.И. Беликов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Лимнологический институт СО РАН, ул. Улан-Баторская, д.3, Иркутск, 664033, Россия, e-mail:
potapova@lin.irk.ru

Отличительной чертой последнего десятилетия стало внедрение современных технологий, радикально изменивших подходы к созданию лекарственных средств. К числу подобных подходов принадлежит технология виртуального скрининга (ТВС).

Эта мощная и результативная технология использует методы компьютерного моделирования белков и химических препаратов (лигандов) и позволяет снизить затраты на эксперименты при поиске лекарства. Основой технологии являются расчеты по молекулярному докингу, которые состоят в поиске пространственного взаимодействия между молекулой лиганда и определенной частью молекулы белка-мишени. Технология состоит в переборе большого количества разных лигандов и составлении списка лигандов, которые согласно проведенным расчетам наилучшим образом связываются с белком. Далее при разработке лекарственного средства следует экспериментальная проверка лигандов из составленного списка.

Важным предварительным этапом при применении ТВС является выбор белка-мишени и идентификация участков белка, подходящих для взаимодействия с лигандом.

В качестве модельного объекта в работе использован вирус клещевого энцефалита (КЭ), который является возбудителем одной из значимых природно-очаговых вирусных инфекций на Евразийском континенте. По итогам выполненного ранее полногеномного секвенирования штаммов вируса КЭ, обладающих различной вирулентностью [1], установлено, что ключевые замены в белке NS3 приводят к изменению конформации комплекса NS2B/NS3 [2], проявляющего активность протеазы. Ключевые замены найдены также в домене РНК-полимеразы белка NS5 [2].

В случае флавивирусного белка NS3, особенностью реализованного научного подхода, является использование конкурентного связывания лиганда с протеазой NS3. Замещение лигандом кофактора NS2B, необходимого для каталитической активности вирусной протеазы, открывает возможность эффективного ингибирования вируса.

В случае флавивирусного белка NS5, особенность научного подхода заключается в блокировании междоменных переключений внутри белка и ограничении подвижности структурных элементов (консервативные мотивы А и В), ответственных за каталитическую активность полимеразы флавивирусов. В ходе предварительных исследований выяснилось, что область связывания лиганда в этом белке, обладает высокой чувствительностью и видоспецифичностью среди рассмотренного класса РНК-зависимых РНК полимераз известных флавивирусов.

Блокирование двух важнейших стадий жизненного цикла вируса – процессинга белков, осуществляемого протеазой NS3, и репликации РНК, реализуемой полимеразой NS5, открывает перспективы для успешной терапии флавивирусных инфекций. Таким образом, уязвимые сайты двух вирусных белков NS3 и NS5 могут рассматриваться как мишени для лигандов – потенциальных лекарственных препаратов.

В результате применения ТВС лигандов базы лекарственных соединений drugbank, был получен список кандидатов противовирусных средств для лечения инфекции, вызванной вирусом Zika [3], который является типичным представителем флавивирусов.

Литература

1. Belikov, S.I, Kondratov, I.G, Potapova, U.V, Leonova, G.N. *PloS One*. **2014**, 9(4), P. E94946.
2. Potapova, U.V; Feranchuk, S.I; Potapov, V.V; Kulakova, N.V; Kondratov, I.G; Leonova, G.N; Belikov, S.I *JBSD*.**2012**, 30-6, 638-651.
3. Feranchuk, S.I; Potapova, U.V, Belikov, S.I *bioRxiv*. **2016**, 060798; doi: <http://dx.doi.org/10.1101/060798>

МОДИФИКАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

И.В. Салий, Н.С. Гуринович, С.К. Петровский

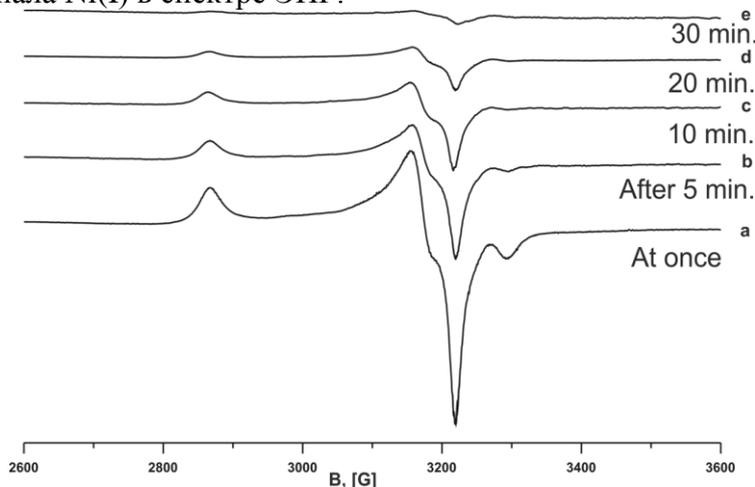
Иркутский государственный университет, Российская Федерация,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
e-mail: diethyl@yandex.ru

Каталитические системы на основе никеля с объемными дииминовыми лигандами проявляют феноменальную активность в процессах полимеризации олефинов. Однако, дороговизна сокатализаторов, используемых в большом объеме для активации данных систем, стимулирует поиск новых путей их активации.

Принимая во внимание тот факт, что фосфиновые комплексы никеля активированные безалкильной кислотой Льюиса $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ являются известными катализаторами олигомеризации, можно предположить проявление полимеризационной активности дииминовой системы активированной той же кислотой.

Для проверки данного предположения были исследованы две дииминовые системы $\text{Ni}(0)$ с одинаковым лигандом, но разным способом активации. На основании ряда опытов с применением динамической ЭПР-спектроскопии, анализа поглощения этилена и оценки продуктов реакции с помощью ГХМС были сделаны следующие выводы.

1. Добавление лиганда DPP-DAB к системе $\text{Ni}(\text{COD})_2/3\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ приводит к очень высокой активности системы в начальный момент реакции, затем активность быстро падает практически до нуля.
2. При взаимодействии $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ с комплексом $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})$ система проявляет аналогичную активность и так же быстро дезактивируется.
3. Быстрое падение активности системы сопровождается уменьшением интенсивности сигнала $\text{Ni}(I)$ в спектре ЭПР.



4. Спектр ЭПР, зарегистрированный в системе $\text{Ni}(\text{COD})(\text{DPP-DAB})/3\text{BF}_3\text{-OEt}_2$, идентичен спектру комплекса, синтезированного по реакции замещения циклооктадиена в полученном *in situ* $\text{Ni}(\text{COD})_2^+$ на DPP-DAB.

5. В продуктах реакции не обнаружено олигомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ИГУ № 091-15-216 и № 091-15-231; гранта РФФИ № 16-33-00512

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР ^{13}C ГАЛОГЕНМЕТАНОВ С УЧЕТОМ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭФФЕКТОВ В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Д.О. Самульцев, Ю.Ю. Русаков

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

Расчет химических сдвигов ЯМР ^{13}C , как на уровне теории функционала электронной плотности, так и при использовании коррелированных неэмпирических методов расчета, основанных на формализме волновой функции, давно уже вошел в практику структурных исследований органических и биологических молекул. Интересный и сложный случай представляет собой расчет химических сдвигов ЯМР ^{13}C органических молекул, содержащих так называемые «тяжелые» атомы начиная с четвертого периода и выше, особенно, если они непосредственно связаны с атомами углерода. В этом случае следует ожидать проявления сильных «вторичных» релятивистских эффектов «тяжелого» окружения на константы магнитного экранирования и, соответственно, химические сдвиги «легких» атомов – так называемый эффект HALA (Heavy Atom on Light Atom Effect).

В данной работе для представительного ряда 70 галогенметанов проведен расчет химических сдвигов ЯМР ^{13}C при использовании трех нерелятивистских методов: приближения случайной фазы (RPA), теории функционала электронной плотности при использовании гибридного функционала OPW91 и неэмпирического метода MP2. С другой стороны, были использованы чисто релятивистские четырехкомпонентные методы 4RPA и 4OPW91 и две гибридные схемы: MP2+4RPA и MP2+4OPW91, в которых нерелятивистская составляющая рассчитывалась в рамках теории возмущения второго порядка MP2, а релятивистская составляющая – в рамках четырехкомпонентных релятивистских методов 4RPA и 4OPW91. Средние абсолютные ошибки этих методов составили, соответственно, 59.2 м.д. (RPA), 83.8 м.д. (OPW91), 69.3 м.д. (MP2), 19.4 м.д. (4RPA), 12.9 м.д. (4OPW91), 16.1 м.д. (MP2+4RPA) и 13.5 м.д. (MP2+4OPW91). Как видно из этих данных, пренебрежение релятивистскими эффектами при использовании нерелятивистских однокомпонентных методов RPA, OPW91 и MP2 приводит к недопустимо большим ошибкам, достигающим 50-80 м.д. С другой стороны, использование релятивистских четырехкомпонентных методов 4RPA и 4OPW91 снижает среднюю абсолютную ошибку расчета до 13-19 м.д. Наибольшую точность расчета в сравнении с экспериментом дает метод 4OPW91, приводящий к ошибке всего 12.9 м.д. Наконец, две гибридные расчетные схемы MP2+4RPA и MP2+4OPW91 дают ошибки около 15 м.д., что указывает на их высокую эффективность при расчете химических сдвигов ЯМР ^{13}C галогенорганических соединений.

Расчет химических сдвигов ЯМР ^{13}C галогенорганических соединений, содержащих хотя бы один атом Вг или I или два и более атома Cl, необходимо проводить на релятивистском уровне при использовании релятивистских базисов Дайла не ниже трехкратного уровня расщепления с обязательным учетом релятивистских эффектов. Оптимизация геометрических параметров на релятивистском уровне также значительно повышает точность расчета для молекул с двумя и более атомами йода. Учет сольватационных эффектов не имеет принципиального значения, приводя к незначительному уменьшению средней абсолютной ошибки расчета химических сдвигов ЯМР ^{13}C на 1-2 м.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант РФФ № 14-13-00215, науч. рук. – проф. Л.Б. Кривдин).

ДИЗАЙН УГЛЕРОДНЫХ ГЕМО- И ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Л.Г. Пьянова^{а,б)}, А.В. Седанова^{а)}, В.А. Лихолобов^{а,б,в)}, А.В. Лавренов^{а)}

^{а)} Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040, Россия, e-mail: medugli@ihcr.ru;

^{б)} Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск,
644050, Россия

^{в)} Омский научный центр Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 15, Омск,
644024, Россия

На основе наноглобулярного углерода в Федеральном государственном бюджетном учреждении наук Институте проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН) на основе матричного синтеза разработаны пористые углерод-углеродные материалы различного назначения. Особый интерес представляют углеродные сорбенты для медицины и ветеринарии.

Новое направление синтеза углеродных сорбентов позволило создать материалы, соответствующие требованиям медицины. Углеродные сорбенты (гемосорбент углеродный в физиологическом растворе стерильный ВНИИТУ-1, энтеросорбент углеродный ВНИИТУ-2, энтеросорбент углеродный Зоокарб), разработанные в институте, нашли широкое применение в медицинской и ветеринарной практике.

В настоящее время в лаборатории синтеза функциональных углеродных материалов основное внимание уделяется созданию модифицированных углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначения. Разработан комплекс методов химической функционализации поверхности углеродных сорбентов с прочным закреплением азот-кислородсодержащих групп с целью придания им избирательного характера сорбции токсических веществ различной природы, которые накапливаются в организме при определенных заболеваниях. Разработанные способы модифицирования используются впервые применительно к углеродным гемо- и энтеросорбентам. При проведении химического модифицирования углеродной поверхности возможно регулирование физико-химические свойства материалов, в том числе, изменение их адсорбционных свойств. Использование комплекса физико-химических методов позволяет изучить процесс модифицирования углеродных сорбентов, определить его оптимальные параметры и оценить влияние модифицирования на их свойства.

Выбранные направления модифицирования углеродной поверхности позволяют получить широкий спектр эффективных специфических углеродных материалов медицинского и ветеринарного назначения нового поколения.

В докладе будут подробно представлены направления синтеза модифицированных сорбентов, схемы и способы химического модифицирования углеродных сорбентов, результаты исследований их физико-химические свойства и возможность их применения

ФАКТОРЫ ТОЧНОСТИ РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР ^{15}N АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СОЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В.А. Семенов, Д.О. Самульцев

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

В продолжение наших предыдущих исследований, посвященных установлению стереоэлектронного строения азотсодержащих органических соединений и их сольватных комплексов на основе расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N , в данной работе изучен ряд наиболее представительных (с точки зрения электронного строения) амидов. С целью развития и дополнения имеющихся экспериментальных данных была проведена серия квантово-химических расчетов химических сдвигов ЯМР ^{15}N широкого ряда амидов в рамках теории функционала электронной плотности DFT (Density Functional Theory) методом градиентно-инвариантных атомных орбиталей GIAO (Gauge Including Atomic Orbitals), ранее успешно зарекомендовавшем себя при исследовании других классов азотсодержащих органических соединений.

В ходе выполнения данного исследования был протестирован ряд функционалов DFT (B3LYP, B3PW91 и KT3) с базисными наборами Попла 6-311++G(2d,2p), Даннинга aug-cc-pVTZ, а также с ЯМР-ориентированным базисным набором Йенсена pcS-3 с оптимизацией геометрических параметров на уровне MP2/6-311++G(d,p). Посредством сочетания каждого из перечисленных функционалов и базисов была определена наилучшая расчетная схема, а именно GIAO-DFT-KT3/pcS-3, характеризующаяся средней абсолютной ошибкой 9 м.д. для газовой фазы.

Дальнейшее улучшение точности расчета было проведено путем учета влияния растворителя в рамках модели поляризуемого континуума Томаси PCM (Polarization Continuum Model), а также с помощью модели супермолекулы посредством включения молекул растворителя в расчетное пространство исследуемых соединений в явном виде. Расчет химических сдвигов ЯМР ^{15}N с учетом растворителя в рамках модели PCM повысил точность расчета до средней абсолютной ошибки 6.2 м.д., а расчет в приближении супермолекулы снизил ошибку до рекордно низкого значения 5.8 м.д. Незначительное увеличение точности расчета при учете влияния растворителя в явном виде связано с тем, что эффекты специфической сольватации для этого класса соединений составляют около 8-10 м.д., что сравнимо с общей ошибкой метода.

Для уменьшения расчетного времени для исследуемых амидов был опробован так называемый подход локально плотных базисных наборов LDBS (Locally Dense Basis Sets) и установлено, что при использовании данной расчетной схемы в методе KT3/pcS-3//pc-2 точность расчета снижается всего на 3.2 м.д. при уменьшении времени расчета в 8-10 раз, то есть практически на порядок.

Таким образом, для расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N в амидах мы рекомендуем сочетание функционала Кила-Тозера KT3 и базисного набора Йенсена pcS-3 с учетом эффекта растворителя в рамках модели поляризуемого континуума PCM, а в случае объектов с большой молекулярной массой – расчетную схему GIAO-DFT-KT3/pcS-3//pc-2 в приближении подхода локально плотных базисных наборов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ № 16-33-00152).

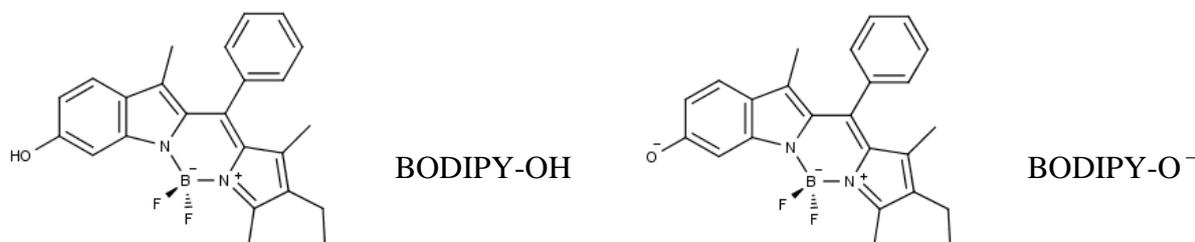
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛЬВАТОХРОМНЫХ СДВИГОВ В СПЕКТРАХ ФОТОПОГЛОЩЕНИЯ BODIPY НА ОСНОВЕ 6-ГИДРОКСИИНДОЛА

А.Д. Скитневская^{а)}, А.Б. Трофимов^{а),б)}

^{а)} ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», ул. Карла Маркса, д. 1,
Иркутск, 664003, Россия, e-mail: a.skitnevskaya@isu.ru

^{б)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия

В природных флуорофорах равновесие фенол–фенолят-ион часто играет ключевую роль при изменении цвета фотолюминесценции в живых системах. Аналогичным образом происходит смещение пиков поглощения и фотолюминесценции в BODIPY на основе 6-гидроксииндола (далее BODIPY-OH) при переходе в анионную форму (BODIPY-O⁻). Для электронного перехода ВЗМО-НВМО в этих системах оно составляет порядка 100 нм [1], что делает их интересными объектами для теоретического исследования.



Рассчитанная нами в приближении ADC(2)/сс-pVDZ энергия возбуждения ВЗМО-НВМО BODIPY-OH составляет 2.34 эВ для газовой фазы и 2.45 и 2.07 эВ для сольватированной молекулы (на уровне континуальных моделей SS(V)PE и COSMO, соответственно). Это хорошо согласуется с экспериментальным значением 2.27 эВ, полученным для водного раствора [2].

Для BODIPY-O⁻ энергия перехода ВЗМО-НВМО, рассчитанная в газовой фазе, составляет 1.89 эВ, а с учетом сольватации в рамках SS(V)PE – 2.07 эВ.

Корректность расчета энергий электронных переходов для BODIPY-OH и BODIPY-O⁻ в растворах может существенно зависеть от учета специфических взаимодействий с окружением. В этой связи нами был проведен поиск наиболее предпочтительной ориентации одной, двух и трех молекул воды по отношению к BODIPY-OH. При этом использовался метод Coalescence Kick [3] с последующей оптимизацией геометрии и расчетом энергий полученных комплексов на уровне MP2/6-311++G**/B3LYP/6-31+G*. Наибольшая энергия связывания компонентов в системе BODIPY-OH·*n*H₂O, *n* = 1, 2, 3 получена для *n* = 2. Наиболее выгодной является конфигурация, в которой молекулы воды образуют цепочку водородных связей между гидроксильной группой и атомом фтора молекулы BODIPY-OH.

Литература

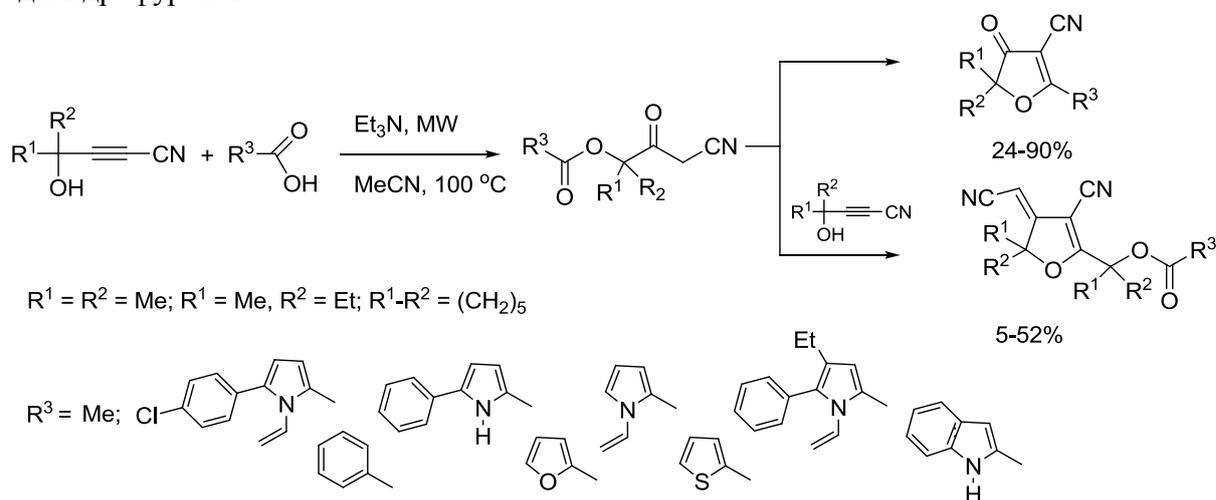
1. K. Umezawa, D. Citterio, K. Suzuki *Anal. Sci.* **2014**, 30, 327;
2. C. Zhao, P. Feng, J. Cao, Y. Zhang, X. Wang, Y. Yang, Y. Zhang, J. Zhang *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 267;
3. Averkiev B. *PhD dissertation* **2009**, <http://digitalcommons.usu.edu/etd/408/>.

ОРГАНО-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ КОНКУРИРУЮЩАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ЦИАНОПРОПАРГИЛОВЫХ СПИРТОВ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ СОДЕЙСТВИИ: 4-ЦИАНО- 3(2H)-ФУРАНОНЫ ПРОТИВ 4-ЦИАНО-(Z)-3-ЦИАНОМЕТИЛЕН-2,3- ДИГИДРОФУРАНОВ

А.В. Степанов, О.Г. Волостных, О.А. Шемякина, А.Г. Малькина, Б.А. Трофимов

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

Разработана однореакторная тандемная сборка функционализированных 3(2H)-фуранонов и 2,3-дигидрофуранов из третичных цианопропаргиловых спиртов и карбоновых кислот. Реакция протекает в присутствии Et₃N при микроволновом содействии (5-100 мол% Et₃N, MeCN, 100 °C) по двум конкурирующим направлениям, приводя к 4-циано-3(2H)-фуранонам (аддукты 1:1) и 4-циано-[(Z)-3-цианометилен]-2,3-дигидрофуранам (аддукты 2:1). Соотношение продуктов зависит от условий реакции (соотношения исходных реагентов, количества катализатора) и структуры реагентов. Образованию аддуктов 2:1 способствует избыток цианопропаргилового спирта, низкая концентрация катализатора и объемные заместители в карбоновых кислотах. Обе конкурирующие реакции протекают через одни и те же промежуточные продукты, кетоэфиры, которые подвергаются либо внутримолекулярной циклизации до 4-циано-3(2H)-фуранонов, или межмолекулярной 2:1 сборке при добавлении второй молекулы третичного цианопропаргилового спирта с образованием 4-циано-[(Z)-3-цианометилен]-2,3-дигидрофуранов.



Полученные 4-циано-3(2H)-фураноновые и 2,3-дигидрофурановые ансамбли, в силу их уникального фармакофорного обрамления, являются перспективными объектами для разработки на их основе лекарственных препаратов.

Литература

1. Mal'kina, A.G.; Stepanov, A.V.; Sobenina, L.N.; Shemyakina, O.A.; Ushakov, I.A.; Smirnov, V.I.; Trofimov, B.A. *Synthesis* **2016**, 1880-1891.

РЕОРГАНИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ АРАБИНОГАЛАКТАНАХ

Н.И. Тихонов^{а)}, С.С. Хуцишвили^{а)}, Т.И. Вакульская, Г.П. Александрова, Б.Г. Сухов

2. *Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: mr.kolyapo@mail.ru*

Магнитные свойства наночастиц часто определяют их широкую применимость в различных областях медицины, металлургии и техники. Целью настоящей работы являлось установление взаимосвязи между магнитными характеристиками наночастиц магнетита, полученными методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), и их реорганизацией в процессе термодеструкции. Исследование термической стабильности и термодеградациии композитов на основе природного полисахарида и оксидов железа было выполнено методами ЭПР и синхронного термического анализа. Природный полисахарид арабиногалактан обеспечивает равномерную дисперсию частиц в полимерной матрице, что существенно влияет на характер температурных превращений наночастиц.

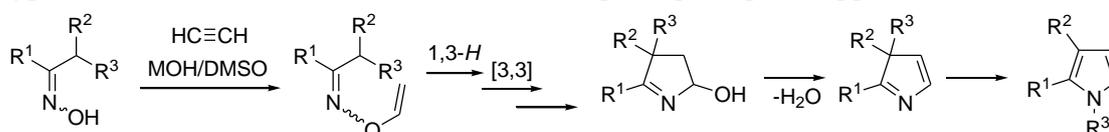
Показано, что наночастицы магнетита Fe_3O_4 , будучи покрытыми оболочкой природного высокомолекулярного полимера, образуют агрегативно устойчивые магнитные наноматериалы. Характер спектров ЭПР исследованных нанокompозитов, представляющих собой асимметричные широкие линии поглощения, свидетельствует об изменениях размеров образующихся наночастиц с варьированием содержания железа в нанокompозите от 1.0 до 12.5%. Даже незначительное варьирование способа получения композитов приводит к возникновению разнородных наночастиц по химическому составу, изменению их магнитных характеристик. Исследование динамики деструкции нанокompозитов было выполнено в процессе линейного подъема температуры методами ДСК и ТГ до $1000^\circ C$, а также непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР до $400^\circ C$. Установлено, что присутствие частиц магнетита в составе нанокompозита приводит к изменению теплопроводности образца, вследствие чего снижается термическая устойчивость ферроарабиногалактана до $200^\circ C$, полная деструкция образца заканчивается уже около $450^\circ C$ в атмосфере воздуха. Экзотермический эффект в интервале $220-290^\circ C$ обусловлен деструкцией полимера, а накладывающийся на него интенсивный эффект в интервале температур $280-390^\circ C$ и эффект в интервале $600-700^\circ C$ обусловлены изменением кристаллической решетки и окислением магнетита.

РЕАКЦИЯ ТРОФИМОВА. НОВЫЕ АСПЕКТЫ

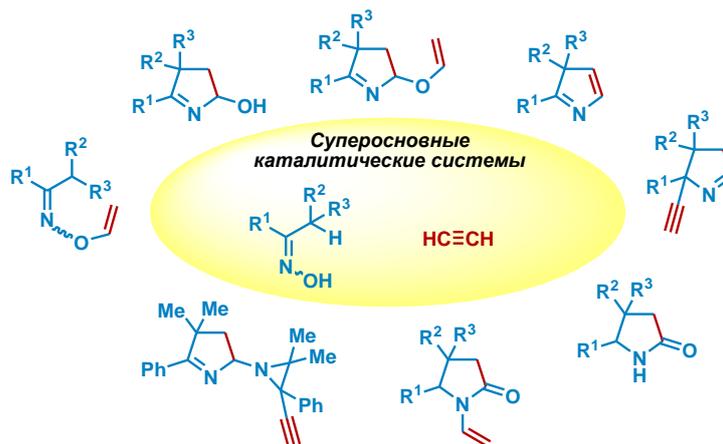
Д.А. Шабалин, М.Ю. Дворко, Е.Ю. Шмидт

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1,
г. Иркутск, 664033, Россия, e-mail: shabalin.chemistry@gmail.com

Одним из немногих простых и универсальных способов получения замещенных пирролов является реакция кетоксимов с ацетиленом в суперосновных средах, открытая в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и известная в мировой литературе как реакция Трофимова [1]. В результате многолетних систематических исследований этой реакции не только синтезированы около 1000 новых пиррольных структур, но и однозначно доказан тандемный характер сборки пирролов [1].



В докладе обсуждаются результаты и перспективы исследований реакции кетоксимов, содержащих только одну С-Н связь в α -положении к оксимной функции, с ацетиленом в присутствии супероснований.



Регулируемая основность и самонастраиваемость суперосновных каталитических систем позволяет селективно синтезировать ключевые интермедиаты пиррольного синтеза – *O*-винилкетоксимы [2], 5-гидрокси-1-пирролины [2,3] и 3*H*-пирролы [4]. Двойственная природа ацетилена (его способность в присутствии оснований выступать попеременно в роли нуклеофила и электрофила) в некоторых случаях способствует образованию непредсказуемых продуктов, демонстрирующих всю многогранность этой реакции и ее широкие возможности для тонкого органического синтеза.

Литература

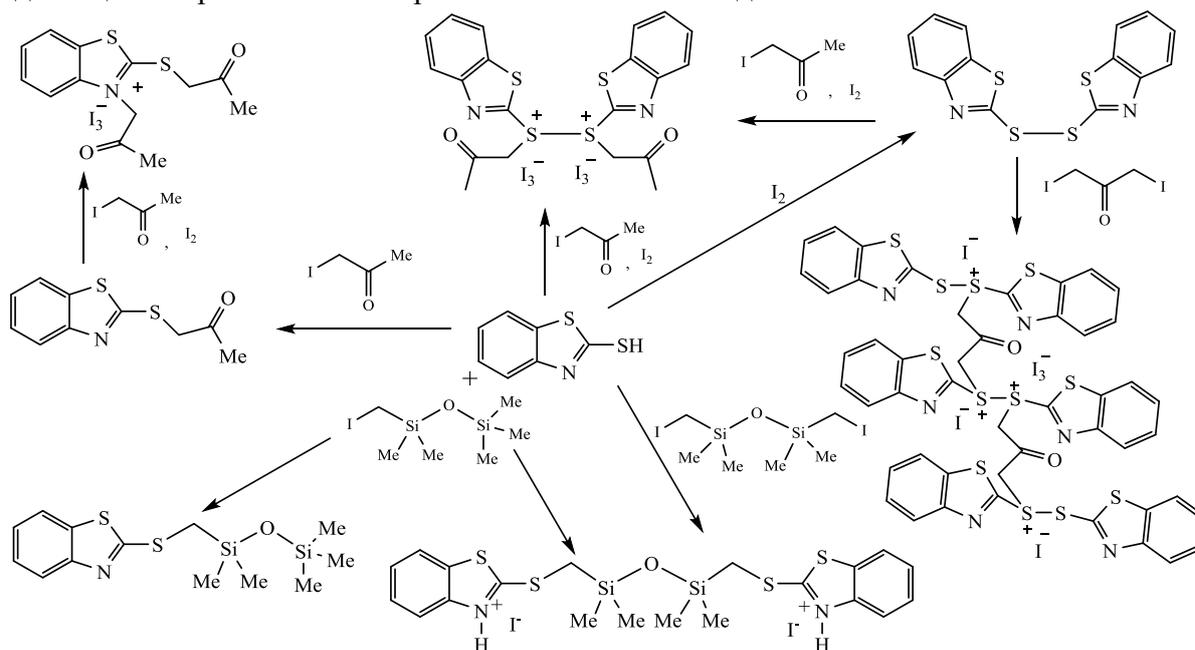
1. Трофимов, Б. А.; Михалева, А. И.; Шмидт, Е. Ю.; Собенина, Л. Н. *Химия пиррола. Новые страницы*. – Новосибирск: Наука, 2012. – 383 с.
2. Shabalin, D. A.; Dvorko, M. Yu.; Schmidt, E. Yu.; Ushakov, I. A.; Trofimov, B. A. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 6661-6667.
3. Shabalin, D. A.; Dvorko, M. Yu.; Schmidt, E. Yu.; Protsuk, N. I.; Trofimov, B. A. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3156-3159.
4. Shabalin, D. A.; Dvorko, M. Yu.; Schmidt, E. Yu.; Ushakov, I. A.; Protsuk, N. I.; Kobychiev, V. B.; Soshnikov, D. Yu.; Trofimov, A. B.; Vitkovskaya, N. M.; Mikhaleva, A. I.; Trofimov, B. A. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 3273-3281.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА В РЕАКЦИЯХ С (ИОДМЕТИЛ)ПРОИЗВОДНЫМИ КЕТОНОВ И СИЛОКСАНОВ

Н.О. Ярош, Л.В. Жилицкая, Л.Г. Шагун, И.А. Дорофеев

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

2-Меркаптобензотиазол (каптакс) и его производные проявляют широкий спектр биологической активности, а также достаточный диапазон промышленного использования, поэтому исследования в этой области могут раскрыть неожиданные свойства и применение соединений этого типа. В этой связи представляет интерес получение ранее неизвестных органических и элементоорганических соединений каптакса. Для их синтеза нами впервые изучены реакции 2-меркаптобензотиазола и его производных с иодметилпроизводными кетонов и силоксанов, как в отсутствие, так и в присутствии оснований. При этом установлено, что реакции 2-меркаптобензотиазола с α -иодкетонами как в присутствии, так и в отсутствие элементарного иода протекают как домино-процесс, включающий окисление меркаптогруппы, алкилирование атомов серы дисульфидного мостика, частичное восстановление иодметильной группы α -иодкетона выделившимся *in situ* иодоводородом, формирование трииодид-аниона жидкой соли. S,N-Производные каптакса образуются в две препаративные стадии из S-производных. Алкилирование производных каптакса 1,3-дииодкетонами осуществляется межмолекулярно по атомам серы с участием двух иодметильных групп и приводит к получению полиионенов. Алкилирование 2-меркаптобензотиазола моно- и бис(иодметил)дисилоксанами осуществляется селективно по меркаптогруппе и приводит к образованию первых силоксановых производных каптакса. Отмечено, что в отсутствие основных сред реакция 2-меркаптобензотиазола с 1-(иодметил)-дисилоксаном сопровождается расщеплением Si-O связи в аддукте S-алкилирования с последующей конденсацией образовавшихся при этом силанолов и иодсиланов.



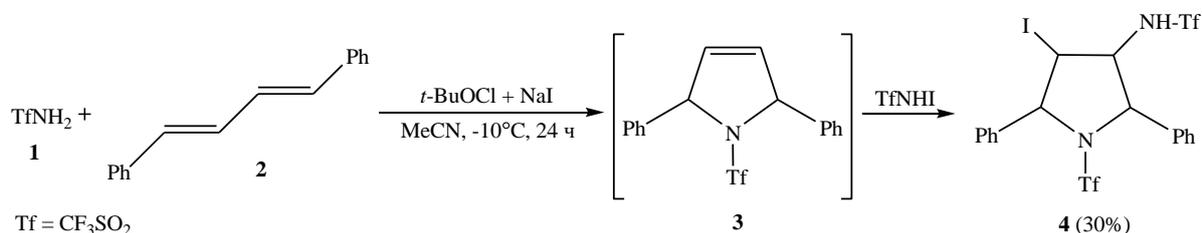
**ТЕЗИСЫ
СТЕНДОВЫХ
ДОКЛАДОВ**

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ СУЛЬФОАМИДОВ И КАРБОКСАМИДОВ К ЗАМЕЩЁННЫМ 1,3-БУТАДИЕНАМ

В.В. Астахова, М.Ю. Москалик, И.В. Стерхова

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

Трифторметансульфонамид (трифламид) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ **1** взаимодействует с 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном **2** в окислительной системе ($t\text{-BuOCl} + \text{NaI}$) в два этапа: 1,4-циклоприсоединение и последующее иодтрифламидирование промежуточного 2,5-дифенил-1-[(трифторметил)сульфонил]-3-пирролина **3**, ведущее к образованию N -{4-иод-2,5-дифенил-1-[(трифторметил)сульфонил]пирролидин-3-ил} трифламида **4**.



В противоположность этому, в реакции с 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиеном **5** в тех же окислительных условиях, происходит только окисление субстрата. Реакция протекает с несколькими фенильными миграциями, ведущими к образованию лактона – 3,4,5,5-тетрафенилдигидрофуран-2(3*H*)-она **6**. Строение продукта **6** доказано методом РСА (рис. 1).

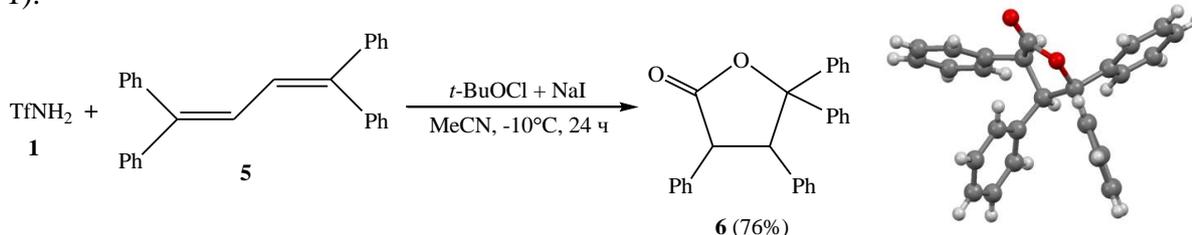
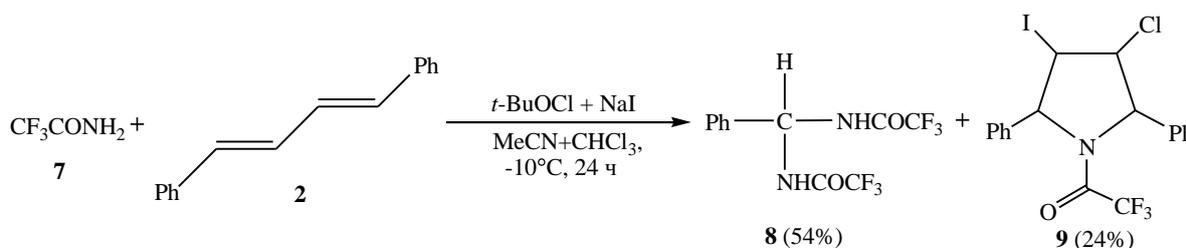


Рис. 1. РСА продукта **6**

Карбоксильный аналог трифламида **1**, трифторацетамид **7**, в реакции с 1,4-дифенил-1,3-бутадиеном **2** даёт два продукта реакции: N,N' -(фенилметандиил)бис(2,2,2-трифторацетамид) **8** и 3-хлор-4-иод-2,5-дифенил-1-(трифторацетил)пирролидин **9**. А вот с 1,1,4,4-тетрафенил-1,3-бутадиеном **5** трифторацетамид **7** не реагирует.



Возможный путь образования продукта **8** в данной реакции ещё предстоит установить.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00313).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА НА ОСНОВЕ 2-(2-ИОДФЕНИЛ) -1Н-БЕНЗ[d]ИМИДОЗОЛА

Ю.А. Власенко

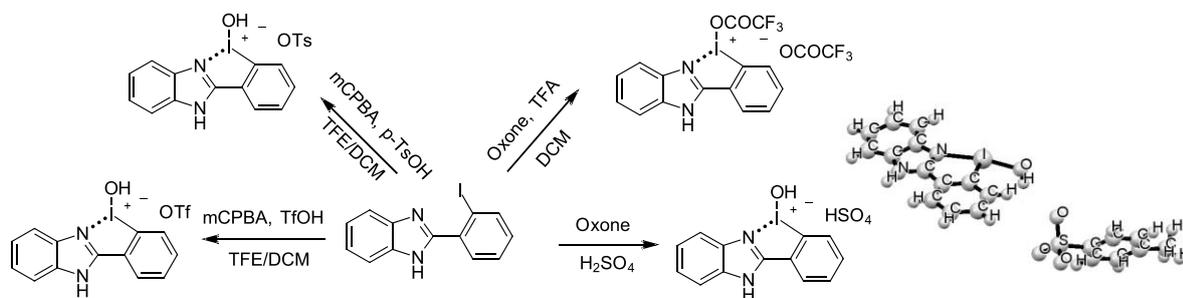
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
просп. Ленина 30, Томск, 634050, Россия, e-mail: vyua_16@mail.ru

В настоящее время соединения поливалентного иода (СПИ) нашли широкое применение в органическом синтезе в качестве реагентов, обладающих высокой реакционной способностью, селективностью, которые не являются токсичными и не наносят урон окружающей среде [1].

Среди СПИ большой интерес представляют производные, содержащие связь N-I, которые, на данный момент, являются мало изученными субстратами [2]. По этой причине синтез и исследование реакционной способности, а также структурных характеристик является актуальной задачей.

2-иодфенилбензимидазол является одним из притягательных субстратов для получения СПИ, содержащих N-лиганд, так как может быть легко получен из коммерчески доступных реагентов и способен к образованию иодсодержащих гетероциклов.

С использованием процессов прямого окисления в присутствии соответствующих кислот нами был получен ряд производных поливалентного иода (III) на основе 2-иодфенилбензимидазола. Анализ структуры показывает, что получены псевдоциклические производные с относительно тесным контактом между атомом азота и иода. Основные параметры связывания между иодом и анионом являются весьма близкими к известным псевдоциклическим производным на основе ИВА [3], что позволяет ожидать высокой реакционной способности данных соединений.



Литература

1. Stang, P. J., Zhdankin, V. V. *Chem. Rev.* 1996, 96, 1123-1178.
2. Zhdankin V.V., Stang P.J. *Chem. Rev.* 2008, 108, 5299-5358; Yoshimura A., Zhdankin V.V. *Chem. Rev.* 2016, 116, 3328-3435.
3. Yoshimura A., Nguyen K. C., Klasen S. C., Postnikov P. S. et al. *Asian J. Org. Chem.* 2016, 5, 1128-1133; Yoshimura A. et al. *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 691-695.

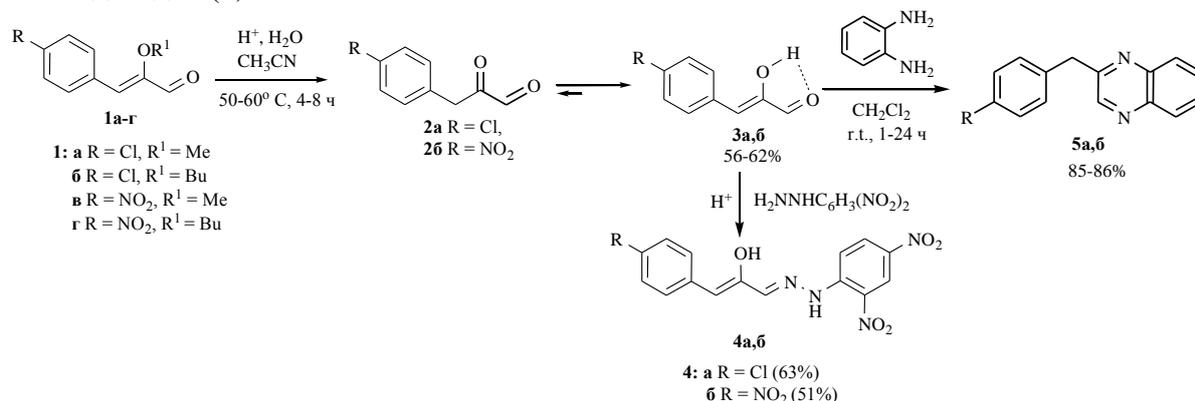
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-ГИДРОКСИ-3-АРИЛПРОПЕНАЛЕЙ

Н.В. Вчисло, Е.А. Верочкина

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

В отличие от арилглиоксалией, которые подробно изучены,¹ примеры реакций, в которых синтезированы или использованы бензилглиоксали единичны, но являются многообещающими.²⁻⁵ Например, известно, что 3-(4-ацетоксифенил)-2-оксопропаналь в реакции конденсации с пиразиновым производным дает коэлентеразин, биолуминесцентный имидазопиразин, использующийся в новых оптических технологиях исследования поведения раковых клеток *in vivo*.⁴ В реакции бензилглиоксалией с пиридиновым производным получены имидазо[1,2-а]пиридины, проявляющие антиоксидантную активность.⁵

На примере реакций 2-алкокси-3-арилпропеналей (**1a-г**), содержащих в *n*-положении ароматического цикла электроноакцепторные группы, нами показано, что гидролиз в выбранных условиях протекает в желаемом направлении и позволяет получить замещенные бензилглиоксали **2a,б** с выходом 56-62%. При изучении ЯМР ¹H спектров (в CDCl₃ и ДМСО) обнаружено, что эти соединения существуют в енольной форме, которая сохраняется даже в иминиевых производных **4a** (R = Cl) и **4б** (R = NO₂), полученных из енолальдегидов (**3**).



Устойчивость енольных форм объясняется, по-видимому, образованием достаточно прочных водородных связей и преобладающим дативным влиянием ОН-группы, которое согласуется с электроноакцепторным действием Cl- и NO₂-заместителей.

Взаимодействие 3-(4-хлорфенил)- и 3-(4-нитрофенил)-2-гидроксипропеналей (**3a,б**) с *o*-фенилендиамином приводит к хиноксалинам **5a,б**. Структура хиноксалинов **5a,б** однозначно доказана рентгеноструктурным анализом монокристаллов продуктов.

Литература

1. Eftekhari-Sis, B.; Zirak, M.; Akbari, A. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 2958.
2. а) Fröhlich, L. G.; Kotsonis, P.; Traub, H.; Taghavi-Moghadam, S.; Al-Masoudi, N.; Hofmann, H.; Strobel, H.; Matter, H.; Pfeleiderer, W.; Schmidt, H. H. H. W. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 4108; б) Girotra, N. N.; Patchett, A. A.; Zimmerman, S. B.; Achimov, D. L.; Wendler, N. L. *J. Med. Chem.* **1980**, *23*, 209.
3. Molina, P.; Fresneda, P. M.; Sagrario, G.-Z. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9353.
4. Mosrin, M.; Bresser, T.; Knochel, P. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3406.
5. Lu, Y.; Hendra, R.; Oakley, A. J.; Keller, P. A. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 6212.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АМФИФИЛЬНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИАЗОЛЬНЫЕ И ТЕРПИРИДИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Ф.Б. Галиева^{a)}, А.А. Муравьев^{b)}, А.С. Стробыкина^{b)}, А.Д. Волошина^{b)}, В.В. Зобов^{b)}, С.Э. Мэтьюс^{c)}, С.Е. Соловьева^{b)}, И.С. Антипин^{a,b)}

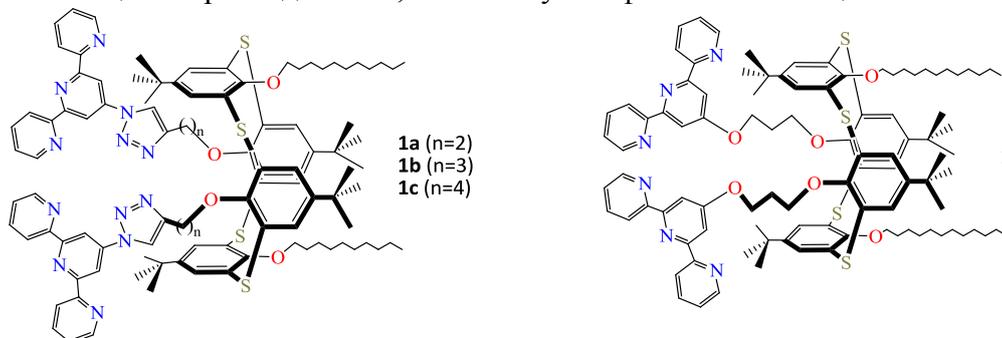
^{a)} Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, д.29/1, Казань, 420111, Россия, e-mail: kleo-w@mail.ru

^{b)} Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ул. Арбузова, д.8, Казань, 420088, Россия

^{c)} University of East Anglia, Norwich Research Park, Norwich, NR4 7TJ, UK

Триазольные и терпиридильные гетероциклы являются перспективными противомикробными, противогрибковыми и противоопухолевыми препаратами. Доступной платформой для их введения и переноса через мембрану клетки являются каликсарены благодаря возможности стерео- и итероселективной модификации с образованием структур различной топологии. Поэтому задачей данного исследования является объединение в составе каликсареновой платформы как триазольных, так и терпиридильных фрагментов для дальнейшего исследования их биологической активности.

В работе приведен синтез триазол- и окситерпиридильных производных тиакаликсаренов в конфигурации 1,3-альтернат **1**, **2** в условиях медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения, а также нуклеофильного замещения.



Полученные соединения **1b** и **1c** были исследованы на бактериостатическую и фунгистатическую активность *in vitro* в диапазоне концентраций от 500 до 1 мг/л. Из приведенных в таблице 1 данных видно, что **1c** бактериостатически избирательно действует на тест-штаммы грамположительных бактерий. Интересно отметить, что проявившее антибактериальную активность соединение **1c** практически не вызывает гемолиз эритроцитов крови человека даже при высокой концентрации (таблица 2).

Таблица 1.

Соединения	МИК, мг/л	
	<i>Sa</i> *	<i>Bc</i> **
1b	>500	>500
1c	62,5	125
Норфлоксацин	2,4	7,8

Staphylococcus aureus* ATCC 209p, *Bacillus cereus* ATCC 8035

Таблица 2. Гемолитическая активность **1c**

Концентрация, мг/л	Гемолиз, %
125	0,41
62,5	0,2
31,3	0,1

Работа была выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-5778.2016.3).

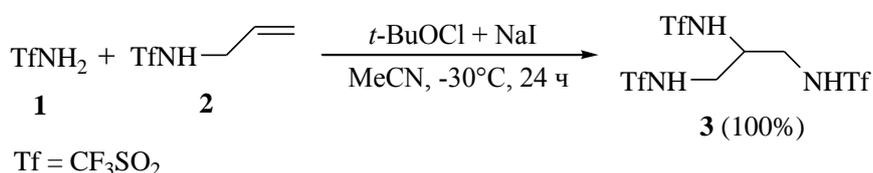
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИФЛАМИДА

В.В. Астахова, М.Ю. Москалик, А.С. Ганин, И.В. Стерхова

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: noxes1293@mail.ru

В продолжение исследований окислительного присоединения трифторметансульфонамида (трифламида) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ **1** к различным диенам в окислительных условиях [1], в реакцию с трифламидом **1** впервые были вовлечены его непредельные производные – моно- и диаллилтрифламид.

Так, реакция трифламида **1** с моноаллилтрифламидом **2** в окислительной системе $t\text{-BuOCl} + \text{NaI}$ приводит к образованию единственного продукта – N,N',N'' -пропан-1,2,3-триилтрис(1,1,1-трифторметансульфонамида) **3**.



Взаимодействие трифламида **1** с диаллилтрифламидом **4** в той же системе даёт целый набор продуктов, как линейного, так и циклического строения: 1,1,1-трифтор- N -(2-иод-3-{{(трифторметил)сульфонил}амино}пропил)- N -проп-2-ен-1-илметансульфонамид **5**, 1,1,1-трифтор- N,N -бис(2-иод-3-{{(трифторметил)сульфонил}амино}-пропил)-метансульфонамид **6**, 3,7-дииод-1,5-бис{{(трифторметил)сульфонил}-1,5-диазокан **7** и 3,7,9-трис{{(трифторметил)сульфонил}-3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонан **8**. Строение циклических продуктов **7** и **8** однозначно доказано методом РСА (рис. 1, 2).

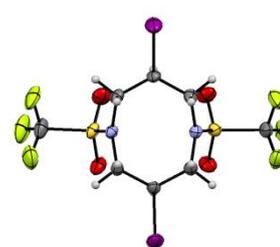
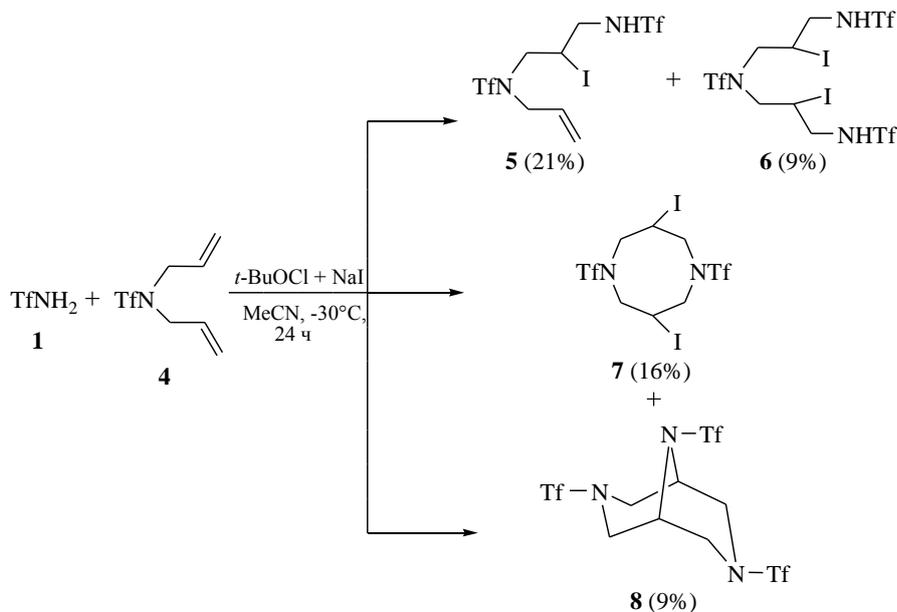


Рис. 1. РСА продукта **7**

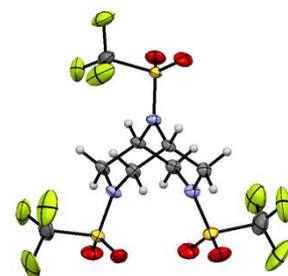


Рис. 2. РСА продукта **8**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00313).

Литература

1. Moskalik, M.Yu., Astakhova, V.V., Schilde, U., Sterkhova, I.V., Shainyan, B.A. *Tetrahedron*. **2014**, *70*, 8636-8641.

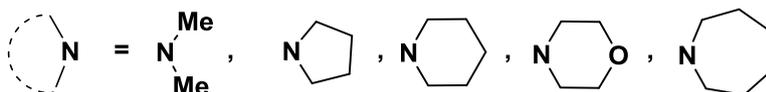
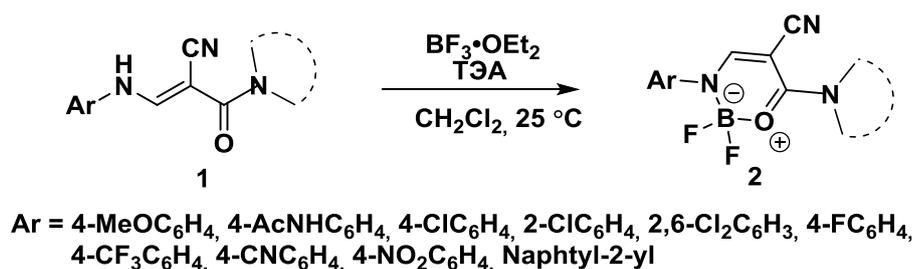
СИНТЕЗ НОВЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ BF₂-КОМПЛЕКСОВ АМИНОПРОПЕНАМИДОВ

А.К. Елтышев, К.И. Луговик, М.В. Мотверов, Н.П. Бельская

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Миру 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия, e-mail: spoonyherald@gmail.com

Борорганические соединения являются одним из важнейших классов флуоресцентных красителей. Флуорофоры на основе дифторборановых комплексов находят широкое применение в качестве органических светодиодов (OLED), хемосенсеров, биометок [1-4].

Фотофизические свойства таких комплексов возможно варьировать подбором лигандов, которые содержат удобную комбинацию атомов, например: N[^]O, N[^]N, N[^]C, C[^]C и O[^]O. Важным инструментом для улучшения фотофизических характеристик лигандов является: введение заместителей, отличающихся электронными и пространственными характеристиками, кратных связей, ароматических циклов и гетероатомов. Целью нашей работы была разработка метода синтеза новых BF₂-комплексов **2** на основе N,O-бидентатных лигандов – аминопропенамидов **1** и изучении оптических свойств полученных хелатов в сравнении с исходными лигандами.



В результате проведенных исследований была получена серия BF₂-комплексов **2**, строение которых было подтверждено комплексом спектральных методов (ЯМР ¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F; ИК; масс-спектрометрия). Полученные соединения обладают флуоресценцией в твердом состоянии и в разбавленных растворах.

Литература

1. Galer, P., Korošec, R.C., Vidmar, M., Šket, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (20), pp 7383–7394
2. Li D., Zhang H., Wang Y., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8416–8433.
3. D. Frath, J. Massue, G. Ulrich and R. Ziessel, *Angew. Chem.* **2014**, 53, 2290–2310.
4. Peng, X., Du, J., Fan, J., Wang, J., Wu Y., Sun S., Xu T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (6), 1500-1501

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00327 мол_а)

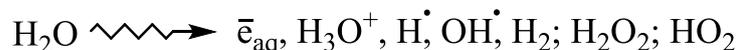
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

А.И. Емельянов^{а)}, А.С. Поздняков^{а)}, А.А. Зезин^{б)}, Е.А. Зезина^{б)}, Г.Ф. Прозорова^{а)}

^{а)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, Россия, 664033, e-mail: emelyanov@irioch.irk.ru

^{б)} Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские Горы, 1, Москва, Россия, 119991

Радиационно-химический метод получения наночастиц представляет собой весьма перспективный способ как для изучения процессов формирования наноструктур, так и для синтеза металлополимерных нанокомпозитов. Варьирование мощности поглощенной дозы делает возможным синтез наночастиц с заданными размерами и узким распределением по размерам. Отсутствие необходимости введения в реакционную систему дополнительных восстанавливающих агентов благоприятно сказывается на чистоте нанокомпозитов и не требует дополнительной очистки целевых продуктов. Высокие восстановительные потенциалы активных частиц, образующихся при облучении, позволяют эффективно восстанавливать различные металлические ионы до атомов и получать металлические наночастицы непосредственно в полимерных матрицах. Для получения металлических наноструктур, как правило, используют облучение водных растворов. Генерация активных частиц при радиолизе воды, может быть представлена следующей схемой:



Основным восстанавливающим продуктом при радиолизе воды является гидратированный электрон, который обладает высоким восстановительным потенциалом (-2.87 В).

В настоящей работе приведены результаты по синтезу и исследованию свойств металлсодержащих интерполимерных комплексов на основе поли-1-винил-1,2,4-триазола и полиакриловой кислоты.

Интерполимерные комплексы получали в виде пленок, путем смешения их водных растворов различного мольного состава. Стабилизация интерполимерных комплексов происходит за счет образования водородных связей между неионизованными карбоксильными группами полиакриловой кислоты и триазольными циклами поли-1-винил-1,2,4-триазола. Далее в полученную пленку путем сорбции вводили ионы серебра или меди из водных растворов их солей. Содержание ионов металлов в пленках составило 5,1% для серебра и 8% для меди. Восстановление ионов металлов проводили путем облучения на рентгеновской установке с мощностью дозы 60 кГр/ч. Состав и строение полученных полимерных нанокомпозитов устанавливали методами ИК-, УФ-спектроскопии, электронной микроскопии, элементного и рентгенофазового анализа. Установлено, что наночастицы серебра и меди равномерно распределены в полимерной матрице и имеют размеры 2-14 нм 2-6 нм для серебра и меди, соответственно.

Литература

1. Pozdnyakov A., Emel'yanov A., Kuznetsova N., Ermakova T., Fadeeva T., Sosedova L., Prozorova G. *International Journal of Nanomedicine*. **2016**, 11, 1295-1304.
2. Поздняков А.С., Емельянов А.И., Ермакова Т.Г., Прозорова Г.Ф. *ВМС. Сер. Б*. **2014**, 56, 226-235.

СИНТЕЗ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ *N,N*-ДИМЕТИЛПИРРОЛКАРБОКСАМИДОВ-BF₂

Л.Е. Зеленков, Е.Х. Садыков, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов

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

Флуоресцентные красители на протяжении многих лет остаются на острие междисциплинарного интереса множества исследователей (химиков, физиков, биохимиков) вследствие их потенциальной применимости в органических диодах, солнечных батареях, лазерных красителях, сенсорах и метках в биологии и медицине.

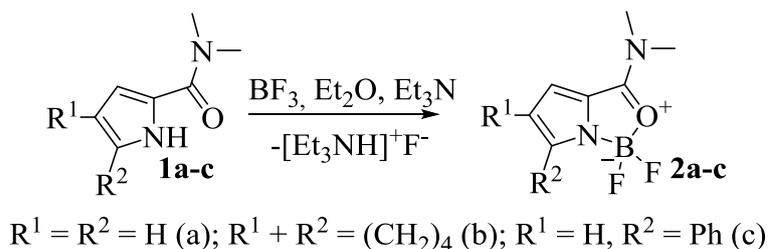
Несмотря на то, что в настоящее время уже известно и интенсивно изучается множество видов флуорофоров (порфирины, кумарины, BODIPY, кстантены и др.) разработка новых функциональных красителей с заданными оптическими свойствами по-прежнему остается актуальной задачей.

Следует отметить, что среди флуоресцентных комплексов В(III) относительно малоизученным является класс пятичленных π-сопряженных *N,O* хелатов [1] содержащий пиррольный фрагмент. Так, в работе [2] сообщалось о синтезе комплексов бора с высоким Стоксовым сдвигом (до 154 нм) на основе производных 2-кетопиррола.

Поэтому несомненный интерес представляет дальнейший поиск новых флуоресцентных красителей в ряду пятичленных π-сопряженных *N,O* хелатов, близких по структуре производным 2-кетопиррола – комплексов BF₂-пиррол-2-карбоксамидов.

Проведенные нами квантовохимические расчёты методом TD-DFT ряда комплексов BF₂-пиррол-2-карбоксамидов (S0 и S1 B3LYP/6-31G(d) и /6-311++G(d,p) РСМ) показали, что данные соединения обладают синей флуоресценцией.

Синтез комплексов **2a-c** осуществляли взаимодействием *N,N*-диметил-2-пирролкарбоксамидов **1a-c** с эфиром бора в присутствии триэтиламина при комнатной температуре в дихлорметане с выходом до 55 %.



Было экспериментально установлено, что соединение **2c** обладает синей флуоресценцией (ацетонитрил; λ_{абс} 326 нм, λ_{изл} 377 нм.).

Таким образом, было показано, что комплексы BF₂-пиррол-2-карбоксамиды обладают флуоресценцией в синей области спектра и потенциально могут быть применимы в биомедицине в качестве флуоресцентных меток.

Литература

1. Frath, D.; Massue, J.; Ulrich, G. and Ziessel, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290-2310.
2. Chen, J.; Burghart, A.; Wan, C.-W. et al. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2303-2307.

ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПЗИТЫ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА НА ОСНОВЕ ПРИВИТОГО ПОЛИСОПРЯЖЁННОГО БЛОК- СОПОЛИМЕРА АРАБИНОГАЛАКТАНА

Л.Е. Зеленков ^{а,б)}, А.В. Жмурова ^{б)}, Б.Г. Сухов ^{а,б)}, Б.А. Трофимов ^{а)}

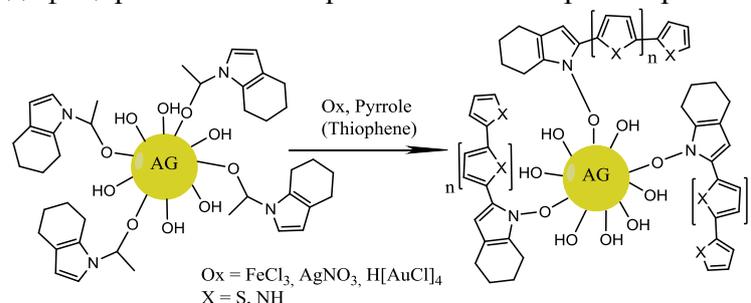
^{а)}Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: zelleo@irioch.irk.ru

^{б)}Иркутский научный центр СО РАН, ул. Лермонтова, 134, Иркутск, 664033

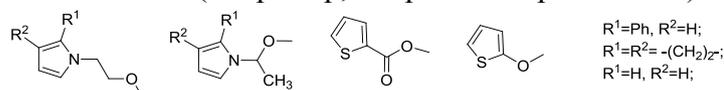
^{в)}Иркутский государственный университет путей сообщения, ул. Чернышевского, 15, Иркутск 664074

Полисопряженные электропроводящие органические полимеры (синтетические металлы) в настоящее время – одна из прорывных высокотехнологичных областей науки (Нобелевская премия 2000 г., Х. Широкава, А. Макдайрмид, и А. Хигер). Не смотря на это, главными недостатками этих материалов до сих пор остаются: плохая растворимость, чувствительность к кислороду воздуха, механическая хрупкость, слабая адгезия. Синергетическое сочетание свойств полисахаридов (лишённых этих недостатков) и полисопряженных гетероциклических полимеров может значительно снизить или принципиально устранить перечисленные недостатки и усилить достоинства этих важнейших классов полимеров, придать биodeградируемость, биосовместимость и регулируемую растворимость (в том числе в воде).

Нами разработан подход к созданию подобных гибридных блок-сополимеров типа «полисахарид-высокополисопряжённое звено» (и металлсодержащих наноконпозитов на их основе) путём окислительной полимеризации пиррола или тиофена в присутствии предварительно модифицированного «якорными» точками роста арабиногалактана (АГ).



Различные «якорные» точки роста позволяют задавать различную морфологию высокополисопряжённых звеньев (например, направление роста цепи).



Варьирование начального соотношения модифицированный АГ– гетероциклический мономер позволяет получать блок-сополимеры с различной растворимостью и электропроводностью.

Образец	Электропроводность, См/см
Матрица АГ-ВТГИ	$8,8 \cdot 10^{-13}$
АГ-ВТГИ-полипиррол (растворимый)	$5,5 \cdot 10^{-12}$
АГ-ВТГИ-полипиррол (нерастворимый)	$1,7 \cdot 10^{-2}$

НАНОКОМПОЗИТЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

А.А. Иванова, А.С. Поздняков, Т.Г. Ермакова, Г.Ф. Прозорова

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

Исследования в области полимерных наноконпозитов являются одними из перспективных направлений развития относительно молодой области знаний – нанотехнологий. Такие соединения способны проявлять синергизм приоритетных свойств полимеров (растворимость, биосовместимость, высокая координирующая способность и др.) и металлических наночастиц (оптические, биологические, каталитические), что открывает возможности для практического применения [1, 2].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию новых водорастворимых полимерных серебро- и золотосодержащих наноконпозитов на основе сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном.

На основе водорастворимых сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с N-винилпирролидоном, синтезированных в условиях радикального инициирования в среде ДМФА, получены полимерные наноконпозиты с наночастицами серебра путем химического восстановления ионов серебра из нитрата серебра боргидридом натрия. Наноконпозиты представляют собой порошки темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в воде при содержании серебра в наноконпозитах до 10%. В электронных спектрах появляется полоса плазмонного поглощения с максимумом при 403–423 нм, что указывает на формирование металлического серебра в наноразмерном состоянии. Дисперсность наночастиц по размерам зависит от содержания серебра. Наноконпозиты термически стабильны до 280-300°C.

Синтезированные наноконпозиты обладают высокой антимикробной активностью в отношении различных грамотрицательных и грамположительных бактерий. Минимальные ингибирующие концентрации составляют 0,5–8 мкг/мл, бактерицидные – 0,5–16 мкг/мл.

Синтез наноконпозитов с наночастицами золота в матрице сополимера проводили в аналогичных условиях путем восстановления ионов золота из золотохлористоводородной кислоты, в качестве восстановителя использовали гидразингидрат. Наноконпозиты, представляющие собой порошки тёмно-вишнёвого цвета, растворимы в воде независимо от содержания металла. В спектрах оптического поглощения водных растворов наноконпозитов появляется полоса плазмонного поглощения с максимумом в области 529 – 534 нм, характерная для частиц золота в нуль-валентном состоянии. По данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы золота равномерно распределены в полимерной матрице.

Создание новых функциональных полимерных наноконпозитов с металлическими наночастицами на основе гидрофильных полимеров может расширить ассортимент полимерных материалов используемых в фармацевтике при создании новых лекарственных форм, а также будет способствовать расширению областей их использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-08295).

Литература

1. Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Трофимов Б.А. *ДАН*. **2013**, 449, 172-173.
2. Pozdneyakov A., Emel'yanov A., Kuznetsova N., Ermakova T., Fadeeva T., Sosedova L., Prozorova G. *International Journal of Nanomedicine*. **2016**, 11, 1295-1304.

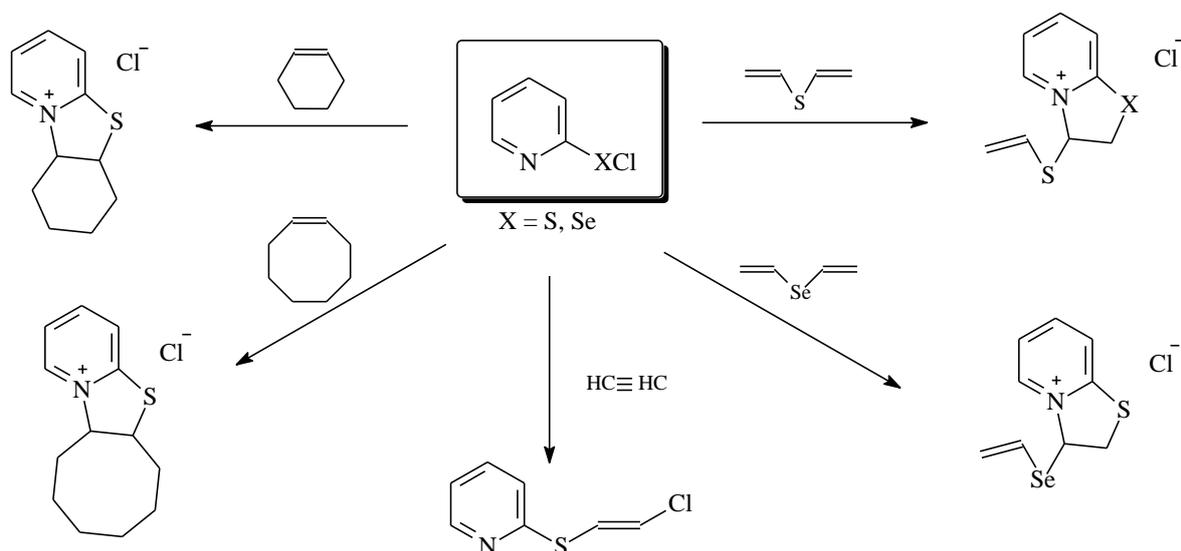
ЭФФЕКТИВНЫЙ И СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ И НЕНАСЫЩЕННЫХ ХАЛЬКОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА

Р.С. Ишигеев, В.А. Потапов, С.В. Амосова

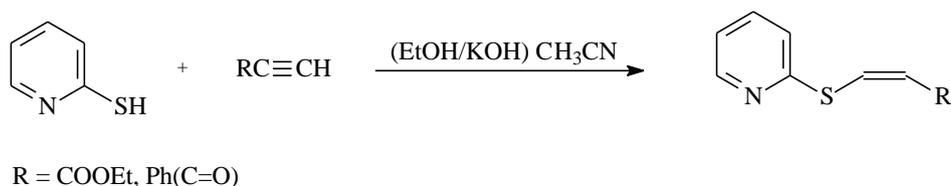
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: ishigeev@iroch.irk.ru

Пиридиновое кольцо является фармакофорной группой, и многие соединения, содержащие пиридиновый фрагмент, проявляют биологическую активность. Значительная часть известных медицинских препаратов содержит пиридиновое кольцо.

Нами развивается эффективный подход к новым конденсированным производным пиридина, основанный на реакциях 2-пиридилхалькогенилхлоридов с ненасыщенными соединениями. Разработан эффективный региоселективный метод синтеза ранее неизвестных конденсированных тиазоло- и селеназолопиридиновых солей.



На основе реакции 2-меркаптопиридина с терминальными активированными ацетиленами разработан эффективный стереоселективный метод синтеза ранее неизвестных этил-3-(2-пиридилсульфанил)-2-пропионата и 1-фенил-3-(2-пиридилсульфанил)-2-пропен-1-она преимущественно (Z)-конфигурации.



Генерация 2-пиридилхалькогенилхлоридов осуществляется *in situ* действием хлористого тионила или хлористого сульфурила на соответствующие бис(2-пиридил)дихалькогениды.

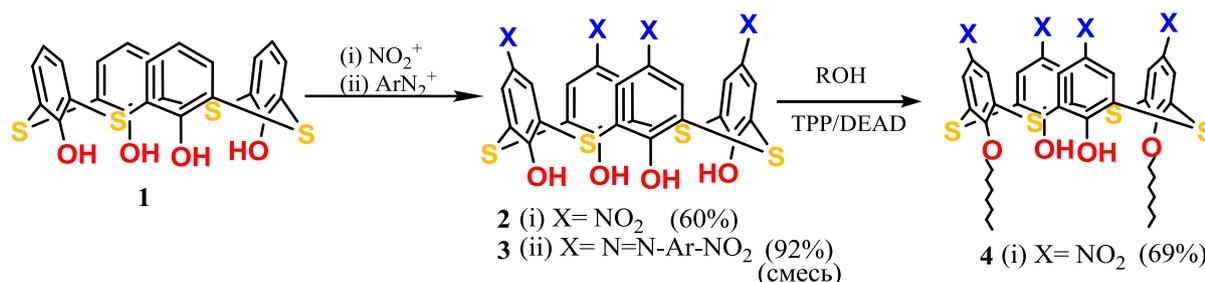
СИНТЕЗ И АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ХРОМОФОРНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ С НИТРО- И АЗО-ФРАГМЕНТАМИ

М.В. Князева^{a)}, А.А. Муравьев^{b)}, Р.А. Сафиуллин^{c)}, А.В. Шокуров^{d)},
С.Е. Соловьева^{a,b)}, С.Л. Селектор^{d)}, И.С. Антипин^{a,b)}

- ^{a)} Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, 420111, Россия, e-mail: maria-mary-25@mail.ru
^{b)} Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань, 420088, Россия.
^{c)} ЦКП Наноматериалы и нанотехнологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия.
^{d)} Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия.

Использование каликсаренов в качестве нелинейно-оптически активных материалов является перспективным в связи с их более высокой термической устойчивостью по сравнению с органическими хромофорными молекулами. Кроме того, возможность введения гидрофобных фрагментов в платформу каликсарена может позволить сформировать ориентированные плёнки по методу Ленгмюра.

В связи с этим целью данной работы являлся синтез хромофорных мультидипольных молекул тиакаликс[4]арена с нитро и азо-фрагментами на верхнем ободе и последующее изучение их агрегационных свойств в растворе на границе раздела вода-воздух. Тиакаликс[4]арен **1** был использован в реакциях электрофильного ароматического замещения и Мицунобу, в результате чего были получены тетранитротиа[4]каликсарен **2** и смесь продуктов различной степени замещения для тиакаликс[4]арена с азо-фрагментами на верхнем ободе **3** с выходами 60% и 92% соответственно, а также производное нитротиакаликс[4]арена, содержащее алкильные фрагменты **4** с выходом 69%.



Полученные соединения были охарактеризованы с помощью ¹H/¹³C ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии с электронной ионизацией.

Работа выполнена в рамках гранта МК-5778.2016.3

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ 5-ХЛОРПИРАЗОЛ-4-СУЛЬФОНИЛХЛОРИДОВ

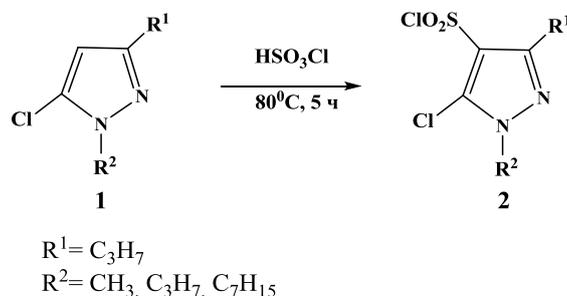
В.А. Кобелевская, А.В. Попов, К.П. Федотова

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: sva18@mail.ru

В последнее время большое внимание уделяется химии галогенпиразолов, как базовым соединениям для синтеза функционализированных линейных, полициклических, аннелированных производных пиразола. Взаимодействием разнообразных алкил(арил)гидразинов и несимметричных диалкилгидразинов с 2,2-дигалогенвинилкетонами синтезированы ряды несимметричных 1,3-дизамещенных 5-галогенпиразолов, для которых установлена низкая активность атома галогена в реакциях нуклеофильного замещения [1,2]. Введение в положение 4 галогенпиразольного цикла электроноакцепторных групп: карбальдегидной, ацильной или нитрогруппы, позволило осуществить реакции нуклеофильного замещения атома хлора [3].

В продолжение изучения химических свойств несимметрично дизамещенных 5-хлорпиразолов с целью получения пиразол-4-сульфонилхлоридов и их производных – разнообразных пиразолилсульфонамидов, аннелированных пиразолов – перспективных биологически активных соединений и полупродуктов для их синтеза, нами разработан метод прямого введения в положение 4 5-хлорпиразолов хлорсульфонильного фрагмента.

Найдено, что сульфохлорирование 5-хлорпиразолов осуществляется без растворителя при воздействии хлорсульфоновой кислоты на несимметрично 1,3-дизамещенные 5-хлорпиразолы **1** при нагревании реагентов до 80°C в течение 5 ч при соотношении реагентов 5:1. Выход целевых продуктов **2** составил 68-76%.



Изучены реакции 5-хлорпиразол-4-сульфонилхлоридов с рядом аминов и гидразинов и получены соответствующие амиды и гидразиды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00119). Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Литература

1. Janin, Y. L. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3924.
2. Левковская Г.Г., Боженков Г.В., Ларина Л.И., Мирскова А.Н. *ЖорХ.* **2002**, *38*, 1554.
3. Gouda M.A., Abu-Hashem A.A., Saad H.H., Elattar K.M. *Res. Chem. Intermed.* **2016**, *42*, 2119.

НОВЫЕ АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ ДОБАВКИ К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ

Н.А. Колыванов^{а)}, Л.А. Опарина^{а)}, В.Н. Сапрыгина^{б)}, Б.А. Трофимов^{а)}

^{а)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: kolyvanov@irioch.irk.ru.

^{б)} Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, д.83, Иркутск, 664074, Россия.

Поиск технологичных и эффективных методов переработки лигнина в востребованные продукты–прекурсоры химических реагентов и жидких моторных топлив, а также специальные добавки к топливам, улучшающие их характеристики–представляет собой важную задачу в развитии комплексного использования биомассы.

Установлено, что при одновременном комбинированном воздействии на гидролизный лигнин воды, спирта и водорода в присутствии катализаторов при высоких температурах и давлении происходит деструкция полимерной матрицы и образование «лигномасла», которое по химическому составу является смесью мономерных (фенолы) и олигомерных фрагментов лигнина[1]. При винилировании фенолов ацетиленом под давлением в сверхосновной системе КОН/ДМСО легко образуются арилвиниловые эфиры [2].

Цель настоящей работы – изучить возможность использования арилвиниловых эфиров для улучшения характеристик моторного топлива.

Исследовалось влияния добавок арилвиниловых эфиров (в количестве 1 и 3% масс.) на октановое число бензина АИ-92 (экспресс-методом по диэлектрической проницаемости с помощью прибора «Октанометр» типа SHATOXSX-100M).

Октановые числа бензина АИ-92 с добавками арилвиниловых эфиров

	Октановое число			
	По исследовательскому методу		По моторному методу	
Эталонный бензин	91,4		82,4	
Добавки АВЭ	1%	3%	1%	3%
PhOCH=CH₂	95,4	96,0	85,4	86,3
3-MeC₆H₄OCH=CH₂	95,2	95,8	83,6	84,2
2,6-Me₂C₆H₃OCH=CH₂	93,2	92,2	85,3	83,2
2-NaphOCH=CH₂	94,4	99,7	82,4	85,8

Полученные результаты показали, что в приготовленных топливных смесях октановое число по исследовательскому методу на 2–8 единиц выше, чем в эталонном образце, что подтверждает возможность использования арилвиниловых эфиров в качестве октаноповышающих добавок к бензинам.

Литература

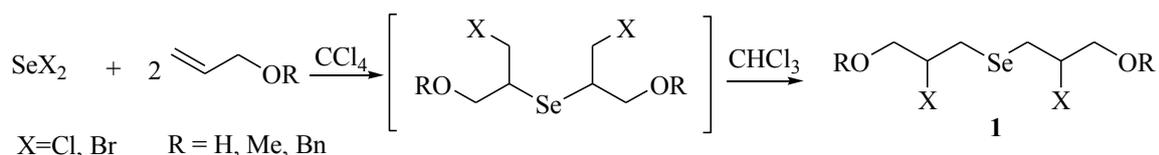
- Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Рохин А.В., Клыба Л.В., Беляева В.В., Смирнов В.И., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. *Химия в интересах устойчивого развития*. **2015**. Т. 23, N 1, 55–61.
- Трофимов Б.А., Опарина Л.А., Колыванов Н.А., Высоцкая О.В., Гусарова Н.К. *ЖорХ*. **2015**. Т. 51, N 2, 200–206.

ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА К АЛКЕНАМ

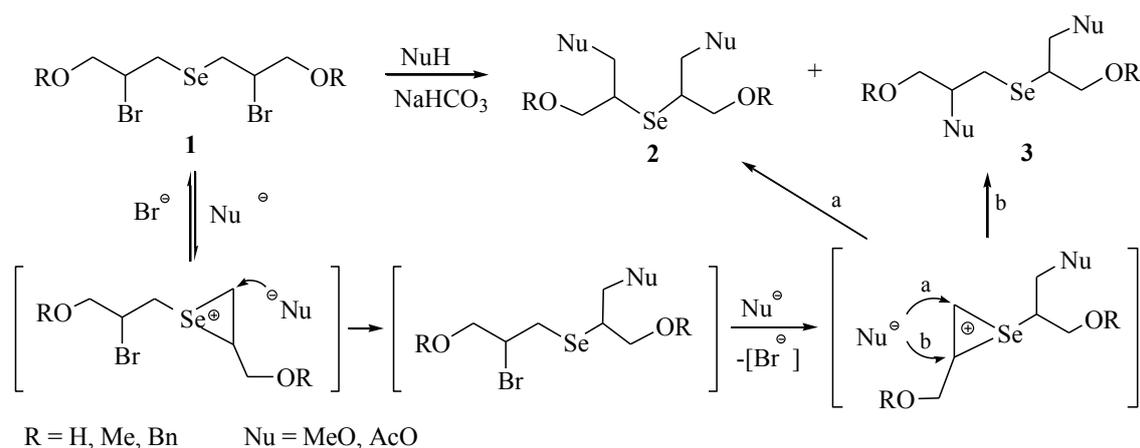
Е.О. Куркутов, В.А. Потапов, С.В. Амосова

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

Дихлорид и дибромид селена – новые электрофильные реагенты органического синтеза, которые в последнее время интенсивно исследуются. Нами систематически изучаются реакции дихлорида и дибромид селена с различными алкенами, которые приводят к новым органическим селенидам содержащим атом галогена в β-положении. Реакции дигалогенидов селена с аллиловым спиртом, аллилметилловым и аллилбензиловым эфирами приводят к продуктам присоединения **1** по правилу Марковникова. Установлено, что реакции протекают через промежуточные *анти*-Марковниковские аддукты, которые затем превращаются в более устойчивые Марковниковские аддукты предположительно через селенираниевые интермедиаты.



Реакции нуклеофильного замещения брома в селенидах **1** на метокси- или ацетоксигруппу легко протекают при комнатной температуре в хлороформе в присутствии NaHCO₃ и сопровождаются перегруппировками. Основными продуктами реакции селенидов с метанолом и уксусной кислотой являются *анти*-Марковниковские селениды **2** (выход 60-65%). В качестве минорных продуктов образуются несимметричные селениды **3**, содержащие Марковниковский и *анти*-Марковниковский фрагменты (выход 22-35%).



Следует отметить, что в литературе известны лишь единичные примеры подобных перегруппировок, которые относятся к реакциям нуклеофильного замещения галогена в селенсодержащих гетероциклах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00627).

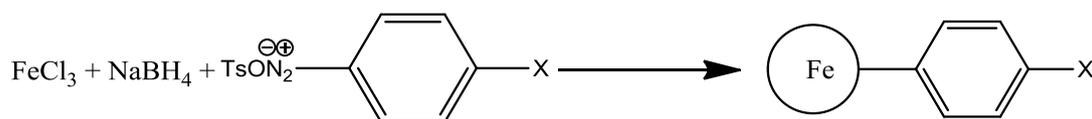
АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТЫ КАК СУБСТРАТ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ НОЛЬ-ВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

В.В. Куртуков, А.С. Швыркова, С.С. Власов

^{a)} Национальный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина 30, Томск, 634050, Россия, e-mail: kurtukov@tpu.ru

Арендiazоний тозилаты представляют важный класс веществ в органической химии, поскольку diaзониевая группа активирует нуклеофильное замещение в ароматическом кольце и предоставляет возможность введения в структуру галогенов, -CN, -OH и других групп [1].

В то же время функционализированные магнитные частицы вызвали большой интерес, поскольку связывание имеет ковалентный характер (см. схему), что позволяет применять их в доселе недоступных сферах, например, в медицине и фармакологии [2-4].



С помощью приведенного метода и дальнейшей модификации наночастиц железа солью гадолиния [5,6] было получено вещество-тераностический агент, способное не только заменить существующие контрастные вещества, но и доставлять лекарственные средства непосредственно в пораженный орган за счет магнитного поля.

Также, после изменения условий получения было подтверждено, что варьирование скорости подачи реагентов в реакционное пространство позволяют получить частицы размерами от 10 до 100 мкм. После модификации поверхности частиц арендiazоний тозилатами, а затем присоединения к ним противоопухолевого препарата доксорубицина, удалось получить препарат, способный комплексно воздействовать на раковые опухоли (на примере печени). Воздействие включает в себя эмболию капилляров в опухоли, нагревание частиц за счет действия на них переменного магнитного поля, а также высвобождение доксорубицина под действием нагревания.

Литература

1. Mahouche-Chergui S. et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 4143–4166;
2. Umut E. *Modern Surface Engineering Treatments*; 2013; pp 185–208.;
3. Griffete N. et al. *Colloids Surf., A* **2012**, *415*, 98–104.
4. Guselnikova O. et al. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1192–1198.
5. Li Y. *Macromolecules* 2012, *45*, 4196–4204.
6. Ertas Y. *Chem. Mater.*, **2015**, *27* (15), pp 5371–5376

СИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИМЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ЭЛЕМЕНТНОГО СЕЛЕНА В ГАЛАКТОЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСАХАРИДНЫХ МАТРИЦАХ

М.В. Лесничая^а, Б.Г. Сухов^а, Е.А. Титов^б, М.А. Новиков^б, Б.А. Трофимов^а

^{а)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: mlesnichaya@mail.ru

^{б)} Ангарский филиал Учреждения РАМН Восточно-Сибирского научного центра
экологии человека СО РАМН-НИИ медицины труда и экологии человека, микрорайон 12-
а, д.3, Ангарск, 665827, Россия

Выраженные биологические (в т.ч. антиоксидантные и антибактериальные) свойства наночастиц селена сочетающиеся со способностью к люминесценции определяют их востребованность в биомедицине и ветеринарии в качестве комплексных средств диагностики и терапии. Однако высокая токсичность селена может лимитировать их потенциальное применение. Одним из перспективных подходов к совершенствованию селенсодержащих препаратов является получение квантовых точек (КТ) Se⁰ посредством включения формирующихся высокодисперсных частиц Se⁰ в макромолекулы водорастворимых нетоксичных галактозосодержащих полисахаридов арабиногалактана (АГ), галактоманнана (ГМ) и каррагинана (КГ).

Синтез водорастворимых нанокompозитов селена, содержащих 1.5-7% КТ Se⁰ осуществлен в результате окисления кислородом воздуха в водном растворе АГ, ГМ и КГ предварительно полученных селенид-анионов, генерируемых восстановлением товарного элементного селена гидразингидратом в щелочной среде в инертной атмосфере. Согласно данным РФА и ПЭМ полученные нанокompозиты формируются в виде диспергированных в полисахаридных матрицах сферических наночастиц Se⁰, размер которых варьирует от 7 до 55 нм в зависимости от типа полисахарида и количества КТ Se⁰. Спектры поглощения водных растворов нанокompозитов представлены малоинтенсивным уширенным максимумом в области 264-290 нм (характерным для коллоидных растворов аморфного селена) с плавным падением в длинноволновую область и небольшим плато в видимой области (536-564 нм) вероятно обусловленным ППР наночастиц селена. Кроме того, для водных растворов КТ Se⁰ обнаружена выраженная люминесценция в области 700-750 нм (окно прозрачности биологических тканей).

Для Se⁰-содержащего нанокompозита на основе арабиногалактана проведено определение параметров острой токсичности и половой чувствительности при парентеральном введении. Обнаружено, что по параметру LD₅₀ данный нанокompозит характеризуется как вещество, имеющее низкую опасность острой токсичности, и относится к V классу опасности (LD₅₀>2000 мг/кг). Величины среднесмертельных доз (LD₅₀) независимо от пола животных определялись как >2000 мг/кг, что свидетельствовало об отсутствии различий в половой чувствительности животных.

Таким образом, с использованием стабилизирующего потенциала полисахаридов АГ, ГМ и КГ нами синтезированы водорастворимые нетоксичные квантовые точки элементного селена люминесцирующие в области прозрачности биологических тканей, что обуславливает перспективность разработки на их основе биосовместимых средств для диагностики и терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 16-33-00623 мол_а

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Au⁰-СОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

М.В. Лесничая^{а,б}, Г.П. Александрова^{а,б}, Г. Долмаа^в, Б. Номинцэцэг^в, Б.Г. Сухов^{а,б},
Д. Рэгдэл^в, Б.А. Трофимов^а

^{а)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: mlesnichaya@mail.ru

^{б)} Иркутский Научный центр СО РАН

^{в)} Институт химии и химической технологии АН Монголии, 210351, Enkhtaivan avenue,
13330, Ulaanbaatar, Mongolia

Наночастицы золота (НЧ Au) являются незаменимыми объектами для изучения и применения в различных областях науки и техники, включая биомедицину и катализ. Одним из наиболее экологичных способов для их получения является восстановление соединений золота в присутствии гуминовых веществ (ГВ), выступающих одновременно в качестве восстановителя и стабилизатора НЧ Au. Однако элементный, функциональный состав и строение ГВ могут значительно варьировать в зависимости от их происхождения (природного источника извлечения).

Синтез нанокompозитов (6.8-8.6 % Au) осуществляли восстановлением HAuCl_4 в водно-щелочном растворе ГВ выделенных из лечебных грязей монгольского озера Гурван-Нуур (ГВ-гр), бурого угля месторождения Бага Нуур (ГВ-угл) и сланцев Шинэ Худаг (ГВ-сл). Установлено, что величина восстанавливающей способности ГВ имеет обратную корреляцию со степенью их окисленности. В частности, наибольшей восстанавливающей способностью обладают самые малоокисленные ГВ-угл (при одинаковых условиях синтеза наблюдается максимальная конверсия Au^{+3} в Au^0), а наименьшей – ГВ-гр.

Согласно данным ПЭМ, нанокompозиты формируются в виде диспергированных в матрице ГВ НЧ Au с узким размерным распределением, средний размер которых варьирует в интервале 9-21 нм. Наименьший средний размер (9 нм) наблюдается для нанокompозитов на основе ГВ-угл, а наибольший (21 нм) – для нанокompозитов на основе ГВ-гр. Спектры поглощения нанокompозитов содержат характерный максимум плазмонного поглощения НЧ Au в области 520-532 нм. Наиболее интенсивный максимум при 520 нм наблюдается для ГВ-угл/Au, вероятно, вследствие большего количественного содержания Au в его составе и небольшого размера частиц. Тогда как для ГВ-сл/Au и ГВ-гр/Au, содержащих более крупные наночастицы (средний размер 19 и 21 нм, соответственно) с меньшим количеством Au в составе, характерны невысокая интенсивность и красный сдвиг до 526 и 532 нм, соответственно.

Таким образом, с использованием ГВ из различных природных источников Монголии нами впервые получены и детально охарактеризованы золотосодержащие нанокompозиты. Установлено выраженное влияние типа ГВ на морфологические и оптические характеристики нанокompозитов.

Работа выполнена в рамках Интеграционной программы ИНЦ СО РАН «Фундаментальные исследования и прорывные технологии как основа опережающего развития Байкальского региона и его межрегиональных связей»

РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ РЕАКЦИЯ ТРИС(2-ПИРИДИЛ)ФОСФИНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГАЛОГЕНИДАМИ

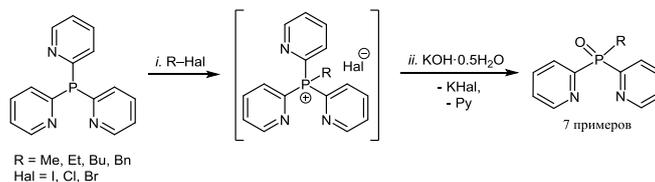
Ю.И. Литвинцев, Н.А. Белогорлова, А.О. Сутырина, С.Ф. Малышева, Н.К. Гусарова

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: litvincev_1991@mail.ru

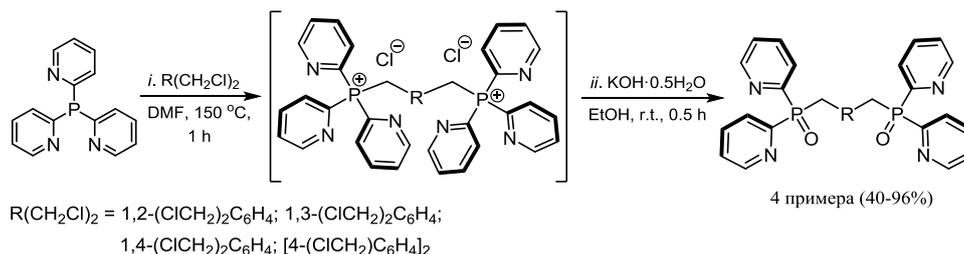
Пиридилфосфиноксиды привлекают внимание из-за их использования в материаловедении, катализе и координационной химии. Особое внимание отводится трис(2-пиридил)фосфиноксиду, перспективному лиганду для металлокомплексного катализа и строительному блоку для функциональных материалов. Органилбис(2-пиридил)фосфиноксиды, ближайшие аналоги трис(2-пиридил)фосфиноксида, являются перспективными лигандами для сборки уникальных комплексов металлов. Бис[ди(2-пиридил)фосфиноксиды], до настоящего времени, остаются практически неизвестными.

Разработан одностадийный синтез третичных бис(2-пиридил)фосфиноксидов и бис[ди(2-пиридил)фосфиноксидов], реакцией органических галогенидов и доступного трис(2-пиридил)фосфина, который получают из элементарного фосфора и 2-бромпиридина в сверхосновной системе.

Экспериментально, установлено, что соли фосфония, приготовленные *in situ* из трис(2-пиридил)фосфина и органилгалогенидов, расщепляются KOH, образуя органил-бис(2-пиридил)фосфиноксиды с препаративными выходами 57-98%.



Синтезированы неизвестные бис[органилди(2-пиридил)фосфиноксиды] с выходами от умеренных до высоких из трис(2-пиридил)фосфина и бис(хлорметил)-замещенными ароматическими соединениями.



Все синтезированные соединения (в том числе промежуточные фосфониевые соли) охарактеризованы с помощью ЯМР (¹H, ¹³C, ³¹P). Для соединения бензил[ди(2-пиридил)]фосфиноксид, также сделан РСА.

Моно- и бис [ди(2-пиридил)фосфиноксиды] являются перспективными лигандами для создания функциональных комплексов металлов, потенциальных экстрагентов редкоземельных металлов и предшественниками пиридилфосфинов.

Литература

1. S. F. Malysheva et al. *Synlett* **2016**, 27, 2451–2454

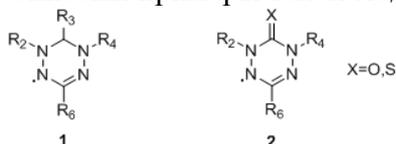
МЕТОД МОДИФИКАЦИИ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ЧЕРЕЗ ОБРАЗОВАНИЕ АМИДНЫХ СВЯЗЕЙ

Е.А. Мартынко, П.В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия, e-mail:

В настоящее время активно развивается химия органических радикалов, и одним из важных направлений является ковалентная модификация поверхностей радикальными системами для создания магнитных материалов [1], спин-меток [2], органических аккумуляторов [3]. Кроме того, интерес представляет модификация отдельных радикалов для образования полирадикальных систем.

Для иммобилизации на поверхности мы предлагаем применить вердазильные радикалы **1,2**, так как они устойчивы к воздействию воздуха и влаги, не диспропорционируют, не димеризуются в растворах, могут быть выделены в твердом виде [4], однако в литературе не описаны примеры такой модификации.



Синтез радикала **7** включает три стадии: конденсация гидразина **3** с бенальдегидом, взаимодействие гидразона **4** с АДТ **5** с образованием формазана **6** и алкилирование формазана **6** с последующей окислительной циклизацией в радикал **7**.

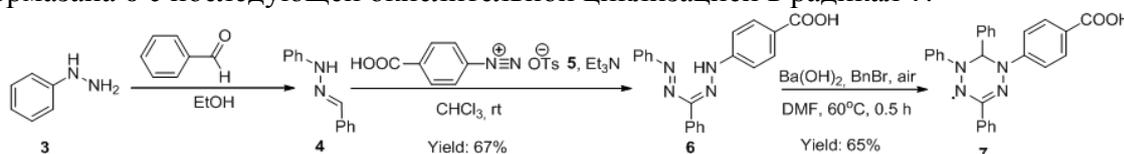


Схема. Синтез вердазильного радикала **7**

Нами была проведена предварительная активация карбоксильной группы системой DCC-NHS с получением промежуточного NHS-эфира радикала **8**. Возможность образования амидной связи была показана с использованием модельной реакции эфира **8** с *p*-нитроанилином.

В дальнейшем планируется модификация поверхностей радикалом **7** путем образования амидных связей.

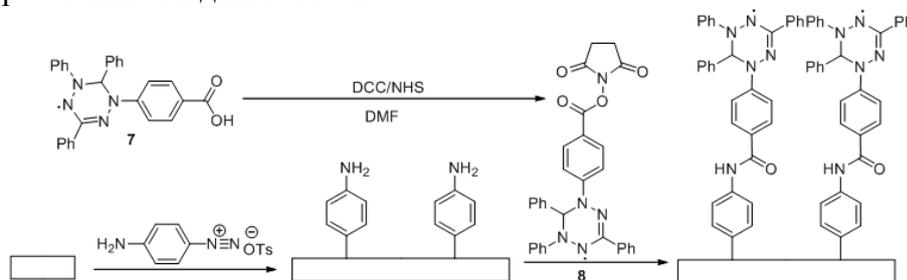


Схема. Планируемый подход к модификации поверхностей радикалом **7**

Литература

- Train, C.; Norel, L.; Baumgarten, M. *Coord. Chem. Rev.*, 2009, 253, 2342;
- Hicks R. G. *Organic & biomolecular chemistry.*, 2007, 5, 1321-1338;
- Morita Y. et al. *Nature materials*, 2011, 10, 947-951;
- Hicks R. G. John Wiley & Sons Ltd, 2010.

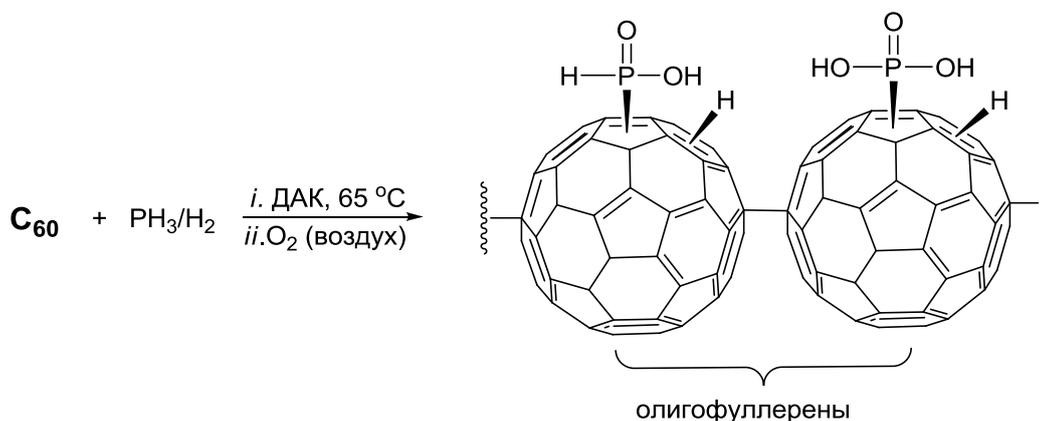
НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

Е.А. Матвеева^{а)}, Я.В. Демьянов^{б)}, В.А. Куимов^{а)}

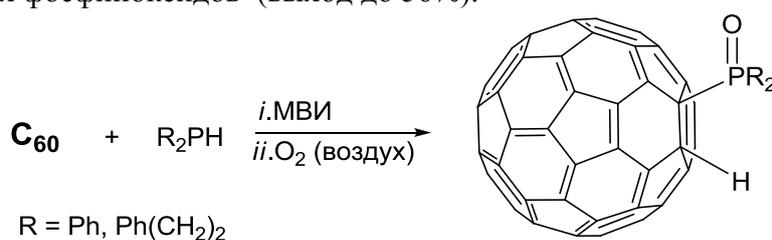
^{а)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: elenakizhinga@rambler.ru

^{б)} Иркутский государственный университет, ул. Лермонтова д.126, г. Иркутск, 664033,
Россия

Впервые осуществлено прямое некаталитическое фосфорилирование фуллерена C₆₀ фосфином, генерируемым вместе с водородом из красного фосфора и водного КОН. Фосфорилирование протекает при атмосферном давлении (65°C) в присутствии свободно-радикального инициатора и приводит к образованию фосфинофуллерена, который далее под действием кислорода превращается в олигомерные функционализированные фуллерены с различными фосфорно-кислотными функциями (выход до 32%).



Вторичные фосфины реагируют с фуллереном C₆₀ при микроволновом облучении (270 °C, 1 ч), образуя третичные фосфины, легко окисляющиеся на воздухе до соответствующих фосфиноксидов (выход до 56%).



Исходные вторичные фосфины сейчас доступны и легко получают по реакции Трофимова-Гусаровой из элементарного фосфора [1].

Синтезированные фосфорзамещенные фуллерены – перспективные материалы для оптоэлектроники, лазерных технологий (генерация второй и третьей гармоник, оптические затворы, ограничители лазерного излучения), полупроводники с модулируемой запрещенной зоной, компоненты солнечных элементов, суперантиоксиданты, потенциальные анти-ВИЧ препараты.

Литература

1. Trofimov, V. A.; Gusarova, N. K. *Mendeleev Commun.*, **2009**, *19*, 295-302.

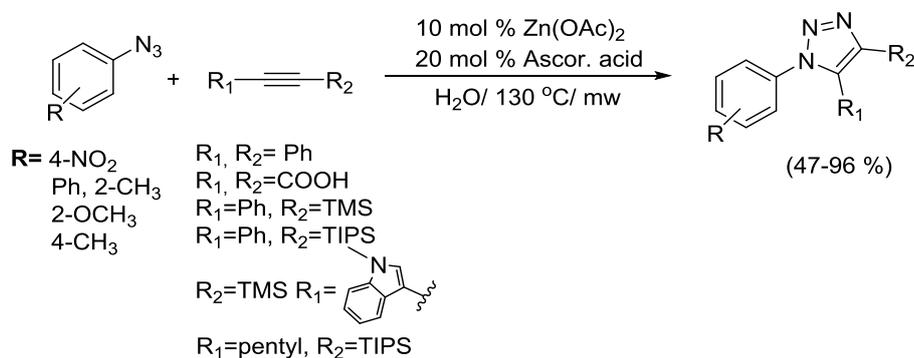
Регоселективный синтез 1,4,5-тризамещенных-1,2,3-триазолов в присутствии $Zn(OAc)_2$ /аскорбиновая кислота в воде

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, г. Томск, 634050, Россия, e-mail: morozovama@tpu.ru

Открытая R. Huisgen [1] в 20 веке реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов и ацетиленов с образованием 1,2,3 – триазолов приводит к образованию двух изомеров. В 2001 году научной группой V.V. Fokin [2] показано возможность селективного получения 1,4-дизамещенных триазолов в присутствии Cu-содержащих катализаторов. Однако данный тип катализаторов способен активировать только терминальные ацетилены. В 2005 гуду G.C. Jia [3] показал, что Ru-содержащие катализаторы способны не только катализировать реакцию ААС с образованием 1,5-дизамещенных-1,2,3-триазолов, но и активировать внутренние алкины с образованием 1,4,5-тризамещенных,1,2,3-триазолов.

Ранее нами была показана возможность проведения реакции ААС ароматических азидов и терминальных ацетиленов в присутствии 10 mol % $Zn(OAc)_2$ /20 mol % аскорбиновой кислоты в воде [4]. В данной работе мы продемонстрировали возможность проведения реакции ZnAAC ароматических азидов и внутренних алкинов по общей схеме:



Структура полученных продуктов анализировалось методами ЯМР-спектроскопией и рентгеноструктурным анализом.

В результате нами разработан более эффективный и селективный метод образования 1,4,5-замещенных-1,2,3-триазолов с высокими выходами по сравнению с ранее известными. Созданный нами метод позволяет получать соединения заданной структуры.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Государственного задания № 4.5924.2017/БЧ

Литература

- Huisgen, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 565–598
- Rostovtsev, V.V., and et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596–2599
- Zhang, L. and et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15998–15999
- Morozova, M.A., and et al *Dombay Organic Conference Cluster, DOCC-2016* **2016**, 214

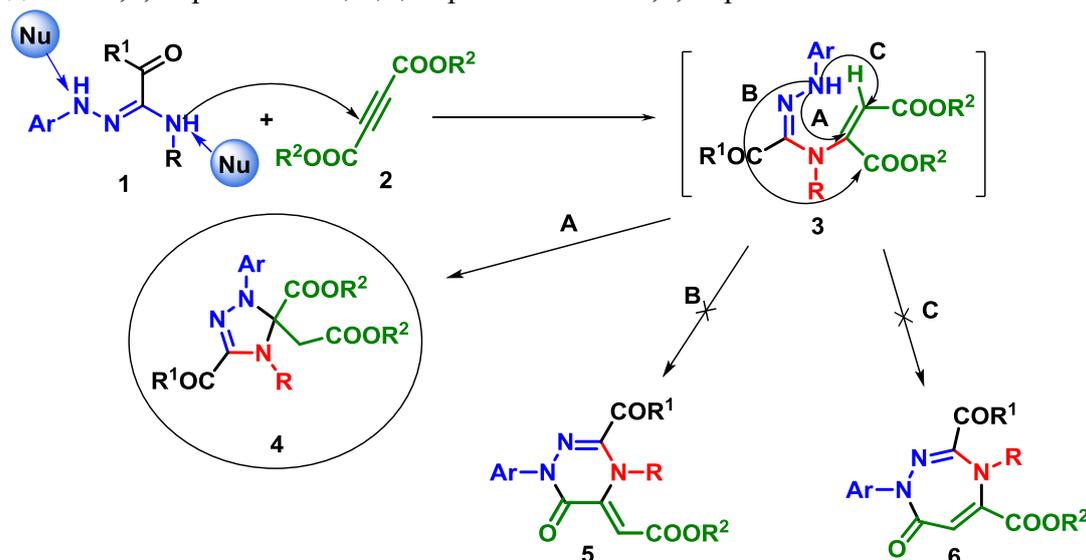
4,5-ДИГИДРО-1,2,4-ТРИАЗОЛЫ – НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ФЛУОРОФОРЫ

О.О. Нестеренко, Н.П. Бельская

Уральский Федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия, e-mail: oljanstrnk@mail.ru

В литературе широко известны реакции эфиров ацетилендикарбоновой кислоты (ЭАК) с соединениями, имеющими два различных нуклеофильных центра (С-, N-, S) (тиомочевина, амидины, тиоамиды, гуанидины) [1-3]. Однако взаимодействие ЭАК с соединениями, содержащими одновременно два N-нуклеофильных центра, мало изучено, а реакции с амидразонами, до наших исследований, не были представлены совсем.

При взаимодействии аминогидразонов **1** с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (ДМАД) **2**, возможно образование различных по размеру азотсодержащих гетероциклов. Можно предположить, что атом азота аминного фрагмента будет атаковать атом углерода ДМАД с образованием интермедиата **3**. Дальнейшее превращение соединения **3** может осуществляться по трем направлениям и приводить к 1,2,4-триазолам **4**, 1,2,4-триазинам **5** и 1,2,4-триазепинам **6**.



Единственным продуктом реакции взаимодействия аминогидразонов **1** с ДМАД **2** был 4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол **4**. Для этой реакции были подобраны оптимальные условия.

Индивидуальность и структура полученных соединений установлена с помощью данных ЯМР¹H и ¹³C, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Было изучено и определено влияние структуры триазолов **4** на фотофизические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00327 мол_a)

Литература

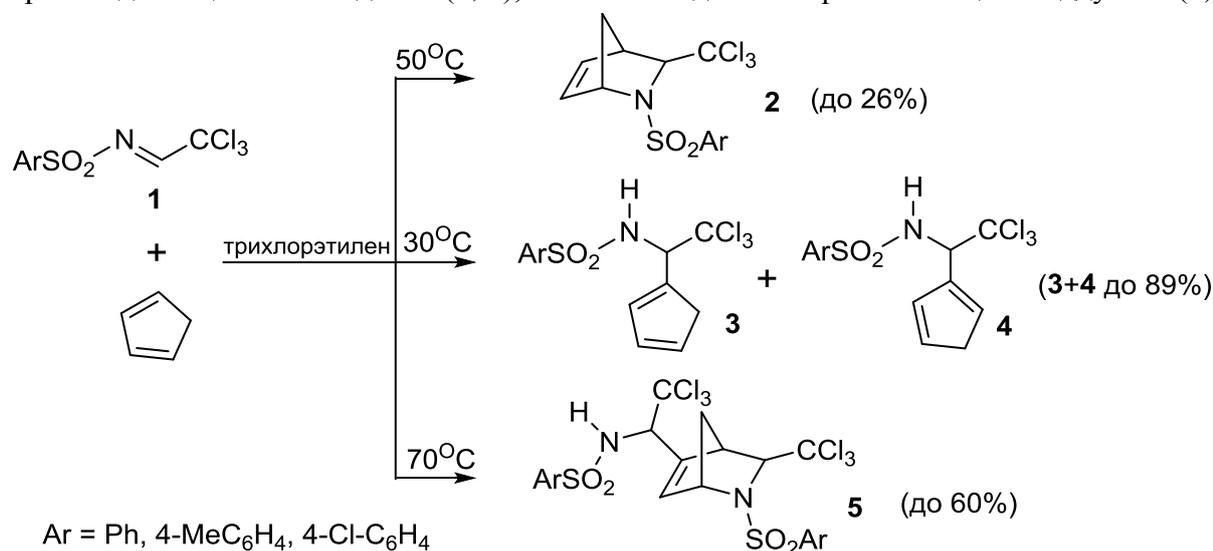
1. I. Erden, G. Ozer, C. Hoarau, W. Cao. *J. Heterocycl. Chem.*, 2006, **43**, 395-399.
2. V. S. Berseneva, Y. Yu. Morzherin, W. Dehaen, I. Luyten, V. A. Bakulev. *Tetrahedron*, 2001, **57**, 11, 2179-2184.
3. N. D. Heindel, C. C. Ho Ko. *J. Org. Chem.*, 1970, 1007-1011.

НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНОВ ХЛОРАЛЯ С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ

И.В. Никитин, Г.Н. Чернышёва, И.Б. Розенцвейг

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: gelya2010@irioch.irk.ru

Ранее было показано, что арилсульфонилимины полигалогенальдегидов в реакциях с цикlopentadiеном выступают в роли гетеродиенофилов, образуя продукты [4+2] циклоприсоединения [1,2]. В настоящей работе нами впервые установлено, что в зависимости от условий реакция сульфонилиминов (1) может не только приводить к циклоаддуктам (2), но и протекать с образованием новых амидоалкилированных производных цикlopentadiена (3, 4), а также амидоалкилированных циклоаддуктов (5).



Сульфонилимины (1) были синтезированы реакцией N,N-дихлораренсульфонамидов с трихлорэтиленом [1]. Для уменьшения трудоемкости процесса имины (1) в индивидуальном виде не выделяли, а вовлекали во взаимодействие с цикlopentadiеном в избытке того же трихлорэтилена. Для получения циклоаддуктов (2) оптимальным является нагревание, в то время как соединения (3, 4, 5) образуются в более мягких условиях при температуре не выше 30°C.

Строение новых соединений (2-5) доказано совокупностью физико-химических методов. Синтезированные сульфонамидные производные цикlopentadiена представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества и перспективные реагенты на пути получения карбо- и гетероциклических производных сульфонамидного ряда, а также комплексов с металлами.

1. Левковская Г.Г., Дроздова Т.И., Розенцвейг И.Б., Мирскова А.Н. // *Усп. Хим.* **1999**, 68, 638.
2. Мирскова А.Н., Гогоберидзе И.Т. и др. // *ЖорХ.* **1983**. Т. 19. Вып. 8. С. 1744.

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)АЦЕТАМИДА

А.Ю. Никонов, Н.Ф. Лазарева, Н.Н. Чипанина, Л.П. Ознобихина, И.В. Стерхова, А.И. Албанов

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

N-(2-Гидроксифенил)ацетамид является структурным изомером парацетамола и проявляет биологическую активность. Его силилирование гексаметилдисилазаном или триметилхлорсиланом приводит к образованию N-(2-(триметилсилилокси)фенил)-ацетамида **1**. Соединение **1** реагирует с $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ в присутствии триэтиламина образуя шестичленное гетероциклическое соединение – 4-ацетил-2,2-диметил-3,4-дигидро-2H-1,4,2-бензоксазасилин **2** (схема 1), структура которого подтверждена данными мультядерной спектроскопии ЯМР и РСА (рис. 1) [1].

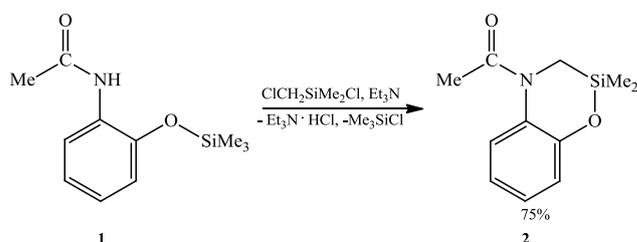


Схема 1.

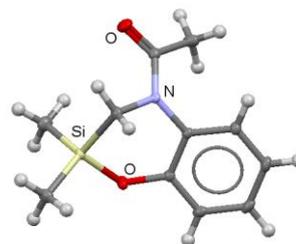


Рис. 1. Структура соединения **2**.

N-(2-Гидроксифенил)ацетамид взаимодействует с дихлорсиланами MeRSiCl_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Vinyl, Ph) в среде бензола в присутствии триэтиламина с образованием соединений **3-5** (схема 2). Методами ЯМР и ИК спектроскопии было показано, что эти соединения существуют в виде смеси изомеров – соответствующих амидов **3a-5a** (3-ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилолов) и имидатов **3b-5b** (2,4-диметил-2-органилбензо[1,3,5,2]диоксазасилепинов). Структура амида **3a** (рис. 2) подтверждена методом РСА.

Установлено, что взаимодействие амида **3a** со спиртами и водой приводит к расщеплению связи Si-N и образованию соответствующих алкоксисиланов и силанола.

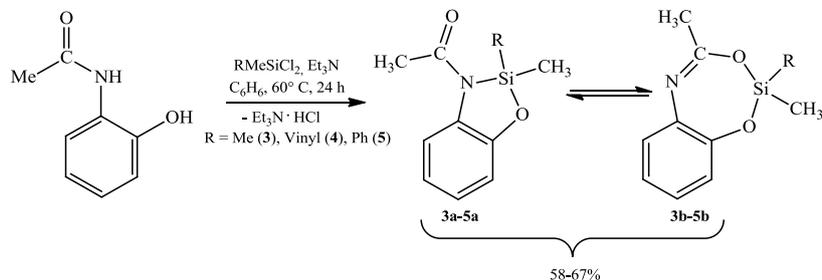


Схема 2.

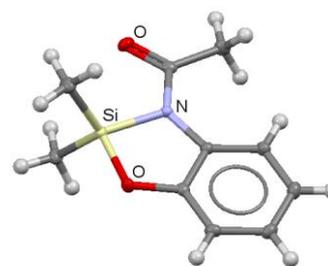


Рис. 2. Структура соединения **3a**.

Литература

1. Nikonov, A. Yu. *J. Mol. Struct.* **2016**, 1122, 10-17.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТИПОВ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕСТ-СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ Si-ОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

Е.Н. Оборина, С.Н. Адамович

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

Дизайн сорбционных, хромогенных материалов на основе Si-органических мономеров для определения и разделения тяжелых (Fe, Cd, Zn), цветных (Co, Ni, Cu), токсичных (Pb, Hg, As), благородных (Ag, Au, Rh, Pd, Pt), редкоземельных (Ce, Tb) и радиоактивных элементов является актуальной задачей.

Синтезированные нами мономеры – силаны $YHN(CH_2)_3Si(OR)_3$, силатраны $YHN(CH_2)_3Si(OCH_2CH_2)_3N$ и полиорганосилсесквиоксаны $[YHN(CH_2)_3SiO_{1.5}]_n$, содержащие такие ионогенные или комплексообразующие группировки (Y), как дитиокарбаминовая, бигуанидиновая, тиурамдисульфидная и др. оказались эффективными сорбентами.

Впервые обнаружено, что их взаимодействие с рядом ионов металлов сопровождается появлением специфической (красной, желтой, зеленой и др.) окраски (металлохромизм).

Это открытие привело к получению «тест-систем» нового поколения – порошковых (в случае полимеров) и индикаторной бумаги (в случае мономеров) [1-3].

Полученные тест-системы открывают предельно простой путь к созданию на их основе новых химических «тест-методов».

Металлокомплексы силанов $MX_n \leftarrow YHN(CH_2)_nSi(OR)_3$, силатранов $MX_n \leftarrow YHN(CH_2)_nSi(OCH_2CH_2)_3N$ и селсесквиоксанов $[YHN(CH_2)_nSiO_{1.5}]_n$ являются потенциальными катализаторами химических реакций (гидрометаллирования этиленов и ацетиленов) [4], а также биологически активных соединений [5].

Литература

- 1 Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Григорьева О.Ю., Воронков М.Г., *Успехи химии*, 2013, 82, С. 449-464.
- 2 Воронков М.Г., Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Белоусова Л.И., *Изв.АН. Сер. хим.*, 2016, 1, 245.
- 3 Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Белоусова Л.И., Ларина Л.И., *Изв.АН. Сер. хим.*, 2016, 4, 1023.
- 4 Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 9, 2275.
- 5 Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н., *Изв.АН. Сер. хим.*, 2012, 10, 1993.

НОВЫЕ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫЕ ИМИННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 3-АМИНОПРОПИЛСИЛАТРАНА

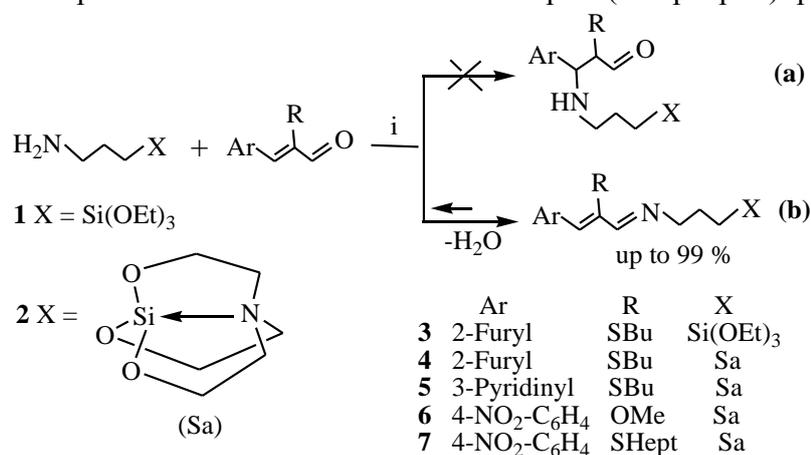
Е.Н. Оборина, Н.В. Вчисло, С.Н. Адамович

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

Внутрикомплексные кремнийорганические эфиры биогенных алканоламинов – «силатраны» $R-Si(OCHR^1CH_2)_3N$, где $R = Hal, Alk, Oalk, Ar, Het(Ar)$ и др., давно привлекают внимание исследователей во всем мире [1]. Существуют немногочисленные примеры взаимодействия 3-аминопропилсилатрана с насыщенными альдегидами. При этом образуются силатраны с заместителем R у атома кремния, в котором содержится иминная группа $C=N$. Такие функционализированные силатраны оказались селективными адсорбентами ионов меди [2], а также показали ростстимулирующую [3] и противораковую активность [4].

На основе реакции альдольной конденсации арил(гетарил)альдегидов с 2-алкокси- и 2-алкилтиоацетальдегидами нами разработан удобный стереоселективный метод синтеза оригинальных α,β -ненасыщенных альдегидов – (Z)-2-алкокси- и (Z)-2-алкилтио-3-арил-(гетероарил)пропеналей общей формулы $Het(Ar)CH=C(YR)C(H)=O$ (где $Ar = \text{фенил, фурил, пиридинил}$ и др., $Y = O, S$) [5]. Такие α,β -ненасыщенные альдегиды являются высоко-реакционноспособными соединениями и представляют значительный теоретический [6], и практический интерес.

С целью получения новых фармакологически активных гибридов нами впервые осуществлена реакция 3-аминопропилтриэтоксисилана и 3-аминопропилсилатрана с синтезированными ранее 2-алкокси- и 2-алкилтио-3-арил-(гетероарил)пропенальями.



Таким образом на основе 3-аминопропилсилатрана и 2-алкокси- и 2-алкилтио-3-арил-(гетероарил)пропеналей синтезирован новый класс силатранов.

Литература

1. J. K. Puri, R. Singh and V. K. Chahal, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 1791.
2. R. Mutneja, R. Singh, V. Kaur, J. Wagler, S. Felsch and E. Kroke, *New J. Chem.*, 2016, 40, 1640.
3. Y. Lin, Bo Song, A. Han, F. Ye and Z. Xie, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2011, 186, 298.
4. N. A. Keiko, N. V. Vchislo, E. A. Verochkina, Y. A. Chuvashov and L. I. Larina, *Mendeleev Commun.*, 2016, 26, 431.
5. A. D. J. Calow, J. J. Carbó, J. Cid, E. Fernández and A. Whiting, *J. Org. Chem.*, 2014, 79, 5163.
6. A. A. Guryev, M. V. Anokhin, A. D. Averin and I. P. Beletskaya, *Mendeleev Commun.*, 2016, 26, 469.

ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА ХЛОРА НА БРОМ И ЙОД В 5-ХЛОРПИРАЗОЛАХ В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

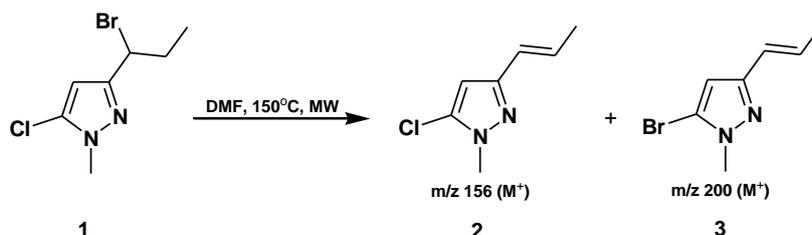
А.В. Попов, В.А. Кобелевская

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

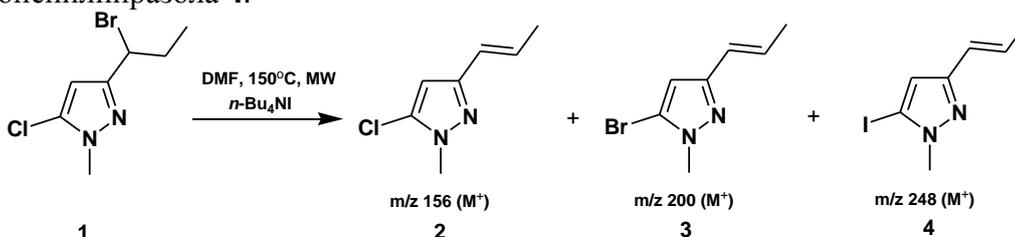
Галогенсодержащие пиразолы являются универсальными строительными блоками для фармацевтической и комбинаторной химии, что обуславливает необходимость поиска синтетически простых методов их получения. В отличие от 4-галогенпиразолов, получаемых прямым введением атома галогена в положение 4 пиразольного кольца, синтез 3- и 5-галогензамещенных пиразолов является более затруднительным: включает в себя несколько стадий, требует строго выдерживания условий процесса и малодоступных, часто неустойчивых, исходных реагентов [1].

Доступность 5-галогенпиразолов обеспечена разработкой одностадийного, региоспецифичного, эффективного метода их синтеза из 2,2-дигалогенвинилкетонов и гидразинов. Однако в настоящее время большее применение в синтезе разнообразных производных пиразола нашли 5-бром- и 5-йодпиразолы.

С целью создания подходов к синтезу 5-бром- и 5-йодпиразолов нами изучены реакции 5-хлорпиразолов с четвертичными аммониевыми солями. Найдено, что при дегидробромировании 3-(1-бромпропил)-5-хлорпиразола **1** при микроволновой активации в ДМФА образуется не только 3-пропенилпиразол **2** (выход 75%), но и 5-бром-3-пропенилпиразол **3** в количестве 3%. По-видимому, образующийся в реакции диметиламмонийбромид участвует в обменном процессе с 5-хлорпиразолом с замещением хлора на бром. При проведении реакции в присутствии эквимольного количества *тетра*-*n*-бутиламмоний бромида содержание пиразола **3** увеличивается до 15%.



При вовлечении в процесс в качестве четвертичной аммониевой соли *тетра*-*n*-бутиламмонийиодида наряду с 5-хлор- и 5-бромпиразолами наблюдается образование 5-йод-3-пропенилпиразола **4**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00119). Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Литература

1. Janin, Y. L. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3924-3958.

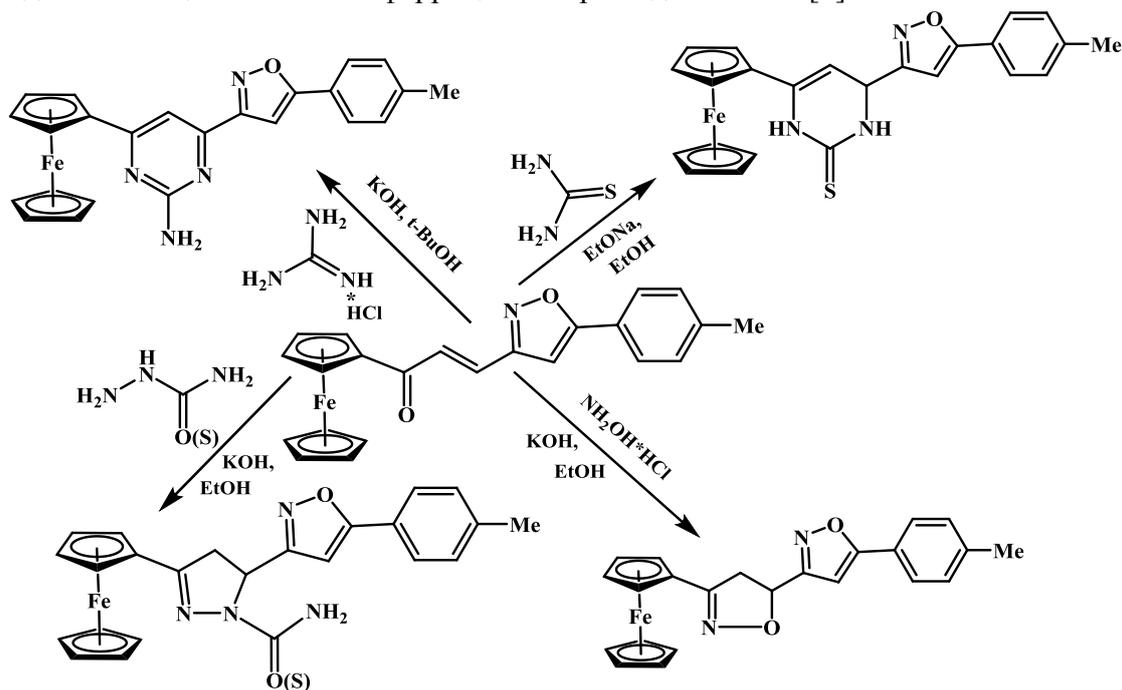
ПРОИЗВОДНЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ АЛЬДЕГИДФЕНОЛОВ И 1,2-АЗОЛОВ

А.В. Клецков^{а)}, И.А. Колесник^{а)}, С.К. Петкевич^{а)}, Е.А. Дикусар^{а)}, В.И. Поткин^{а)},
А.В. Попов^{б)}, И.Б. Розенцвейг^{б)}

^{а)} Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова д.13, г. Минск, 220072, Республика Беларусь, e-mail: avkletskov@gmail.com

^{б)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия

Конденсацией ацетилферроцена с 5-арилизоксазолил- и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбальдегидами синтезированы (*E*)-3-(1,2-азол-3-ил)-1-ферроценилпроп-2-ен-1-оны (аналоги халконов). На примере 5-(*n*-толил)изоксазолилхалкона путем его взаимодействия с семикарбазидом и тиосемикарбазидом получены производные 4,5-дигидро-1*H*-пиразола, гетероциклизацией 5-(*n*-толил)изоксазолилхалкона с гидросиламином синтезировано функционально замещенное производное 4,5-дигидроизоксазола. Установлено, что взаимодействие азолилферроценилхалконов с гуанидином протекает с образованием аминопиримидинов со структурными фрагментами ферроцена и азола в одной молекуле, а реакция с иомочевинной приводит к замещенным азолилферроценилпиримидинтионам [1].



Получены цимантренилхалконы – исходные соединениями для синтеза гибридных производных, содержащих в молекуле фрагменты цимантрена, 1,2-азолов и других азотистых гетероциклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант X15CO-006) и Сибирского отделения Российской академии наук (грант № 4).

Литература

1. Поткин, В.И.; Петкевич, С.К.; Клецков, А.В.; Колесник, И.А.; Зверева, Т.Д.; Жуковская, Н.А.; Левковская, Г.Г.; Розенцвейг, И.Б. *ЖорХ*, в печати.

БИОАКТИВНЫЕ КОНЬЮГАТЫ ДИПЕПТИДОВ С 5-(*n*-ТОЛИЛ)ИЗОКСАЗОЛОМ И 4,5-ДИХЛОРИЗОТИАЗОЛОМ

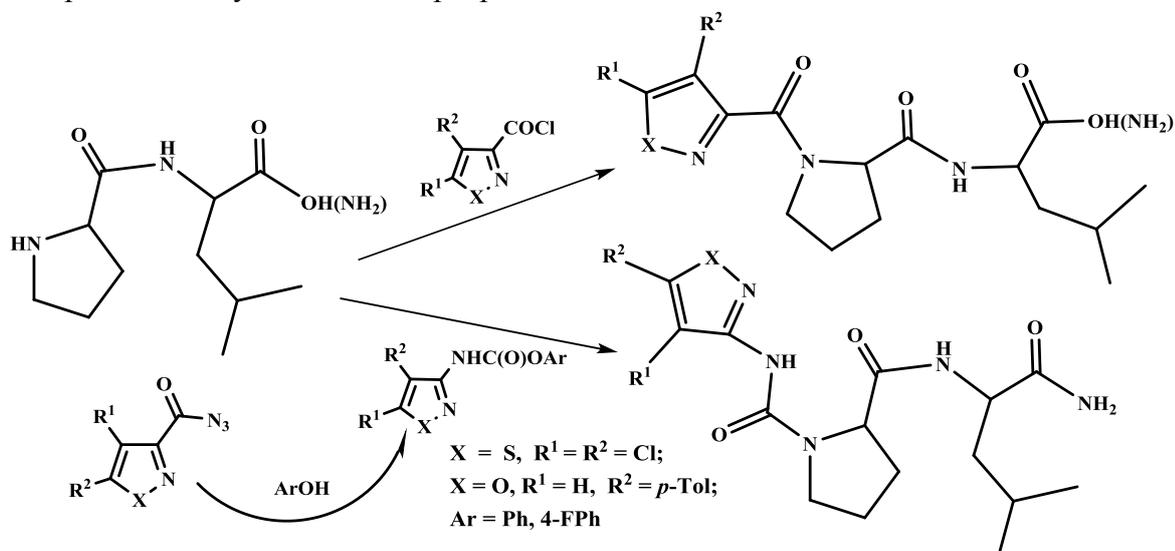
А.В. Клецков^{а)}, И.А. Колесник^{а)}, С.К. Петкевич^{а)}, Е.А. Дикусар^{а)}, В.А. Книжников^{а)},
А.В. Попов^{с)}, Ю.П. Стукач^{б)}, С.Г. Пашкевич^{б)}, М.О. Досина^{б)}, В.А. Кульчицкий^{б)},
В.И. Поткин^{а)}

^{а)} Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова д.13, г. Минск, 220072, Республика Беларусь, e-mail: avkletskov@gmail.com

^{б)} Институт физиологии НАН Беларуси, ул. Академическая д.28, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

^{с)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия

Производные пептидов являются основой различных медицинских препаратов. С другой стороны, установлено, что функционализированные изоксазолы и изотиазолы способны усиливать биологическое действие цитотоксических субстанций и пестицидов [1]. В процессе работы нами осуществлено направленное химическое модифицирование дипептида Pro-Leu и его амида путем введения в их молекулы остатков 4,5-дихлоризотиазола и 5-(*n*-толил)изоксазола через амидный и карбамидный линкеры. В результате получены их ранее неизвестные конъюгаты с 1,2-азолами – аналоги лекарственных субстанций нейротропного действия.



По данным тестирования поведенческих реакций крыс в крестообразном лабиринте в Институте физиологии НАН Беларуси у конъюгата Pro-Leu с 4,5-дихлоризотиазолом выявлены различной выраженности и направленности нейротропные эффекты. В частности, при интраназальном введении изотиазолиламида Pro-Leu у крыс наблюдалось снижение времени замирания, а также увеличение количества линий пересечения центрального сектора и посещений закрытого сектора. Полученные данные являются основой для дальнейших работ по избирательному модифицированию пептидов с использованием 1,2-азолов и регулированию их физиологического действия.

Литература

Potkin, V.I.; Kletskov, A.V.; Petkevich, S.K.; Pashkevich, S.G.; Kazbanov, V.V.; Denisov, A.A.; Kulchitsky, V.A. *Heterocyclic Letters*. **2015**, 1, 11-19.

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ХИМИЧЕСКИХ СДВИГАХ ЯМР ^{13}C ХАЛЬКОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю.Ю. Русаков, И.Л. Русакова

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск,
664033, Россия, e-mail: rusakov82@mail.ru*

Проводимые в последние годы исследования релятивистских эффектов в параметрах спектров ЯМР ^{13}C серо- селено- и теллуруорганических соединений открывают новые возможности в структурных исследованиях халькогенорганических молекул. В данной работе проведено систематическое изучение изменения величины ошибки для нерелятивистских расчётов химических сдвигов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C в широком ряду модельных халькогенидов в зависимости от атомного номера халькогена, гибридизации атома углерода и его положения в молекуле относительно атома халькогена. Обсуждаемая ошибка связана с пренебрежением влияния релятивистских эффектов тяжёлого атома (халькогена) на близкорасположенные атомы легкого элемента (углерода) при нерелятивистских расчётах молекулярных свойств второго порядка, то есть без учета релятивистских эффектов.

Релятивистские расчёты химических сдвигов ЯМР ^{13}C халькогенорганических соединений были проведены на уровне четырёхкомпонентного уравнения Дирака-Кона-Шама при использовании релятивистских базисных наборов Дайла на всех атомах. Было показано, что для всех изученных модельных соединений (алкан-, алкен- и алкинхалькогениды) происходит рост величины эффекта тяжёлого атома как на α -, так и на β -углероде при последовательном увеличении атомного номера халькогена X (X = S, Se, Te) и, с другой стороны, s-характера атома углерода. Эффект тяжёлого атома во всех рассмотренных случаях для простых халькогенидов приводит к смещению сигнала ЯМР ^{13}C в сильное поле. При этом для α -углерода такое смещение достигает 27 м.д. в этинтеллуриде, в то время как в этантиоле оно составляет всего 2 м.д. Для β -углерода эффект тяжёлого атома значительно слабее, и его величина составляет всего около 1 – 3 м.д. Также было установлено, что влияние тяжёлого халькогена на величину химического сдвига в спектрах ЯМР ^{13}C систематически уменьшается почти до нуля при уменьшении числа неподелённых пар атома халькогена. Так, для атома углерода в диметилтеллуриде данный эффект составляет почти 24 м.д., в то время как в тетраметилтеллуриде он составляет менее 6 м.д., а в гексаметилтеллуриде – всего 2 м.д. Показано, что эффект тяжёлого халькогена во всех случаях практически полностью определяется релятивистскими эффектами спин-орбитального взаимодействия, в то время как скалярные эффекты оказывают лишь незначительное воздействие, не превышающее 10 – 20 % от величины наблюдаемого эффекта.

Отдельный интерес вызывает обнаруженная в ходе исследований крайне сильная стереохимическая зависимость эффекта тяжёлого атома на γ -углероде в селено- и теллурукетонах. Так, в модельном бутан-2-теллуриде при внутреннем вращении этильного фрагмента величина обсуждаемого эффекта на γ -углероде изменяется почти на 20 м.д., достигая максимума при ортогональной ориентации двойной связи C=Te и этильного фрагмента. Установленная закономерность представляет исключительный интерес для стереохимических исследований селено- и теллурукетонов широкого ряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант РФФ № 14-13-00215, науч. рук. – проф. Л.Б. Кривдин).

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНЫХ И СКАЛЯРНЫХ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭФФЕКТОВ В КОНСТАНТАХ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ СЕЛЕНА

И.Л. Русакова, Ю.Ю. Русаков

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

Проявление спин-орбитальных и скалярных эффектов в магнитных свойствах второго порядка, таких как константы спин-спинового взаимодействия (КССВ), становится заметным уже для элементов четвертого периода. Так, в работе [1] были исследованы семь различных типов КССВ с участием «тяжелого» атома селена, ${}^1J(\text{Se}, X)$, $X = {}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{15}\text{N}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^{29}\text{Si}$, ${}^{31}\text{P}$ и ${}^{77}\text{Se}$. Нерелятивистские значения КССВ были рассчитаны с помощью коррелированного метода поляризованного пропагатора второго порядка с амплитудами одно- и двукратно возбужденных состояний из метода связанных кластеров, SOPPA(CCSD). Релятивистские эффекты в значениях КССВ были рассчитаны с помощью четырехкомпонентных методов, основанных на теории функционала электронной плотности и приближения случайной фазы. В ходе проведенного исследования нами была показана большая роль релятивистских эффектов, достигающих 60% от полного значения констант ${}^1J(\text{Se}, X)$, в то время как для константы ${}^1J(\text{Se}, \text{Se})$ этот вклад составил около 170% (!) от полного значения. По результатам нерелятивистского рассмотрения Ферми-контактный вклад во всех изученных КССВ ${}^1J(\text{Se}, X)$ оказался доминирующим, в то время как механизмы передачи спин-спинового взаимодействия, вовлекающие орбитальные электронные токи, проявились намного слабее. На четырехкомпонентном релятивистском уровне полную величину КССВ нельзя четко разделить на составляющие вклады, однако исключение из Гамильтониана спиновой части дает возможность рассчитать скалярную составляющую КССВ, куда входит скалярная релятивистская поправка Дарвина (релятивистская флуктуация электрона относительно своего усредненного положения) и классическая поправка на массу-скорость (релятивистское увеличение массы электрона, движущегося со субсветовой скоростью в поле тяжелого ядра). Релятивистская скалярная составляющая КССВ ${}^1J(\text{Se}, X)$ во всех рассмотренных соединениях оказалась доминирующей, в то время как роль спин-орбитального взаимодействия оказалась несущественной.

Таким образом, нами впервые показано, что пренебрежение релятивистскими эффектами, особенно скалярными, при расчете КССВ ${}^1J(\text{Se}, X)$ приводит к заметному уменьшению точности в сравнении с экспериментом. В частности, средняя относительная ошибка для теоретических значений рассмотренных КССВ ${}^1J(\text{Se}, X)$, рассчитанных на высоком коррелированном уровне в рамках метода SOPPA(CCSD) без учета релятивизма, составляет 20%, в то время как полный учет релятивизма на четырехкомпонентном уровне снижает среднюю относительную ошибку до 10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант РНФ № 14-13-00215, науч. рук. – проф. Л.Б. Кривдин).

Литература

[1] I.L. Rusakova, Yu.Yu. Rusakov, L.B. Krivdin. *Magn. Reson. Chem.* **2014**, 52, 500-510.

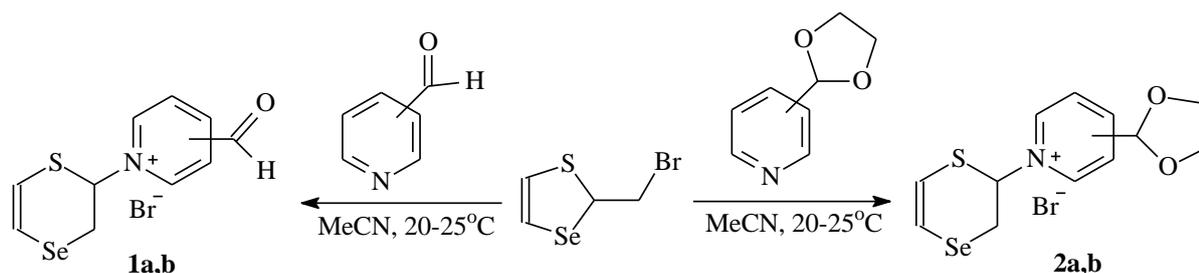
РЕАКЦИИ 2-БРОММЕТИЛ-1,3-ТИАСЕЛЕНОЛА С ПИРИДИНАЛЬДЕГИДАМИ И ПИРИДИНДИОКСАЛАНАМИ

Ю.И. Рыкунова, М.В. Пензик, В.А. Потапов, С.В. Амосова

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

Нами проводятся систематические исследования реакционной способности 2-бромметил-1,3-тиаселенола, полученного на основе дивинилсульфида и дибромида селена [1]. Реакция нуклеофильного замещения с пиридинальдегидами и пиридиндиоксаланами сопровождается перегруппировкой с расширением цикла и генерированием новой С-Н связи.

Показано, что при взаимодействии 2-бромметил-1,3-тиаселенола с 2-, 3- и 4-пиридинальдегидами в среде MeCN при комнатной температуре образуются соответствующие ранее неизвестные бромиды 1-(2,3-дигидро-1,4-тиаселенин-2-ил)-формилпиридиния. Установлено, что положение альдегидной группы в пиридиновом кольце существенным образом влияет на протекание реакции. Наиболее легко протекает реакция с 3-пиридинальдегидом (выход **1a** 81%), с 4-пиридинальдегидом реакция идет менее селективно и с меньшим выходом (выход **1b** 76%), в случае 2-пиридинальдегида реакция приводит к трудноразделимой смеси веществ.



Изучены реакции 2-бромметил-1,3-тиаселенола с 3- и 4-пиридиндиоксаланами, которые протекают в среде MeCN при комнатной температуре с образованием неизвестных ранее бромидов 1-(2,3-дигидро-1,4-тиаселенин-2-ил)-3(или 4)-(1,3-диоксалан-2-ил)пиридиния.

Закономерности, найденные для реакций с пиридинальдегидами, проявляются и в этих реакциях. Реакция с 3-пиридиндиоксаланом протекает селективно, образование побочных продуктов практически не наблюдается, выход соединения **2a** составил 84%. В случае 4-пиридиндиоксалана реакция протекает аналогично, однако наблюдается образование незначительного количества побочных продуктов. Выход соединения **2b** составляет 80%.

Структура полученных соединений доказана с помощью ЯМР спектроскопии (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{77}Se), состав подтвержден данными элементного анализа.

Непредельные сераселенсодержащие соединения, в том числе гетероциклические – потенциально биологически активные вещества. Функционализация их фармакофорными азотсодержащими гетероциклами позволит конструировать новые прекурсоры для высокоэффективных лекарственных средств.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований Президиума РАН №8 (проект № 8.16).

Литература

1. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., Potapov V.A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 306.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ 2,2'- И 2,3'-БИПИРРОЛОВ ИЗ ИМИНОПИРРОЛИЗИНОВ И ХЛОРАЦЕТОФЕНОНА

Е.Ф. Сагитова, О.В. Петрова, Л.Н. Собенина, Б.А. Трофимов

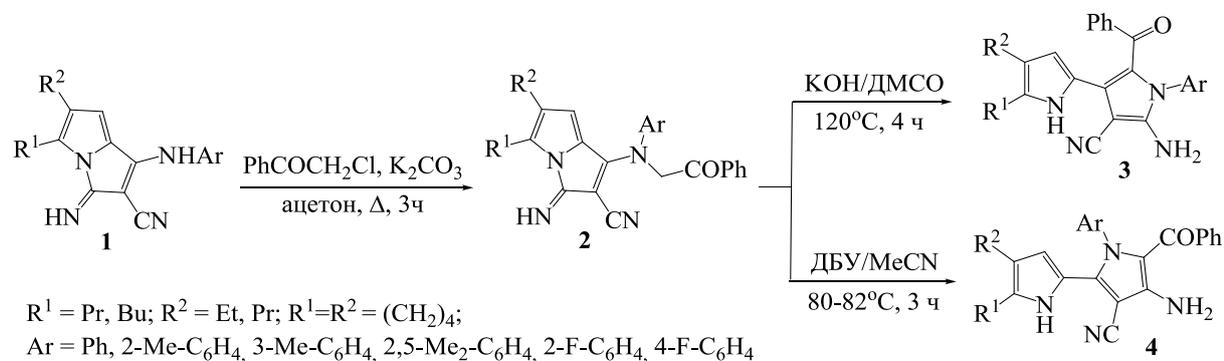
Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: sagitova@irioch.irk.ru

Разработка методов получения бипирролов, входящих в состав многих природных соединений, является одной из приоритетных целей тонкого органического синтеза, поскольку они являются потенциальными лекарственными препаратами или их прекурсорами.

Среди известных к настоящему времени методов синтеза бипирролов практически отсутствуют способы, позволяющие получать несимметричные функционализированные бипирролы.

Исследуя синтетический потенциал 1-анилино-3-иминопирролизинов **1**, легко доступных из 2-(1-алкилтио-2,2-дицианоэтилен)пирролов и анилина [1], мы обнаружили, что их реакция с α -хлорацетофеноном в ацетоне в присутствии K_2CO_3 приводит к бензоилметиланилинопирролизинам **2**, которые в системе КОН/ДМСО неожиданно превращаются в 2,3'-бипирролы **3** с выходом 12-26% [2].

При использовании вместо системы КОН/ДМСО органического основания – диазабициклоундецена (ДБУ) и кипящего ацетонитрила (3 ч) рециклизация пирролизинов **2** протекает в другом направлении: селективно образуются 2,2'-бипирролы **4** с выходами до 94%.



Синтезированные таким образом бипирролы сохраняют доступные для дальнейших модификаций функциональные группы, такие как нитрильная, амино и бензоильная. Это даёт возможность их использования в качестве новых строительных блоков в синтезе гетероциклических ансамблей: пирролотетразинов, пирролотриазинов, пирролопиридинов, пирролопиримидинов – новых классов соединений со вторым пиррольным кольцом.

Литература

- 1) Petrova, O. V.; Sagitova, E. F.; Ushakov, I. A.; Sobenina, L. N.; Mikhaleva, A. I.; Trofimov, B. A. *J. Sulfur Chem.* **2015**, 36, 145.
- 2) Petrova, O. V.; Sagitova, E. F.; Sobenina, L. N.; Ushakov, I. A.; Borodina, T. N.; Smirnov, V. I.; Trofimov, B. A. *Tetraheron Lett.* **2016**, 57, 3652.

СИНТЕЗ 1,3-ОКСАЗОЛИДИНОВ ИЗ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ АМИНОСПИРТОВ И ПРОПАРГИЛОВОГО ЭФИРА САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ СОДЕЙСТВИИ

Е.Х. Садыков, Н.А. Лобанова

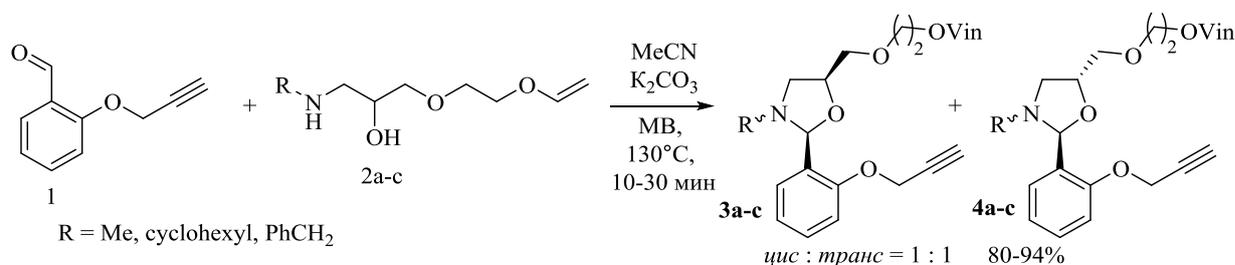
*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск,
664033, Россия, e-mail: esad@irioch.irk.ru*

Производные 1,3-оксазолидинов проявляют разнообразную биологическую активность (противораковая [1], антибактериальная [2], противотуберкулёзная [3]), а также широко применяются в асимметрическом синтезе в качестве вспомогательных хиральных реагентов [4] и хиральных лигандов в металлокомплексном катализе [5].

В настоящей работе нами впервые синтезированы полифункциональные оксазолидины **3a-c**, **4a-c** на основе виниловых эфиров аминоспиртов и пропаргилового эфира салицилового альдегида, содержащие в своей структуре высокореакционную винилоксигруппу и тройную углерод-углеродную связь.

Реакцию альдегида **1** с виниловыми эфирами аминоспиртов **2a-c** осуществляли при МВ облучении (реактор Anton Paar «Monowave 300», MeCN, K₂CO₃, 130°C, 10-30 мин), а также, с целью выявления специфического микроволнового эффекта, в условиях классического конвекционного нагревания (кипячением в бензоле, толуоле, ксилоле с азеотропной отгонкой воды).

В обоих случаях в результате реакции образуется смесь *цис*- и *транс*-диастереомерных оксазолидинов **3a-c** и **4a-c** в соотношении 1:1 (согласно данным ЯМР ¹H) с выходами до 94%, при этом время реакции в случае МВ содействия уменьшается с 6-40 ч до 10-30 мин.



Полученные полифункциональные 1,3-оксазолидины могут рассматриваться как перспективные строительные блоки и мономеры для органического синтеза.

Литература

1. Andrade, S. F.; Teixeira, C. S.; Ramos, J. P. et al. *MedChemComm.* **2014**, *5*, 1693-1699.
2. Yu, L.; Zhou, W.; Wang, Z. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 1541-1544.
3. Rodrigues-Junior, V. S.; Villela, A. D.; Gonçalves, R.S.B. et al. *Int. J. Antimicrob. Agents.* **2016**, *48*, 203-207.
4. Agami, C.; Couty, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 677-685.
5. Wolf, C.; Xu, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3339-3350.

О СЕЛЕКТИВНОСТИ КАРБАМОИЛИРОВАНИЯ ПИРРОЛОВ

Е.Х. Садыков, Л.Е. Зеленков

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

Задача региоселективной модификации пиррольного ядра по-прежнему остается одной из важнейших для современной химии гетероциклических соединений. Примером одной из таких проблем может служить синтез *N,N*-диметил-2-пирролкарбоксамидов, являющихся важными прекурсорами в синтезе 8-галогензамещенных BODIPY [1].

Одним из классических методов получения 2-пирролкарбоксамидов является двухстадийный процесс, включающий ацилирование пирролов ангидридом трихлоруксусной кислоты, протекающей региоспецифично по α -положению пиррольного кольца, с последующим галоформным расщеплением трихлорацетильного производного аминами [2].

Альтернативным одностадийным способом получения 2-пирролкарбоксамидов является карбамоилирование пиррольного ядра под действием широкодоступного крупнотоннажного реагента – диметилкарбамоилхлорида. Так, в литературе сообщалось о синтезе 2-пирролкарбоксамидов, взаимодействием карбамоилхлорида с пирролом, протекающим в отсутствие катализатора, однако при этом отмечалось о безуспешности вовлечь в эту реакцию метилкарбамоилхлорид [3]. Как показали наши исследования реакция с диметилкарбамоилхлоридом не протекает в отсутствие катализатора. Поэтому нами была изучена селективность реакции карбамоилирования на примере 4,5,6,7-тетрагидроиндола **1** в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса ($ZnCl_2$, $AlCl_3$), металлического Zn (селективно ацилирует пирролы хлорангидридами кислот, образуя 2-ацилпирролы [4]), а также иодида калия [5]. Соотношение основных продуктов реакции представлено в таблице 1.

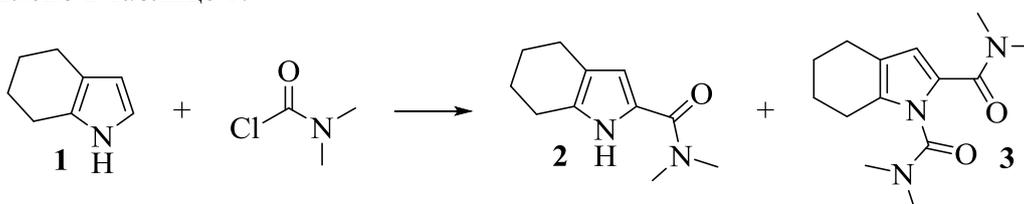


Таблица 1. Соотношение основных продуктов реакции

Катализатор	2	3
$ZnCl_2/Et_2O$	1	0.59
$ZnCl_2/ДХМ$	1	0.73
Zn	1	1.3
KI	1	2.3
$AlCl_3$	1	0

Как видно из таблицы наиболее селективно реакция протекает в присутствии хлорида алюминия.

Литература

1. Leen, V.; Yuan, P.; Wang, L. et al. *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 6150-6153.
2. Troegel, B. and Lindel, T. *Org. Lett.* **2011**, *14*, 468-471.
3. Treibs, A. and Derra, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1954**, 589, 174-175.
4. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Kondaji, G. et al. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 8133-8135.
5. Wakeham, R. J.; Taylor, J. E.; Bull, S. D. et al. *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 702-705.

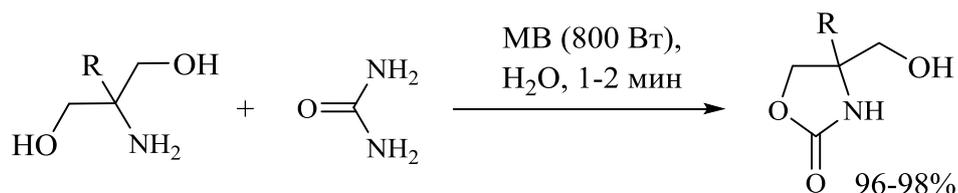
ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ОКСАЗОЛИДИН-2-ОНОВ ИЗ МНОГОАТОМНЫХ АМИНОСПИРТОВ И МОЧЕВИНЫ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ

Е.Х. Садыков, Н.А. Лобанова

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

Оксазолидин-2-оны являются востребованным классом гетероциклических соединений, что обусловлено широким спектром их фармакологической активности (антибактериальной, противовирусной, адренергической и т.д.), а также применением в асимметрическом синтезе в качестве хиральных вспомогательных веществ [1-3].

В настоящей работе нами предлагается простой и удобный способ получения 4-гидроксиметилзамещенных оксазолидин-2-онов на основе многоатомных аминоспиртов и мочевины максимально приближенный к требованиям «зеленой» химии. Реакцию проводили в воде при микроволновом облучении (800 Вт) в течение 1-2 мин. (для сравнения 1-2 ч при конвекционном нагреве).



R = Me, Et, CH₂CH₂OH.

Высокая селективность реакции и практически количественные выходы целевых продуктов выгодно отличают данный подход от классического конвекционного нагревания.

Синтезированные оксазолидин-2-оны могут использоваться в качестве строительных блоков для синтеза ряда новых потенциально биологически активных соединений.

Литература

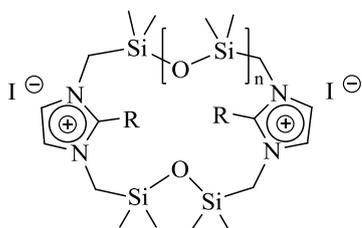
1. Касьян Л.И., Пальчиков В.А., Токарь А.В. Оксазагетероциклы на основе аминоспиртов, эпоксидов и азиридинов. Д.: Изд-во ДНУ, **2012**, 644.
2. Zappia, G.; Ingallina, C.; Ghirga, F.; Botta, V. In *Antimicrobials*; Marinelli, F.; Genilloud, O., Eds.; Springer: Berlin Heidelberg, **2014**, 247.
3. Pandit, N.; Singla, R. K.; Shrivastava, B. *Int. J. Med. Chem.*, **2012**, 2012, 24.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА NALDI TOF/TOF ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ И МИНОРНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ИМИДАЗОЛОВ С 1,3-БИС(ИОДМЕТИЛ)-1,1,3,3- ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНОМ

Е.Р. Санжеева, Л.В. Клыба,[®] Л.Г. Шагун, Л.В. Жилицкая

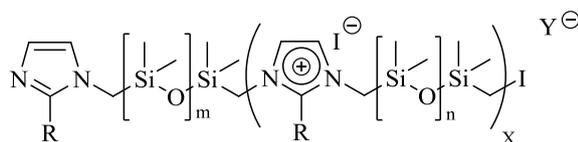
Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: klyba@irioch.irk.ru

Методом наноструктурированно-активированной лазерной десорбции/ионизации (NALDI) без использования матрицы впервые проведен анализ продуктов реакции имидазола и 2-метилимидазола с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном. На основании данных о фрагментации иодидов идентифицированы основные и минорные соединения.



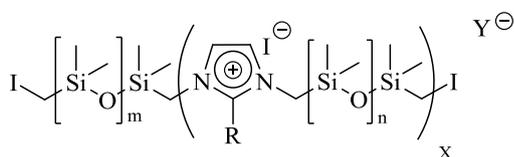
1 (a - d)

R = H, Me; n = 1, 2



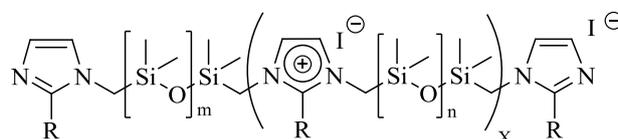
2 (a - h)

R = H, Me; m = 1, n = 1, 2; x = 1, 2; Y = I, I₃



3 (a - g)

R = H, Me; m = 1, n = 1, 2; x = 1, 2; Y = I, I₃



4 (a - e)

R = H, Me; m = 1, n = 1, 2; x = 1, 2

Масс-спектры всех образующихся продуктов содержат пики катионной части молекул, представленной ионами $[M - I]^+$ и $[M - I_3]^+$. Фрагментация исследуемых соединений зависит от природы терминальных фрагментов молекул. Для иодидов **3** распад ионов протекает с элиминированием исключительно иодсодержащих фрагментов; для соединений **4** характерным является выброс молекул бис[(1H-имидазол-1-ил-метил)(диметил)силил]эфира и метилимидазола. Характер распада циклофанов **1** и линейных имидазолов **2** идентичен и связан с выбросом как иодсодержащих фрагментов так и молекул метилимидазола.

Установлено, что процесс образования замещенных имидазолов (**1-4**) происходит за счет последовательно протекающих реакций алкилирования и внедрения молекул диметилсиланона в силоксановый фрагмент

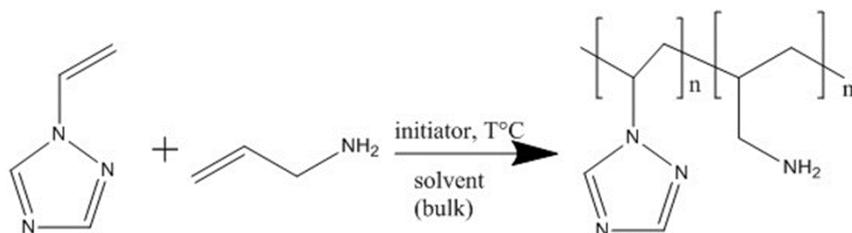
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С АЛЛИЛАМИНОМ

Е.А. Секретарёв, А.С. Поздняков, А.И. Емельянов, Г.Ф. Прозорова

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

Полимеры, содержащие в своем составе азотсодержащие гетероциклические фрагменты, являются одним из наиболее перспективных классов высокомолекулярных соединений. Среди них особый интерес представляют гомополимеры и сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола, которые в зависимости от различных сомономерных фрагментов способны обладать управляемым комплексом ценных свойств, таких как высокая гидрофильность, растворимость в диполярных органических растворителях, способность к комплексообразованию и кватернизации, химическая стабильность, биосовместимость, термостойкость и другие практически важные свойства [1, 2]. Всё это позволяет предполагать, что сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с функциональными сомономерами могут применяться в качестве полимеров-носителей биологически активных веществ. Первичные аминогруппы открывают большие возможности для модификации карбоксил- и карбонилсодержащих биологически активных веществ. Для введения в сополимер первичных аминогрупп используют как винильные, так и аллильные сомомеры. Для нас большим интересом представляется непосредственная радикальная сополимеризация, позволяющая в одну стадию вводить такие аминогруппы в систему. Одним из таких мономеров является аллиламин.

В настоящей работе впервые приведены результаты по синтезу и исследованию свойств сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с аллиламином и аллиламин гидрохлоридом различного состава. Их структура и состав установлены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Сополимеризацию проводили в ампулах при температуре 60 и 70 °С в условиях радикального инициирования под действием двух различных инициаторов: азобисизобутиронитрила и 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида. Сополимеризация проводилась как в массе сомономеров, так и в среде различных растворителей (вода, этанол, ДМСО). Реакция сополимеризации протекает в соответствии со схемой:



Полученные сополимеры, с выходами до 76 % и характеристической вязкостью от 0.13 до 0.83 дл/г, представляют собой порошки белого и желтоватого цвета, хорошо растворимые в воде, ДМФА, ДМСО и ДМАА. Содержание звеньев аллиламина достигает 18 мол. %.

Литература

1. Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Трофимов Б.А. *ДАН*. **2013**, 449, 172-173.
2. Поздняков А.С., Емельянов А.И., Ермакова Т.Г., Прозорова Г.Ф. *ВМС. Сер. Б*. **2014**, 56, 226-235.

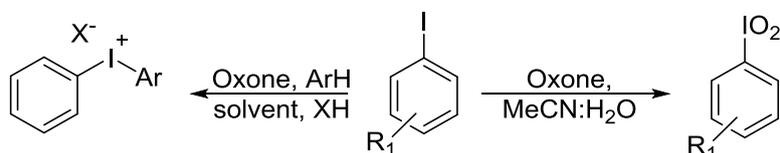
OXONE КАК ОКИСЛИТЕЛЬ ДЛЯ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА

Н.С. Солдатова

^{a)} *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина 30, Томск, 634050, Россия, e-mail: SoldatovaNS@tpu.ru*

Соединения поливалентного иода с каждым годом привлекают все больше внимания как удобные, нетоксичные и селективные реагенты для органического синтеза [1-2].

Ароматические иодиды находят широкое применение в качестве агентов для окисления спиртов до карбонильных соединений[3]. Существующие методы получения иодиларенов отличаются малой безопасностью и использованием токсичных реагентов. Нами был разработан мягкий метод получения иодиларенов из иодаренов с использованием OXONE как окислителя[4].



Другим важным классом соединений поливалентного иода являются диарилиодониевые соли, которые находят широкое применение в тонком органическом синтезе [5,6]. Диарилиодониевые соли получают, как правило, в несколько стадий с использованием дорогостоящих реагентов, затрудняющих очистку конечного продукта.

С использованием OXONE в качестве окислителя нами был разработан удобный одностадийный метод получения диарилиодоний трифлатов. В результате был получен широкий ряд продуктов с хорошими выходами. Данный метод не требует дополнительных стадий очистки [7].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-53-10046 КО_а.

Литература

1. Wirth T. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 3656-3665;
2. Zhdankin V.V., *Wiley*, **2013**;
3. Ladziata, U.; Zhdankin, V. V. *Arkivoc*, **2006**, ix, 26–58;
4. Soldatova N. et al *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 4254-4256;
5. Merritt E. A., Olofsson B. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 9052-9070;
6. Yusubov M. S., et al, *Arkivoc*, **2011**, 409;
7. Soldatova N et al, *ChemistryOpen*, **2017**, 6, 18-20.

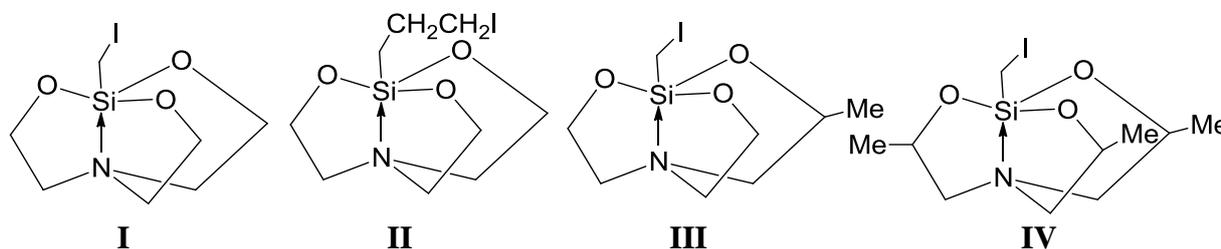
ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ИОДАЛКИЛСИЛАТРАНОВ

И.В. Стерхова, В.И. Смирнов

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

Изучение строения и свойств силатранов, обладающих широким спектром биологической активности, является одним из наиболее важных направлений биокремнийорганической химии [1-3]. Нами проведено исследование молекулярной и кристаллической структуры ряда иодметилалкил-силатранов (Схема) методом рентгеноструктурного анализа.

Схема



Установлено, что длины трансаннулярных координационных связей Si←N в молекулах 1-(иодметил)-силатрана **I**, 1-(иодпропил)-силатрана **II**, 1-(иодметил)-3-метил-силатрана **III** и 1-(иодметил)-3,7,10-триметил-силатрана **IV** составляют 2.118, 2.162, 2.130 и 2.163 Å соответственно, в то время как в 1-метилсилатране она равна 2.174 Å [4]. Очевидно, что введение метильных заместителей как в экваториальное положение (силатранильный остов), так и аксиальное положение (при атоме кремния) снижает длину дативной связи Si←N. При сравнении с другими галогензамещенными силатранами [4], такими как 1-(хлорметил)силатран (2.120 Å), 1-(дихлорметил)силатран (2.063 Å) и 1-(трифторметил)силатран (2.024 Å), следует отметить, что введение галогена в аксиальное положение силатрана снижает длину дативной связи Si←N тем сильнее, чем выше электроотрицательность атома галогена и чем больше количество этих атомов.

В кристаллической упаковке силатранов **III** и **IV** имеются короткие контакты I⋯I, в то время как для силатранов **I** и **II** таких контактов не наблюдается. Межмолекулярное расстояние иод⋯иод равно 3.832 Å в силатране **III** и 3.687 Å в силатране **IV**, что примерно на 0.2-0.4 Å меньше суммы ВдВ радиусов. Кроме того, в силатране **IV** атомы иода взаимодействуют с атомами водорода силатранильного фрагмента соседних молекул, длины связей I⋯H составляют 3.043 Å и 3.114 Å, что, по-видимому, обеспечивает более плотную упаковку молекул силатрана **IV** по сравнению с силатраном **III** и на 0.145 Å более короткий I⋯I контакт. В кристаллической упаковке силатранов **I** и **II** имеются короткие контакты атомов кислорода с CH₂-группами соседних молекул.

Литература

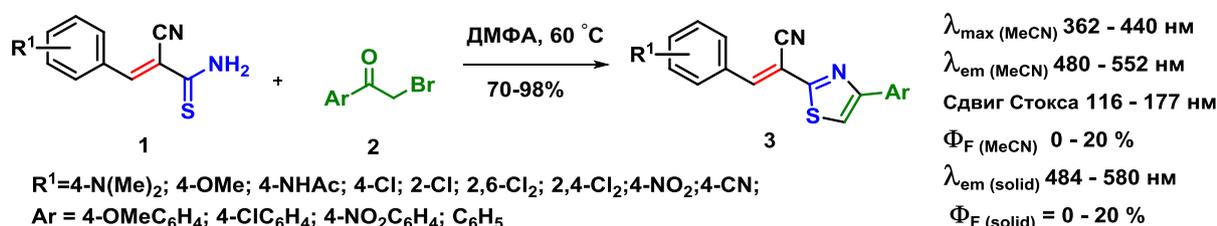
1. Воронков М.Г., Барышок В.П. *Вестник РАН*, **2011**, 11, 985-992.
2. Гарабаджиу А.В., Воронков М.Г. и др. *Докл. РАН*, **2011**, 439, 838-842.
3. Мансурова Л.А., Федчишин О.В. и др. *Сиб. Мед. Журнал*, **2009**, 7, 16-18.
4. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)

2-СТИРИЛТИАЗОЛЫ. СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

П.О. Сунцова, М.Ф. Гулбекова, А.А. Зонов, Н.П. Бельская

Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, улица Мира, д.19, Екатеринбург, 620002, Россия, e-mail: p.o.sun@mail.ru

Известно, что производные тиазолов являются важными гетероциклическими флуорофорами [1-3]. Введение в молекулу соединения подвижных π -электронов является одним из методов варьирования оптических свойств. С этой точки зрения представляют интерес 2-стирилтиазолы. Используя классический метод получения тиазолов – реакцию Ганча, мы синтезировали серию 2-стирилтиазолов **3**, которые содержат различные по природе заместители, что позволяет создавать в молекуле сопряженные системы типов А- π -D, D- π -A, D- π -D и A- π -A.



Исследование оптических свойств, полученных тиазолов **3** показало, что они обладают флуоресценцией, причем их фотофизические характеристики в значительной степени зависят от электронной природы и положения заместителей в ароматических циклах. Следует отметить, что изменение полярности растворителя существенно влияет на фотофизические свойства тиазолов **3**. Сдвиг Стокса изменяется от 49 нм (гексан) до 172 нм (ДМСО), а максимум спектра испускания смещается в длинноволновую область (от 421 до 562 нм). Эта особенность создает перспективы применения тиазолов **3** для контроля микросреды в химических и биологических системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00327 мол_a)

Литература

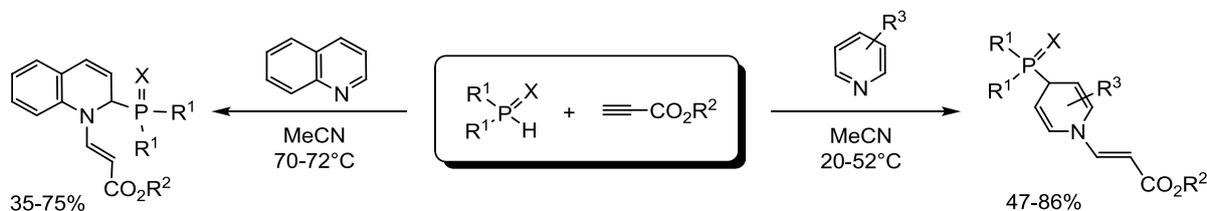
1. E. Täuscher, D. Weiß, R. Beckert, R. Fabian, A. Assumpsao, H. Görls. *Tetrahedron Letters*. **2011**, 52, 2292-2294.
2. K. Stippich, D. Weiß, A. Güther, H. Görls, R. Beckert. *J. Sulfur Chem.* **2009**, 30, 109-118.
3. E. Täuscher, L. Calderón-Ortiz, D. Weiß, R. Beckert, H. Görls. *Synthesis*. **2011**, 14, 2334-2339

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ МЕЖДУ ПИРИДИНАМИ, ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫМИ АЦЕТИЛЕНАМИ И ВТОРИЧНЫМИ ФОСФИНХАЛЬКОГЕНИДАМИ: НЕОЖИДАННОЕ НАПРАВЛЕНИЕ

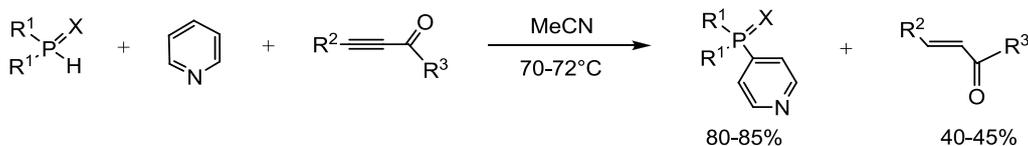
А.А. Тележкин, К.О. Храпова, П.А. Волков

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

Недавно нами была открыта трехкомпонентная реакция C-фосфорилирования и N-винилирования азинов (пиридинов и хинолинов) системой вторичные фосфинхалькогениды/электронодефицитные ацетилены и на ее основе разработан однореакторный атом-экономный метод синтеза ранее неизвестных C(4)-халькогенофосфорильных (E)-N-этенил-1,4-дигидропиридинов и C(2)-халькогенофосфорильных (E)-N-этенил-1,2-дигидрохинолинов [1, 2].



Неожиданно оказалось, что замена алкилпропиолатов на ацилацетилены приводит к изменению направления реакции: реализуется окислительное кросс-сочетание вторичных фосфинхалькогенидов с азинами, приводящее к образованию третичных диорганил(4-пиридинил)фосфинхалькогенидов с выходом 80-85%. При этом ацилацетилен выступает в роли акцептора водорода. В ходе реакции образуются также α,β -ненасыщенные кетоны (халконы).



Разработанная реакция окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с пиридинами в присутствии ацилацетиленов является новым удобным подходом к формированию связи Csp²-P и синтезу ранее неизвестных или труднодоступных третичных фосфинхалькогенидов – перспективных лекарственных субстанций и их прекурсоров.

Литература

1. N.K. Gusarova, P.A. Volkov, N.I. Ivanova, S.N. Arbuzova, K.O. Khrapova, A.I. Albanov, V.I. Smirnov, T.N. Borodina, B.A. Trofimov. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 4804-4806.
2. N.K. Gusarova, P.A. Volkov, N.I. Ivanova, K.O. Khrapova, A.I. Albanov, A.V. Afonin, T.N. Borodina, B.A. Trofimov. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 3776-3780.

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ ТЯЖЕЛОГО ОКРУЖЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ СДВИГАХ ЯМР ^{29}Si СИЛАНОВ

С.В. Федоров, Ю.Ю. Русаков

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

Проведен расчет химических сдвигов ЯМР ^{29}Si в ряду около 70 силанов в рамках четырехкомпонентной теории функционала электронной плотности с использованием подхода локально плотного базисного набора, которая подразумевает использование расширенного базисного набора на атоме кремния, более экономных базисов на ближайшем окружении и значительно более экономных наборов для остальных атомов.

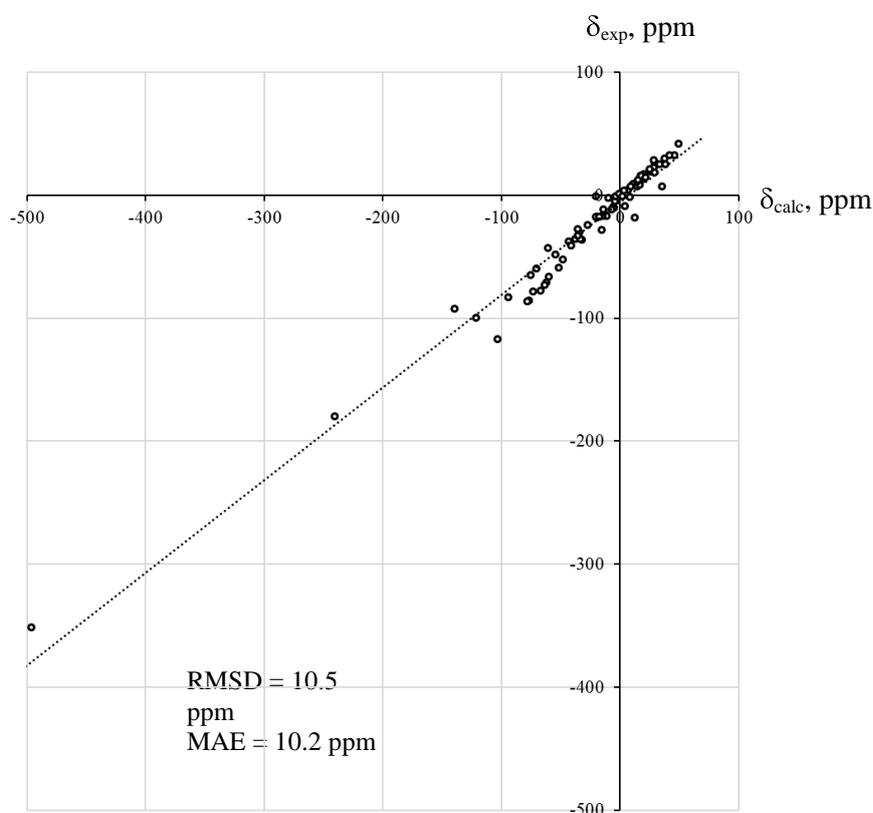


Рис. 1. Корреляция рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов ЯМР ^{29}Si .

Расчеты химических сдвигов ЯМР ^{29}Si проведены в рамках полного четырехкомпонентного уравнения Дирака при использовании функционала Кила-Тозера в сочетании с релятивистскими базисными наборами Дайла с учетом влияния среды в рамках модели поляризуемого континуума Томаса (IEF-PCM) в хорошем соответствии с экспериментальными данными (Рис.1). Как и ожидалось, в случае "тяжелого" окружения атома кремния, учет релятивистских эффектов имеет принципиальное значение при расчете химических сдвигов ЯМР ^{29}Si изученных силанов, демонстрируя проявление хорошо известного эффекта HALA (Heavy Atom on Light Atom Effect).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00215, науч. рук. - проф. Л.Б. Кривдин).

N-(2,2,2-ТРИХЛОРЭТИЛ)АРЕНСУЛЬФОАМИДЫ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ

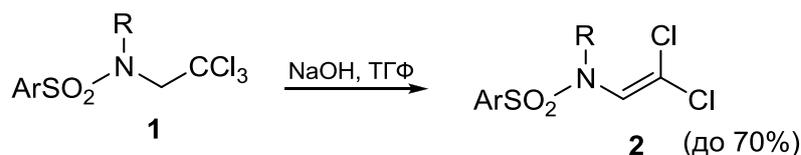
К.П. Федотова^{a)}, И.В. Никитин^{b)}, Г.Н. Чернышѐва^{b)}, И.Б. Розенцвейг^{b)}

^{a)} Иркутский государственный университет (ФГБОУ ВО «ИГУ»), ул. Карла Маркса, д. 1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: ksenya-kreker@ya.ru

^{b)} Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: gelya2010@irioc.irk.ru

Галогенвиниламиды представляют интерес в качестве ценных реагентов на пути получения разнообразных амидных и полиамидных производных [1-4]. В рамках разработки препаративно эффективных подходов к получению галогенированных N-(винил)сульфоамидов, необходимых для дальнейших превращений, нами изучено дегидрохлорирование ряда N-(2,2,2-трихлорэтил)аренсульфоамидов (**1**).

В процессе варьирования условий показано, что дегидрохлорирование трихлорэтиламидов (**1**) с образованием N-(2,2-дихлорвинил)аренсульфоамидов (**2**) наиболее оптимально осуществляется при использовании в качестве растворителя тетрагидрофурана в присутствии избытка NaOH.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-Cl-C₆H₄

R = Alk, Bn, All

Образование полученных соединений доказано спектральными методами и подтверждается элементным анализом.

Дихлорвиниламиды (**2**) представляют интерес в качестве объектов для исследования процессов замещения и присоединения с участием винильной группы, что является предметом дальнейших исследований.

Литература

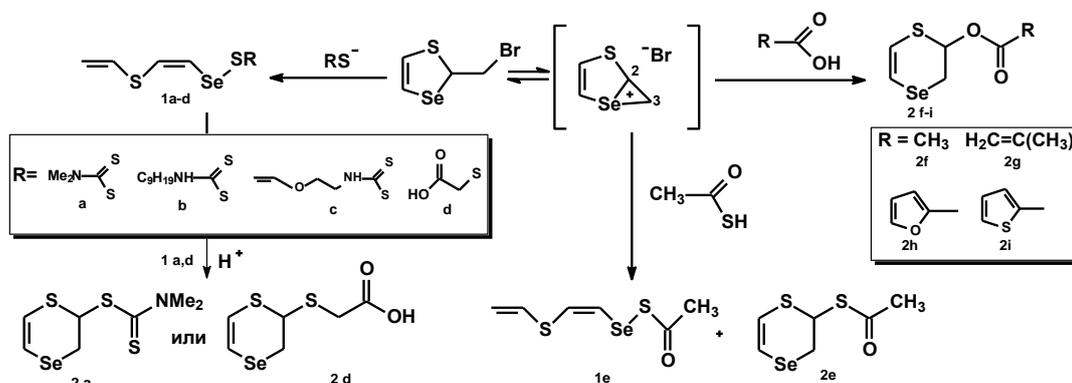
1. Ynamides: A Modern Functional Group for the New Millennium Kyle A. DeKorver, Hongyan Li, Andrew G. Lohse, Ryuji Hayashi, Zhenjie Lu, Yu Zhang, Richard P. Hsung // Chem. Rev. 2010, 110, 5064–5106.
2. Синтезы азотсодержащих гетероциклических соединений на основе амидоалкилирующих агентов Драч Б.С., Броварец В.С., Смолей О.Б. Киев, Наукова Думка, 1992.
3. Rozentsveig I. B., Popov A. V., Rozentsveig G. N. at al. A novel regiospecific cascade synthesis of sulfonamide derivatives from N-(2-polychloroethyl)sulfonamides via chloroaziridine intermediates in the presence of mercaptoethanol // Mol. Divers. – 2010, 14, 533–541.
4. Krivdin L.B., Chernyshev K.A., Rosentsveig G.N. at al. Configurational assignment of N-arylsulfonylimines of polychloroaldehydes. MRC, 2007, Vol. 45, № 11. P. 980-984.

НОВЫЕ РЕАКЦИИ 2-БРОММЕТИЛ-1,3-ТИАСЕЛЕНОЛА С ДИТИОКАРБАМИНОВЫМИ И КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

А.С. Филиппов, М.В. Пензик, И.А. Новокшенова, В.А. Потапов, С.В. Амосова

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

Нами разработан эффективный одnoreакторный способ получения 2-бромметил-1,3-тиаселенола на основе новой реакции дибромидов селена с дивинилсульфидом [1]. 2-Бромметил-1,3-тиаселенол проявляет неожиданную реакционную способность в нуклеофильных реакциях. Ожидаемого нуклеофильного замещения атома брома с сохранением пятичленного цикла не наблюдается. В растворителях реакции идут через образование промежуточного селениранивского катиона, содержащего три электрофильных центра. Показано, что в зависимости от природы нуклеофила реакция региоселективно идет по двум реакционным центрам с образованием представителей новых классов непредельных сераселенорганических соединений линейного или циклического строения с высокими выходами.



Изучены реакции 2-бромметил-1,3-тиаселенола с солями дитиокарбаминных кислот, которые протекают как регио- и стереоселективное нуклеофильное замещение по атому селена промежуточного селениранивского катиона с раскрытием цикла и образованием линейных непредельных селанилсульфидов Z-конфигурации **1a-d**. Это первые примеры нуклеофильной атаки по атому селена в селениранивском катионе. Линейные непредельные селанилсульфиды на основе диалкилдитиокарбаматов способны к самопроизвольной циклизации, которая катализируется кислотами с образованием 2-замещенных 2,3-дигидро-1,4-тиаселенинов **2a,d** [2]. Однако они стабильны в присутствии основания. В реакцию вовлечены монозамещенные дитиокарбаматы, в том числе 2-винилоксиэтилдитиокарбамат калия (Виндитат®), обладающий высокой биологической активностью, с образованием селанилсульфидов **1b,c**. Реакция с тиогликолевой кислотой также приводит к селанилсульфиду **1d**, который в кислых условиях образует тиаселенин **2d**. В случае тиоуксусной кислоты реакция приводит к смеси селанилсульфида **1e** и циклического тиаселенина **2e**.

Реакции с карбоновыми кислотами протекают за счет региоселективной реакции нуклеофильного замещения по С-2 углеродному атому промежуточного селениранивского катиона с расширением цикла и приводят к образованию ранее неизвестных 2-замещенных сложных эфиров 2,3-дигидро-1,4-тиаселенинов **2f-i**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00591).

Литература

1. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., Potapov V.A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 306.
2. Amosova S.V., Penzik M.V., Potapov V.A., Filippov A.S., et al. *Synlett.* **2016**, 27, 1653.

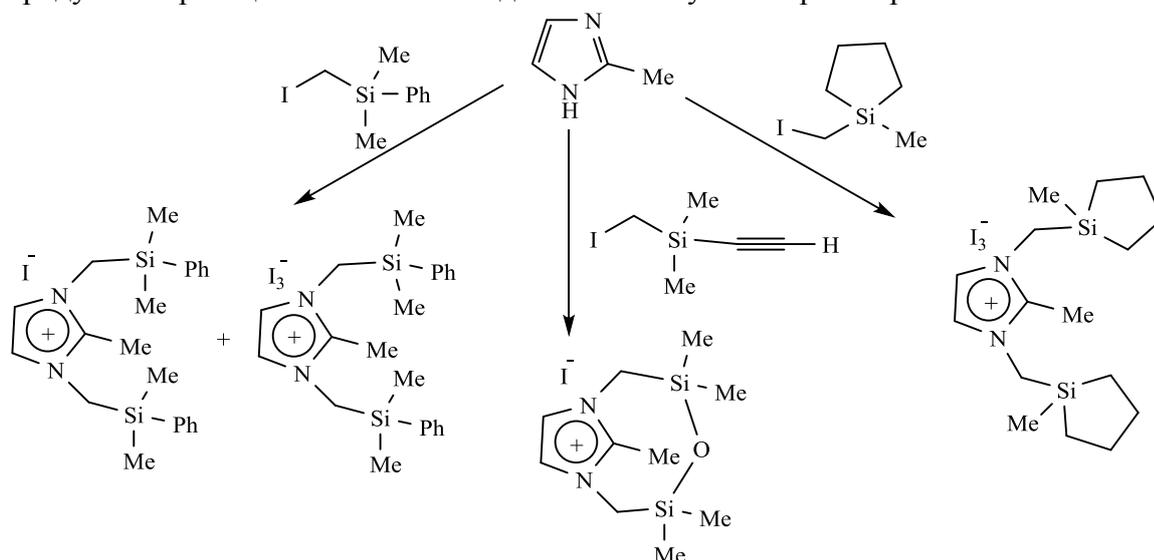
ОСОБЕННОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛА ИОДМЕТИЛПРОИЗВОДНЫМИ СИЛАНОВ

Н.О. Ярош, Л.В. Жилицкая, Л.Г. Шагун, И.А. Дорофеев

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

Азотсодержащие гетероциклы с атомом кремния в алкильной цепи занимают важное место в элементоорганической химии благодаря широкому спектру полезных свойств. Они используются в качестве растворителей и наногибридных катализаторов¹, являются компонентами при производстве стабильных электролитов² и фотоэлектрических элементов³. Все это стимулирует повышенный интерес к синтезу и изучению свойств новых представителей этого класса соединений.

Изучено влияние характера гибридного состояния атомов углерода при атоме кремния в иодметилпроизводных силанах на их алкилирующую способность и выход целевых продуктов в реакциях с 2-метилимидазолом в отсутствие растворителя и основания.



Показано, что использование иодметилпроизводных силанов, у которых один из атомов углерода при атоме кремния находится в sp^3 , sp^2 или sp гибридизации, в качестве алкилирующих агентов имидазолов, позволяет получать $N^{1,3}$ -алкилированные трииодиды, иодиды или органилциклосилоксановые иодиды имидазолия соответственно в одну препаративную стадию.

Трииодиды солей 2-метилимидазолия по физико-химическим характеристикам можно отнести к новому типу ионных жидкостей, которые могут найти применение в качестве поверхностно-активных веществ, катализаторов в органическом синтезе, растворителей органических, биоорганических и неорганических веществ.

Литература

1. Sheng X., Zhou Y., Yang Y., Zhang Y., Zhang Z., Zhou S., Fu X., Zhao S. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 30697.
2. Lee S., Jeon Y., Lim Y., Hossain A., Lee S., Cho Y., Ju H., Kim W. *Electrochim. Acta.* **2013**, 107, 675.
3. Song H., Luo Z., Zhao H., Luo S., Wu X., Gao J., Wang Z. *RSC Adv.*, **2013**, 3, 11665.

ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

THE MINERAL AND ELEMENTAL COMPOSITION IN PELOIDS OF MONGOLIAN EASTERN REGION

B. Bayaraa, G. Ganzaya, B. Nomintsetseg, G. Dolmaa *

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences

E-mail address: bayar5211@yahoo.com

Abstract

The application of peloids on different parts of the body or on the whole body is mainly intended for therapeutic treatment generally related to muscle-bone-skin pathologies and for the purposes of wellness and relaxation [1-4].

Peloid samples were collected from 7 lakes located in Eastern region of Mongolia, including the following: Lake Lag (geographic coordinates are 46°63'N, 116°29'E.), Lake Baruun shavar (47°38'N, 117°37'E), Lake Khotont, Lake Gun, Lake Sangiin Dalai, Lake Utaatminjuur (48°20'N, 110°14'E), Lake Avraga Toson (47°13'N, 109°31'E).

X-ray diffraction (XRD) was used to assess the mineral composition of these peloids. The mineral composition of peloids is dominated quartz and montmorillonite, followed by illite-smectite/giniite, halite and halloysite, feldspar, cordierite, orthoclase. In this study show that mineral composition of peloid in Mongolia is different from each other based on difference the geological and geographical features of these lakes location and mineral formation in physicochemical and biological condition.

As part of peloid contains all the vital elements in the form of organic and inorganic compounds. Chemical analyses of peloids was performed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) for determination of 46 chemical elements such as Al, Fe, Ca, Mg, P, Ba, Na, K, Mn, Cu, Cr, Co, V, Zn, Ni, Pb, La, Ce, U, W, Th, As, Ti, Li, Mo.

Several uranium deposit has been discovered in Eastern region of Mongolia. Values are slightly elevated for U, Th concentrations in peloids from Lakes of Dornod province, which is related to uranium deposit in the areas surrounding. All studied peloids have higher content of Na, Cu, Cr, Be and slightly elevated content of Mo, Th, Sn compared to Clark elements of sea bottom sediment. Content of other elements were generally lower than Clark elements of sea bottom sediment. Principal mineral-forming elements such as Mg (1.02-4.64%), Al (1.97-6.57 %), and Na (2.2-8.8 %), Ca (1.32-10.0%) were identified in peloid from Mongolian eastern region. This elemental analysis confirmed that these peloids are primary sediment.

Reference

1. Gomes C, Carretero MI, Pozo M, Maraver F, Cantista P, *et al.*, Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary, *Appl Clay Sci*, 75-76. (2013).
2. Veniale F, Bettero A, Jobstraibizer PG, Setti M, Thermal muds: Perspectives of innovations, *Appl Clay Sci*, 36 (2007).
3. Carretero MI, Pozo M, Martin-Rubi JA, Pozo E, Maraver F, Monility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas, *Appl Clay Sci*, 48 (2010)
4. Quintela A, Terroso D, Ferreira Da Silva E, Rocha F, Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes, *Appl Clay Sci*, 47 (2012)

SOME ORGANIC COMPOUNDS IN PELOIDS OF MONGOLIAN CENTRAL REGION

G. Ganzaya, B. Nomintsetseg, B. Bayaraa, G. Dolmaa

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Science

E-mail address: ga.ganzaya@gmail.com

Abstract

Background: Mongolia is a vast Central Asian country with the world's most extreme continental climate and notable aridity. Nevertheless, it has a great abundance and variety of lakes, some of which are large enough to be classified among the largest in Eurasia [1]. There are more than 40 lakes with therapeutic mud in Mongolia. Therapeutic muds (peloids) are a typical example of natural products that contain organic compounds with biological activity, which allows their use in the treatment of different pathologies [2]. Organic compounds represents 82-94% of peat, 15-80% of sapropel, 1-5% of hydrosulfide sticky mud and less than 0.5% of volcanic mud [3, 4].

Materials and methods: Peloid samples were collected from 3 lakes located in Central region of Mongolia, including the following: Lake Tushig tsagaan (geographic coordinates are 49°96'N, 105°35') [5], Lake Khyraan (50°31'N, 106°67') (in Selenge province), Lake Tsaidam (48°24' N, 104°98') (in Tuv province). These peloids belong to the continental hydrosulfide sticky mud. Organic solvents were used for extraction of the organic compounds and identification by chromate-mass spectrometry. GC/MS was taken on HP 5971A mass spectrometry using capillary columns packed with BD 5, OV 70-280, SE-54 and SE-30 25 or 60 m long in an automatically programmed temperature schedule at 4K/min. The concentration of total organic carbon (TOC) was determined using rapid dichromate oxidation of organic matter [6]. The concentration of total organic matter (TOM) was evaluated by $TOM=TOC \cdot 1.72$ equation.

Results: The concentration of total organic carbon in all continental hydrosulfide sticky peloids are ranged from 0.2 to 2.3 %. Free organic compounds extracted in peloids using non-polar and polar solvents; yield of total extract in peloids from Lake Tushig tsagaan, Lake Khyraan and Lake Tsaidam were 0.94%, 0.09%, and 0.33% respectively. Yield of chemically bonded and adsorbed by minerals organic compounds of peloid from Lake Tsaidam was <<carbonate>> 0.21%, <<silicate>> 0.22%, <<sulfide>> 0.34% respectively. Lipid concentration were 0.02-0.24% in studied dry hydrosulfide peloids. The amount of humic substances ranged from 0.03 to 0.06%. We determined chloroform-dissoluble matter in total extract's dry residue after consistently extracted by organic solvents using chromate-mass spectrometry method and then 35 to 57 compounds were identified in the peloids, mainly of natural origin. We identified several classes of compounds: saturated and unsaturated fatty acids, carboxylic acids, ketones, aldehydes, alcohols and others. Among them were found alkanes 6.33-32.33%, alkenes 1.31-3.99%, dialkyl phthalates 1.55-15.35%, the palmitic, oleic, and eicosanoic acids. Dibutyl phthalates were more abundant than other dialkyl phthalates. Some compounds; such as fatty acids have reportedly shown biologic activity in their isolated form as antioxidant, antibacterial and antifungal.

References

1. http://oslo.geodata.es/mongolian_lakes/map/mongolia-map.php.lang
2. Suarez,M., Gonzalez.P., Dominguez.R., Bravo.A., Melian.C., Perez.M., Herrera.I., Blanco.D., Rebeca Hernandez, and Juan R. Fagundo., Identification of Organic Compounds in San Diego de los Banos Peloid . The Journal of Alternative and Complementary Medicine. February 2011, 17(2): 155-165
3. Ivanov.B.B, Malakhov.L.M, Materials on studies of peloids. Mir, Moscow, 1963 p.68.
4. Tsarfis, P.G., Kiselev V.B., Healing mud and natural thermo conductor. Visshaya shcola, Moscow, Russia. 1990, p12.
5. <http://www.eic.mn/surfwater/gis.php>
6. Nelson, D.W and Sommers, L.E., 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Methods of Soil Analysis, Part II. Ed. Agronomy. Vol. 9, p.961-1010.

THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES IN PELOID OF MONGOLIAN EASTERN REGION

B. Nomintsetseg, B. Bayaraa, G. Ganzaya, G. Dolmaa *

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences

E-mail address: nomio2_b@yahoo.com

Abstract

Therapeutic mud (peloids) – natural ecologic systems being formed in the with different hydrological and hydrochemical conditions, mostly due to microbiological decomposition of plants and animals residues, distinguish with their variety of chemical composition, rich with biological and chemical active components, most of them have clearly expressed effect of pharmacodynamic action to the organism of the human [1].

The peloids from 9 lakes in Eastern Mongolia was analyzed in the interest of determining physico-chemical characteristic and involved them into the international classification of peloid. The pH value of all peloid ranged from 8 to 9.8 that means all peloid corresponds to weak alkali peloids, is therapeutically favorable because it makes skin soft, smooth and elastic. Alkali peloids make skin permeable to cations, and acid ones for anions. It has been established that following substances penetrate from peloid suspension into skin: sulphur, sulphurhydrogen and some of iron compounds [2]. Ash content is great enough from 83.3 to 96.8 %, it is presented by insoluble residue: ferric oxide, aluminum, silicon, calcium and other elements. The moisture content varied from 20.9 to 73.67 %, which determines such properties of the mud as thermal capacity, plasticity, and average density [3-4]. Heat capacity of peloids are ranged from 0.61-0.825 cal/g grad, which depends on the low heat conductivity and chemical effect of the sulphur [2]. It is high heat capacity and low heat conductivity and viscosity allows peloids formed to be useful in therapeutic purpose however heat retentivity are low, so it shows that necessary to use after further treatment for peloids.

The concentration of total organic carbon in majority of peloids are ranged from 0.89% to 3.35%, but 13.51% in the Gurvan nuur peloid. It shows that the majority of the peloids in eastern Mongolia are lower organic matters than the sapropel and peat. On the studied physical and chemical parameters the declared most peloids in Eastern Mongolian corresponds to specifications silt hydrosulfide peloid except peloid from Gurvan nuur. Peloid from Lake Gurvan nuur was classified as a sapropel. Some literature has reported that hydrogen sulfide amount in the silt hydrosulfide peloid ranged from 0.05 to 0.5 %. The silt hydrosulfide peloid are further divided into classification of peloid based on the mineralization and hydrogen sulfide amount [5]. Peloid from Gun, Lag, Baruun shavar, Sangiin dalai, Erdene tolgoi lakes belongs to high mineralized, medium sulfide and Zegstei to low mineralized, high sulfide, Utaat minjuur to low mineralized and weak sulfide, Khotont to high mineralized, weak sulfide silt hydrosulfide peloids based on the mineralization and hydrogen sulfide amount. Physico-chemical parameters of these peloid have same regularity which is possible to make classified. That means, therapeutic muds of these deposits are suitable for application in the medical and health improving purposes.

References:

1. Dzhetimov Myrzabay Aitmukhanovich, Mazbayev Ordenbek Bilisbekovich, Asubayev Berik Kuttybekovich, Yesengabylova Aiman, Tokpanov, E.A /Physical And Chemical Microbiological Analysis Of The Therapeutic Mud Of “Kossor” Deposit Of Alakol Lake// Life Science Journal. 2014. P. 217-221
2. Dr. Negosava Stojkovi / Banja kovilja's sulphuric peloid application in children// Medical Data 2011. Vol. 3. № 1. P. 85-92
3. D.Dolmaa, B.Nambar, SH. Tserenpil “Medical mud classification. Technical requirements” MNS 5848. 2008
4. G. Dolmaa., U. Ugtakhbayar, SH. Tserenpil MNS 5849:2008, “Physical and chemical method of determination of medical mud character”.
5. Dolmaa.G. Therapeutic mud is natural prodigious products. Ulaanbaatar. 2012 (Mongolian).

БЕНЗОФУРОКСАНЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ СИНТЕЗА НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Н.И. Акылбеков^{а)}, Е.А. Чугунова^{б)}, М.Р. Газиев^{а)}, В.А. Самсонов^{с)}, А.Р. Бурилов^{б)}

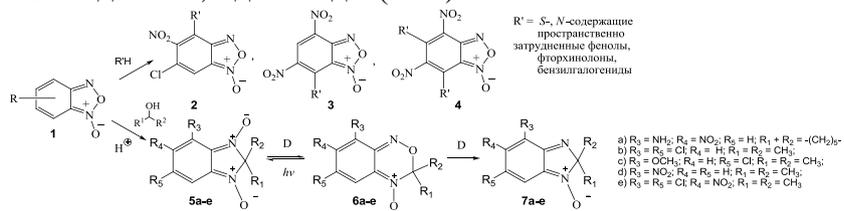
^{а)} ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ул.К.Маркса, 68, 420015, Казань, Россия, e-mail: nurgali_089@mail.ru

^{б)} ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, 420088, г. Казань, Россия

^{с)} НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН», проспект. Ак. Лаврентьева, 9, 630090, г. Новосибирск, Россия

Бензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазол *N*-оксиды (**1**) и их производные привлекают внимание как предшественники для синтеза целого ряда гетероциклических соединений. Нами был осуществлен синтез новых «гибридных» соединений (**2-4**), проявляющих антимикробную активность на основе взаимодействия (ди)хлоро(ди)нитробензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазол *N*-оксидов с *N*-, *S*-содержащими пространственно затрудненными фенолами, фторхинолонами и бензилбромидами [1]. Также мы осуществили синтез новых 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксидов (**5a-e**), которые согласно литературным данным проявляют высокую биологическую активность против паразитов *Trypanosoma cruzi* и *Leishmania spp.* на основе взаимодействия производных бензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазол *N*-оксидов (**1**) с изопропанолом и циклическими спиртами в серной кислоте.

Интересным свойством 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксидов (**5a-e**) является способность при нагревании изомеризоваться в бензоксадиазин-*N*-оксиды (**6a-e**), а при продолжительном нагревании один атом кислорода отщепляется, давая моно-*N*-оксид 2*H*-бензимидазола (**7a-e**), который и являются конечным продуктам термической реакции. На свету полученные бензоксадиазины очень неустойчивы и легко изомеризуются в исходные 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксиды (**5a-e**).



Полученные соединения (**5a-e**, **6a-e**, **7a-e**) были изучены на антимикробную и гемолитическую активности *in vitro*. В результате проведенные биологические испытания показали, что среди исследуемых классов соединений 2*H*-бензимидазол 1,3-диоксиды (**5a-e**) и 3*H*-бензо[1,2,5]оксадиазин-4-оксиды (**6a-e**) проявляют хорошую биологическую активность, а удаление атома кислорода из бензимидазольного цикла (**7a-e**) в несколько раз ухудшает биологическую активность. Так же в результате проведенной работы была показана важность наличия атомов хлора в молекулах на проявление биологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке президента РФ, грант МК-4838.2016.3 и гранта РФФИ 15-43-02088.

Литература

1. E. Chugunova, N. Akylbekov, A. Bulatova, N. Gavrilov, A. Voloshina, N. Kulik, V. Zobov, A. Dobrynin, V. Syakaev, A. Burirov. *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 116. P. 165-172.

ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА

А.И. Бекетова^{a)}, А.П. Сафронов^{a,b)}, Р.В. Крехно^{a)}, И.В. Бекетов^{a,b)}, Р.Р. Мансуров^{a)}

^{a)} *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, ул. Мира, д.19, Екатеринбург, 620002, Россия, e-mail: ann794@mail.ru*

^{b)} *Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена д.106, г.Екатеринбург 620016, Россия*

Полимерные композиты представляют собой многокомпонентные материалы, состоящие из пластичной основы (матрицы), являющейся высокомолекулярным соединением, и наполнителей, придающих материалу различные функциональные свойства. Так, например, использование в качестве наполнителей магнитных материалов позволяет получать магнитополимерные композиты, используемые в различных областях техники. В качестве полимерной матрицы таких композитов широко применяются термореактивные смолы, в частности, эпоксидная смола. Однако взаимодействие эпоксидной смолы с магнитными наполнителями практически не изучено.

Целью данной работы было измерение энтальпии смешения неотверждённых эпоксидных композитов, наполненных наночастицами железа. В качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидная смола КДА. Данная смола представляет собой эпоксидно-диановую смолу ЭД-20 на основе дифенилолпропана, смешанную с алифатической эпоксидной смолой ДЭГ-1 – продуктом конденсации диэтиленгликоля с эпихлоргидрином. В качестве наполнителя использовали нанопорошок металлического железа со средним размером частиц 92 нм, полученный в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва.

Изучение энтальпии смешения было проведено методом изотермической калориметрии с помощью микрокалориметра Кальве с использованием термохимического цикла, включающего измерение энтальпии растворения смолы КДА, энтальпии смачивания нанопорошка и энтальпии «растворения» наполненных композитов в толуоле при 25 °С. На основании этих данных были рассчитаны значения энтальпии смешения в системе Fe-КДА во всём диапазоне содержания наполнителя. Было установлено, что во всей области наполнения энтальпия смешения принимает отрицательные значения, то есть смешение композитов носит ярко выраженный экзотермический характер, что говорит о сильном межфазном взаимодействии порошка Fe с эпоксидной смолой.

Для исследования механических свойств композиты с наночастицами Fe на основе смолы КДА отверждали стехиометрическим количеством сшивающего агента ТЭТА (триэтилентетрамин). Были получены пленки с содержанием Fe 0-50%. Измерены значения разрывного напряжения в зависимости от степени наполнения. Значения прочности при разрыве проводились согласно ГОСТ 14236-81 на разрывной машине КJ-1065, укомплектованной тензодатчиком DEML (SunCells, США). Скорость движения траверсы при измерениях составляла 100 мм/мин. Было установлено, что при введении наночастиц Fe 20% происходит некоторое снижение прочности, однако увеличение степени наполнения до 30-40% приводит к 3-х кратному увеличению разрывного напряжения. Примечательно, что именно в диапазоне степени наполнения 30-40% наблюдается минимум на концентрационной зависимости энтальпии смешения композита. Именно при данной степени наполнения происходит формирование насыщенных адсорбционных слоев на поверхности частиц.

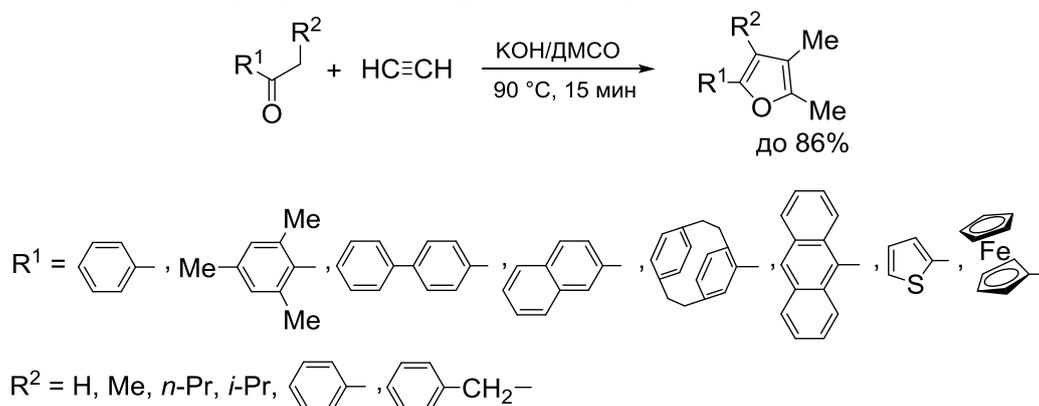
СИНТЕЗ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАНОВ ИЗ КЕТОНОВ И АЦЕТИЛЕНА В СУПЕРОСНОВНОЙ СИСТЕМЕ КОН/ДМСО

И.А.Бидусенко, Н.А.Черемичкина, Е.Ю.Шмидт, Б.А.Трофимов

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

Замещенные фураны – это ключевые структурные фрагменты многих биологически активных природных соединений и важных лекарственных средств, включая противоопухолевые препараты, а также перспективные интермедиаты органического синтеза. Эти свойства фуранов стимулируют поиск новых удобных стратегий для их получения (особенно фуранов с редким набором заместителей) из простых и широкодоступных исходных соединений.

В настоящей работе сообщается о новом одnoreакторном синтезе фуранов с редкими объемными заместителями, как правило, трудно вводимыми в фурановое кольцо, из кетонов и ацетиленна в присутствии суперосновной суспензии КОН/ДМСО [1].



В свете высокой фармацевтической и синтетической значимости замещенных фуранов, а также очевидной перспективности фуранов, сопряженных с ароматическими, полиароматическими, гетероароматическими и металлоценовыми системами в оптоэлектронике, найденная простая реакция может внести существенный вклад в тонкий органический синтез, дизайн лекарств и материаловедение.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00449).

Литература

[1]. E. Yu. Schmidt, I. A. Bidusenko, N. A. Cherimichkina, I. A. Ushakov, T. N. Borodina, V. I. Smirnov, B. A. Trofimov, *Chem. Eur. J.* **2015**, 15944-15946.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЦЕТАНОВОГО ИНДЕКСА СМЕСЕВЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С УЧЕТОМ ВОЗНИКАЮЩЕЙ НЕАДДИТИВНОСТИ

И.А. Богданов, М.В. Киргина, А.А. Алтынов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30,
Томск, 634050, Россия, e-mail: Bogdanov_ilya@mail.ru*

Одним из основных товарных продуктов нефтеперерабатывающей промышленности России является дизельное топливо. Современные дизельные топлива, не являются прямогонными продуктами, а получаются смешением прямогонных и гидроочищенных дизельных фракций, присадок и добавок в процессе компаундирования.

Спрос на дизельные топлива неуклонно растет, что влечет за собой ежегодное увеличение объемов производства данного продукта, а так же вовлечение в производство новых компонентов получаемых, как правило, за счет углубления процессов переработки нефти.

Для вовлечения новых компонентов производителям необходимо корректировать рецептуры производства дизельных топлив, таким образом, чтобы полученные топлива удовлетворяли всем экологическим и эксплуатационным требованиям.

Одним из наиболее значимых эксплуатационных свойств дизельных топлив является цетановый индекс.

Экспериментальное определение цетанового индекса является долгим и дорогостоящим процессом. Альтернативой экспериментальному определению являются расчетные способы определения цетанового индекса.

Существующие способы расчета цетанового индекса не учитывают неаддитивность, возникающую в ходе смешения компонентов дизельного топлива и поэтому не позволяют планировать рецептуру компаундирования.

На основании экспериментальных данных о фракционном составе и плотности компонентов дизельных топлив, авторами была разработана методика расчета цетанового индекса смесевых дизельных топлив учитывающая неаддитивность, возникающую в ходе смешения.

Для расчета цетанового индекса в разработанной методике используются истинные температуры кипения компонентов дизельного топлива, получаемые при пересчете фракционного состава.

Блок схема методики расчета представлена на Рисунке 1.

Разработанная методика апробирована на экспериментальных данных. Средняя погрешность расчета не превышает 1 пункт, что сопоставимо с погрешностью экспериментального определения цетанового индекса.



Рисунок 1 – Блок схема методики расчета цетанового индекса с учетом неаддитивности

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ОСТАТОЧНОЙ ОБВОДНЕННОСТИ ПРИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ НЕФТИ

С.Н. Джалилова^{а)}, В.И. Ерофеев^{б)}

^{а)} ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», проспект Ленина, дом 30, Томск, 634050, Россия,
e-mail: dzhalilovasn@mail.ru

^{б)} ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», проспект Ленина, дом 30, Томск, 634050, Россия,
e-mail: erofeevvi@mail.ru

В настоящей работе приведены результаты сравнительного анализа методов расчета остаточной обводненности нефти при сложном осуществлении промышленного процесса, сравнение различных математических моделей процесса обезвоживания и обессоливания нефти, учитывающих конструктивные особенности аппарата и время осаждения капли, для повышения эффективности процессов обезвоживания и обессоливания нефти. Обводненность нефти после процесса отстаивания в области ламинарного режима осаждения можно определить по следующей формуле [1]:

$$\frac{\omega_{\text{стесн}}}{\omega_{\text{своб}}} = \frac{\left[(1 - W_{\text{вх}})^2 - \left(1 - \frac{W_{\text{вх}}}{W_{\text{вх}}}\right)^2 \right] (1 - W_{\text{вх}})^{4,7}}{(1 - W_{\text{вх}})^2} \quad (1)$$

где $\omega_{\text{стесн}}$, $\omega_{\text{своб}}$ – скорости стесненного и свободного осаждения капли соответственно, м/с; $W_{\text{вх}}$, $W_{\text{вх}}$ – обводненность нефти на входе и выходе из аппарата соответственно, масс. доли.

Для проведения расчетов по формуле (1) необходимо определить скорость стесненного осаждения капли. В настоящее время предложены различные методы для расчета скорости стесненного осаждения. При исследовании данных методов, был разработан алгоритм, позволяющий рассчитывать остаточную обводненность нефти по вычисленным значениям скоростей стесненного и свободного осаждения капель.

С помощью моделирующей системы вычислены физико-химические свойства и параметры водонефтяной эмульсии в аппаратах, необходимые для определения скоростей стесненного осаждения и последующего расчета остаточной обводненности нефти. Результаты расчета скоростей стесненного осаждения приведены в таблице 2.

По формуле (1) с использованием полученных скоростей стесненного осаждения капли рассчитана остаточная обводненность нефти на выходе каждого аппарата (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты расчета остаточной обводненности нефти

№ варианта	$W_{\text{вх}}$, % масс.		
	ТФС	ЭДГ	ХТ (I)
1	2,3	1,1	5,4
2	6,6	3,9	6,5
3	3,7	3,1	3,6

Результаты исследований показали, что наименьшее расхождение расчетных и экспериментальных данных по значениям остаточной обводненности нефти на выходе из аппаратов, было получено при расчете по варианту 1.

Литература

1. Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Ким С.Ф., Гизатуллина С.Н. Влияние технологических параметров на процессы обезвоживания и обессоливания нефти // Известия ВУЗов.

РЕАКЦИЯ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ С РАЗЛИЧНЫМИ АЛКИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ $Zn(OAc)_2$ /АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ.

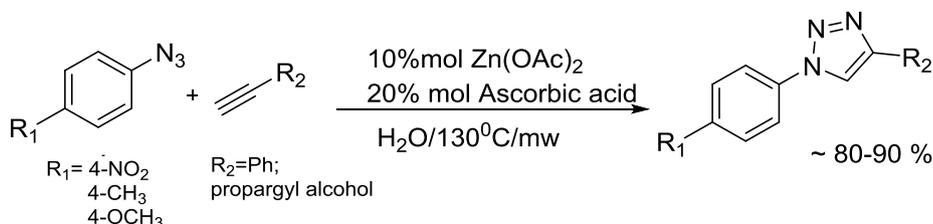
А.К. Куанышева^{a)}, М.Е. Трусова^{a)}

^{a)} Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия, e-mail: akk9@tpu.ru

Клик химия термин, который был введен в 2001 году американским химиком Барри Шарплессом для описания быстрых, однозначно протекающих реакций между органическими соединениями, легких в исполнении, а также в выделении и очистке целевого продукта.[1]

Одним из превращений клик-химии является 1,3-диполярное циклоприсоединения ароматических азидов с алкинами. В 2002 году Meldal M. и Fokin V.V. впервые показали, что реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов с алкинами протекает в присутствии медь-содержащих катализаторов, селективно получая 1,4-замещенный 1,2,3-триазол.[2] Однако существует недостаток, а именно проблема в отделении катализатора от реакционной смеси, и невозможность его повторного использования в последовательных реакциях.

Вследствие, чего в настоящее время разрабатываются новые методы синтеза получения 1,2,3-триазолов с использованием цинк-содержащий катализатор. Мы показали возможность проведения инновационной реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения в присутствии системы $Zn(OAc)_2/H_2O$ /аскорбиновой кислоты при микроволновом облучении по общей схеме:



Данный метод позволяет синтезировать широкий спектр замещенных триазолов с высокими выходами. Таким образом, мы разработали новый метод для получения 1,4-замещенных 1,2,3-триазолов и доказали, что реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения в присутствии системы $Zn(OAc)_2/H_2O$ /аскорбиновой кислоты может протекать с различными алкинами.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Государственного задания № 4.5924.2017/БЧ.

Литература

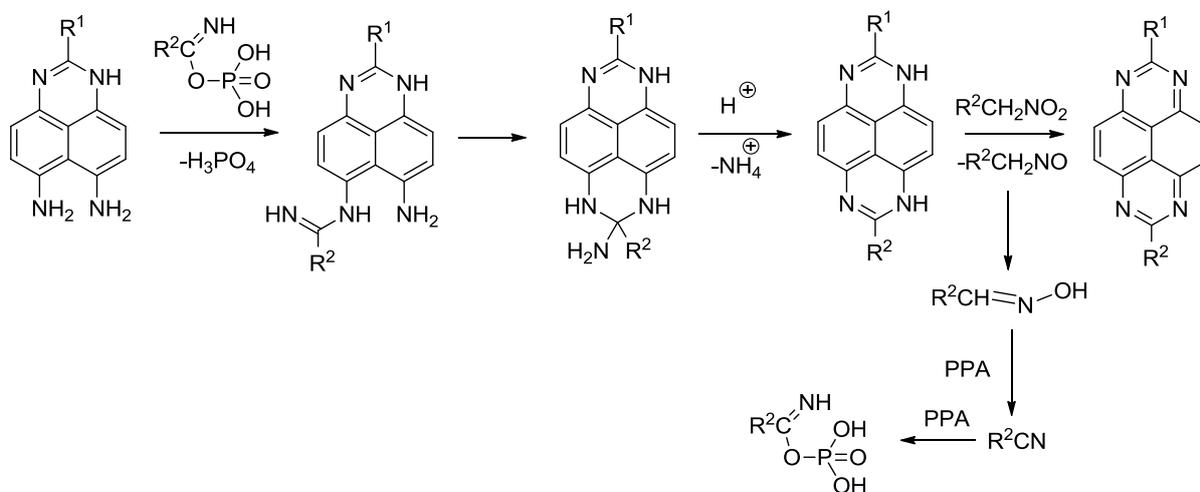
- 1 Kolb, H. C. *Angew. Chem. International Edition*, **2001**, *11*, 2004-2021
- 2 Meldal M., Tornøe C.W., *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952-3015.

СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Д.С. Овчаров, Н.А. Аксенов, А.В. Аксенов, И.В. Аксенова

Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1а, Ставрополь, 355009, Россия, e-mail: osn_tpnpe@mail.ru

Имеются десятки работ, посвященных разработке методов синтеза полиядерных ароматических и гетероароматических соединений, типа полиазапиренов и аналогично построенных систем. Малая доступность таких соединений определяется, в первую очередь, отсутствием удобных методов *peri*-аннелирования карбоциклических и гетероциклических ядер к феналенам и азафеналенам. Недавно, в нашей лаборатории был показан новый метод аннелирования пятичленных азотсодержащих гетероциклов на основе реакции *орто*-замещенных анилинов с нитроалканами в среде ПФК. Данная реакция протекает с хорошими выходами и в относительно мягких условиях, что позволило получить различные бензооксазолы и бензоимидазолы. Увеличение расстояния между аминогруппами, например, использование *peri*-замещенного нафталина может служить методом аннелирования шестичленных гетероциклов. Действительно, реакция 6,7-диаминоперимидина с нитроалканами в ПФК приводит к образованию соответствующих 2,7-замещенных 1,3,6,8-тетраазапиренов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты: 16-03-00177а и 16-3300483 мол_a).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНАЗОЛИНОНОВ ИЗ ОРТО-ТРИАЗЕНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

К.В. Орлова, Н.С. Солдатова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: orlova.ksenia.val@gmail.com

Известно, что хиназолиноны обладают широким спектром действия на живые организмы [1-2]. Для медицины данные соединения представляют особый интерес, как противораковые препараты [3], а также как препараты для лечения болезни Альцгеймера [4].

Было обнаружено, что орто-триазенилбензойные кислоты (1) реагируют с DCC (2) с образованием соответствующего 3-циклогексил-2-(циклогексиламино)хиназолин-4(3H)-она (3), выход которого составил порядка 20% (Схема 1)

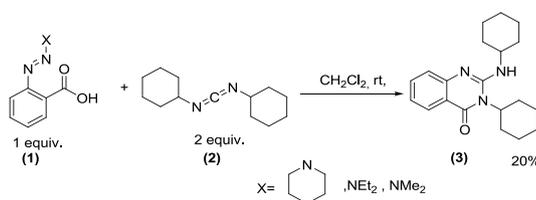


Схема 1. Синтез 3-циклогексил-2-(циклогексиламино)хиназолин-4(3H)-она

Нами была проведена оценка различных факторов, влияющих на выход продукта. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что наиболее результативной является реакция в условиях микроволнового облучения при температуре 150°C и мощности 150 Вт в ацетонитриле.

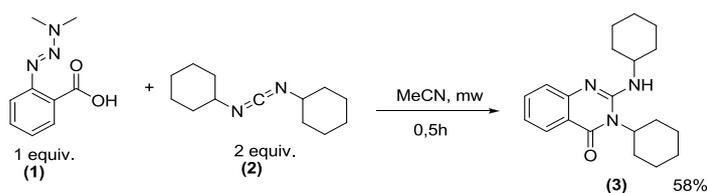


Схема 2. Синтез 3-циклогексил-2-(циклогексиламино)хиназолин-4(3H)-она в условиях микроволнового облучения

Литература.

1. Zhou Y., *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45,8049–8051.
2. Dinakaran M, *Biol. Pharm. Bull.*, **2003**, 26,1278–1282.
3. H.J. Chen, *Int. j.oncol.*, **2013**, 43(1),141-150.
4. C.W. Yu, *J.med. chem.*, **2013**, 56(17),6775-6791.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

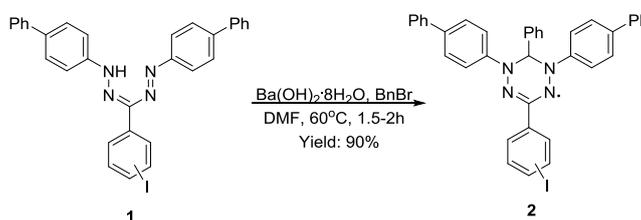
П.В. Петунин, Е.А. Мартышко

Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия,
e-mail: petuninpavel@tpu.ru

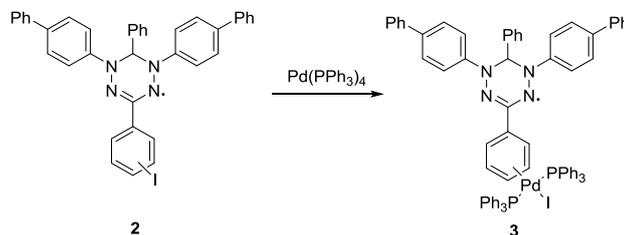
Создание высокоспиновых систем на основе органических радикалов является актуальной задачей в новой области техники и технологии – спинтроники[1]. Отдельный интерес представляют системы, состоящие из радикалов различной природы с неравными g-факторами[2]. Применяемая в настоящее время линейная стратегия синтеза является неэффективной, а в отдельных случаях и нереализуемой. Использование палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания с использованием готовых радикальных блоков позволило бы легко получать сложные системы с контролируемым спин-спиновым обменом[3]. Но в настоящее время опубликованы лишь единичные примеры успешных реакций кросс-сочетания на соединениях с открытой оболочкой.

В наших экспериментах с различными радикалами и катализаторами мы наблюдали либо деградацию радикалов, либо их полную инертность. Исключением стали вердазильные радикалы, проявившие уникальные химические свойства.

Исходные йод-содержащие вердазильные радикалы **2** были получены из соответствующих формазапов **1** по реакции внутримолекулярной циклизации и окисления:



Данные радикалы взаимодействовали с стехиометрическим количеством тетраakis(трифенилфосфин)палладия (0) с образованием высокостабильного соединения, сохраняющего свободно-радикальные свойства. На основании масс-спектрометрии высокого разрешения и данных ЭПР было предположено следующее строение продуктов реакции:



В настоящий момент мы работаем над установлением точной структуры получаемых соединений методом РСА. Анализ данных соединений, возможно, позволит преодолеть проблему реакций кросс-сочетания для соединений с неспаренными электронами.

Литература

1. Demir S. et al. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 289, 149-176.
2. Bogani L., Wernsdorfer W. *Nature materials.* **2008**, 7, 179-186.
3. Nicolaou K. C., Bulger P. G., Sarlah D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4442-4489.

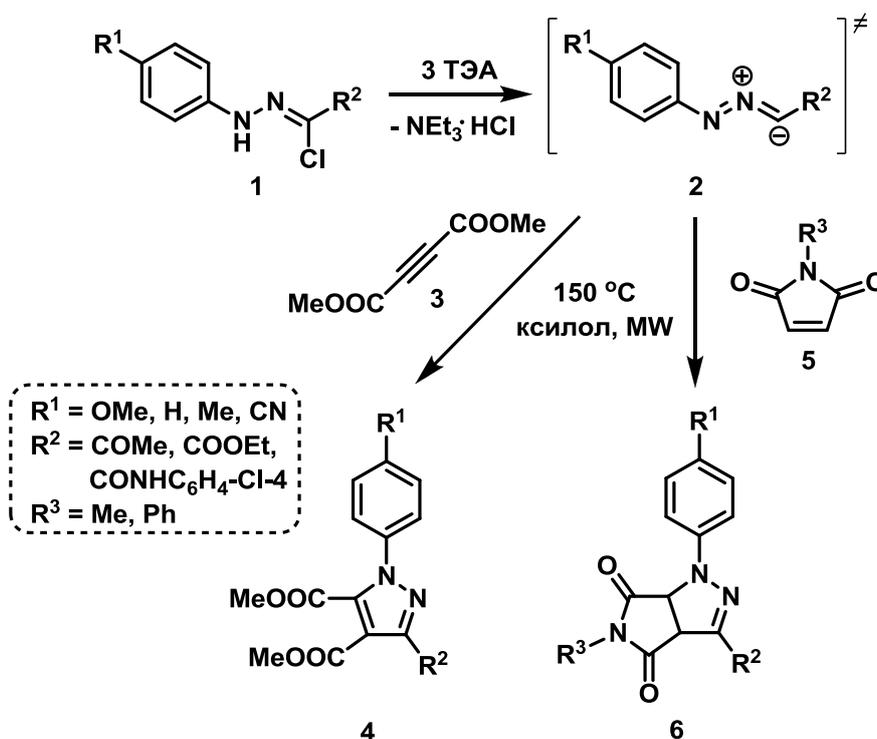
СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1-(4-ЦИАНОФЕНИЛ)-ПИРАЗОЛОВ И ПИРАЗОЛИНОВ

А.В. Попова, В.Н. Пахомчик, Н.П. Бельская

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, д. 19, Екатеринбург, 620002, Россия, e-mail: alexanp-8@yandex.ru

Синтез производных пиразолов и пиразолинов является перспективным направлением развития химии гетероциклов, поскольку многие соединения, содержащие эти гетероциклические фрагменты, обладают биологической активностью и интересными фотофизическими свойствами [1].

Мы синтезировали серию новых 1-(4-цианофенил)-пиразолов **4** и пиразолинов **6** реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения и исследовали их фотофизические свойства. В качестве исходных соединений были использованы гидразоноилхлориды **1**, которые при добавлении основания легко генерируют нитрилимиды **2**.



Изучение влияния структуры на фотофизические свойства диметилпиразол-4,5-дикарбоксилатов **4** и пирролопиразолдионов **6** показало, что длина волны эмиссии и квантовый выход существенно изменяются в зависимости от электронной природы заместителей R¹ и R².

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00327 мол_а)

Литература

1. Dadiboyena S., Nefzi A. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 5258-5275.

НЕЙТРАЛЬНЫЕ ГЕТЕРОАТОМНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ПРОДУКТАХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КУШМУРУНСКИХ САПРОПЕЛИТОВ

В.Ю. Рокосова

*Институт углехимии и химического материаловедения Федерального
исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, проспект Советский, 18,
Кемерово, 650099, Россия, e-mail: chemgeo@rambler.ru*

С помощью методов хромато-масс-спектрометрии и химической информатики исследованы нейтральные гетероатомные компоненты, получаемые при переработке сапропелитов Кушмурунского месторождения Тургайского бассейна Казахстана (зольность 29,2%; состав горючей массы, %: С 72.1, Н 9.5, N 3.4, S 0.7, О 14.3) в условиях окислительно-гидролитической деструкции [1] их органической массы.

Масс-хроматограммы гетероатомных компонентов, выделенных из продуктов термогидролиза сапропелитов, содержат главным образом группы пиков, относящихся к *n*-алкилкетонам (60,34%), алкилфенолам (11,33%), арилалкилкетонам (4,09%) и инданолам (4,50%). Также обнаружено, что продукты термогидролиза сапропелитов содержат азотсодержащие соединения (5,27%). Хромато-масс-спектрометрически регистрируется присутствие и других компонентов (14,47%) – простых эфиров тетрагидронафталина, насыщенных и мононенасыщенных алкилальдегидов, бифункциональных карбонилсодержащих соединений сложного строения.

n-Алкилкетоны – самые распространенные нейтральные гетероатомные компоненты в термогидролизатах сапропелитов. Метилкетоновые структуры преобладают. Фракции алкилкетонов содержат также разветвленные соединения – 5,9-диметилдекан-2-он (0,84%) и 6,10-диметилундекан-2-он (1,05%). Помимо алкилметилкетонов, обнаружены ундекан-6-он (6,09%), тридекан-6-он (1,46%), гексадекан-3-он (1,77%) и октадекан-3-он (1,39%). Фракция инданолов содержит 5-инданол (3,47%) и 6-метил-4-инданол (1,03%). Во фракции азотсодержащих соединений присутствует 1-аминоиндан (2,51%), 2,7-диметилхинолин (0,85%), 2,4-диметилхинолин (0,85%) и *N*-фениланилин (1,06%).

Заметное содержание алкилароматических соединений, характерное для изученного образца сапропелитового угля, связано, вероятно, со своеобразной диагенетической ароматизацией сапропелитового исходного материала [2]. Полученные результаты показывают, что метод термогидролитической переработки сапропелитов достаточно чувствителен для выяснения их структурных особенностей, обусловленных процессами диагенетической и катагенетической ароматизации.

Автор выражает благодарность к.х.н. П.В.Лапсиной и к.ф.-м.н. С.А.Созинову (ЦКП ФИЦ угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово) за содействие в проведении хромато-масс-спектрометрических исследований.

Литература

1. Рокосова, Н.Н., Рокосова, В.Ю., Рокосов, Ю.В. *Химия и технология топлив и масел*. **2016**, 4, 31-34.
2. Рокосова, В.Ю., Рокосов, Ю.В., Усков, С.И. Моделирование гетероциклических и ароматических структурных элементов органического вещества в связи с проблемой генезиса сапропелитового керогена // В сборнике: «*Органическая минералогия*». *Материалы II Российского совещания по органической минералогии, Петрозаводск, 13-17 июня 2005. Петрозаводск, 2005*. С. 104-105.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ ШИРОКОГО СПЕКТРА ДЕЙСТВИЯ

А.О. Савинова^{a),b)}, Е.С. Гоголь^{c)}, В.В. Даваа^{d)}, В.В. Костыро^{a)}, Е.Н. Петрова^{a)},
Я.А. Костыро^{a)}

^{a)} Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: yanakos@irioch.irk.ru

^{b)} ООО "Специализированная промышленная компания ИрИОХ", ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия

^{c)} Иркутский государственный аграрный университет имени А.А. Ежевского»
п. Молодежный, Иркутский р-он, Иркутская обл., 664038, Россия

^{d)} Республиканский медицинский колледж, ул.Кечил-оола, д 2а, Кызыл, 667002. Республика
Тыва

В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН со дня его основания проводятся фундаментально-прикладные исследования в области создания лекарственных средств, базой которых является разработка на основе синтетических или природных соединений субстанций фармацевтической чистоты.

Так, ранее был разработан и запатентован [1] способ получения фосфата полигексаметиленгуанидина (ПГМГ-фосфат), представляющего собой высокомолекулярный аналог широко применяемого в медицине биоцидного препарата - хлоргексидина. Получаемая по данному способу субстанция ПГМГ-фосфата обладает фармацевтической чистотой и в настоящее время проходит регистрацию под торговым названием "Анавидол[®]". Ее полупромышленное производство организовано в созданном при участии Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН ООО "Специализированная промышленная компания ИрИОХ".

Кроме того, в результате изучения химического состава лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb.*) выделены уникальные биологически активные продукты (арабинолактан, дигидрокверцетин, воск и т.д.) [2], основе которых получены и полусинтетические производные [3].

Химико-технологические и биофармацевтические исследования нативных и полусинтетических соединений на основе возобновляемого сырья лиственницы сибирской позволили получить перспективные фармацевтические субстанции, обладающие широким спектром фармакологической активности, для разработки на их основе новых оригинальных инновационных отечественных лекарственных препаратов в виде различных лекарственных форм для лечения социально-значимых заболеваний.

Литература

1. Патент РФ № 2144024, 2000.
2. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов /В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Н.Н. Трофимова; отв. ред. А.А. Семенов; Рос.акад.наук, Сиб. Отд-ние, Иркутский ин-т химии им. А.Е. Фаворского. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. - 236 с.
3. Патент РФ № 2319707, 2008.
4. Патент РФ № 2462254, 2012.
5. Патент РФ № 2532915, 2014.
6. Патент РФ № 2553428, 2015.
7. Патент РФ № 2582984, 2016.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЧИЩЕННОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОЛЬВЕНТА С ЗАДАНЫМ ИНТЕРВАЛОМ КИПЕНИЯ

Е.А. Чигорина, Ю.А. Убаськина, В.С. Рябенко, А.Л. Разинов

*ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ «ИРЕА»,
Богородский вал, д.3, Москва, 107076, Россия,
e-mail: echigorina@mail.ru*

Анализ ассортимента российского рынка углеводородных сольвентов (нефрасов, нефтяных растворителей), показал, что на данный момент отсутствует сольвент, который бы удовлетворял одновременно следующим требованиям – узкий интервал кипения, слабый запах, низкое содержание ароматических соединений (или их отсутствие). Процесс получения и очистки углеводородного сольвента, соответствующего вышеописанным требованиям, является дорогостоящим производством.

Наиболее известными зарубежными аналогами, удовлетворяющими вышеуказанным требованиям, являются нефрасы фирмы «Agrow»: известная линейка Lotoxane®. Они имеют определенную температуру кипения, соответствующую выбранной марке (160 или 180 °С). Например, Lotoxane Fast® быстро испаряется с обрабатываемой поверхности, имеет слабый запах и не содержит ароматических соединений, но его основной недостаток – высокая стоимость, связанная с дорогостоящим способом его производства и транспортировкой в Российскую Федерацию.

Целью настоящей работы стало получение очищенного слабопахнущего углеводородного сольвента с заданным интервалом кипения.

Нами была создана лабораторная установка для получения углеводородного сольвента с заданным интервалом кипения. В качестве исходного сырья использовали товарный нефрас «Уайт-спирит» (Нефрас С4-155/200) российского производства. На установке, путем ректификации «Уайт-спирита», были получены фракции углеводородного сольвента с заданным интервалом кипения 140 – 170 °С и 170 – 210 °С, имеющие температуру вспышки +38 °С и +50 °С соответственно. Данные фракции были очищены от ароматических соединений по известным методикам с помощью оксида хрома (VI), газофазным окислением, гидрированием. Содержание серы в полученных фракциях растворителя не превышало 0,02 %. Полученные углеводородные фракции сольвента сравнимы по свойствам с зарубежным растворителем LotoxaneFast® и имеют преимущество по стоимости в 1,25 – 1,5 раза ниже за литр по сравнению с зарубежными аналогами. В сочетании с более низкой стоимостью полученного сольвента (по сравнению с зарубежным аналогом) и допустимой температурой вспышки (температура вспышки в закрытом тигле должна составлять от +23 до +60 °С) [1], данные углеводородные сольвенты являются оптимальными при применении в бытовых и промышленных целях.

Сольвент с температурой кипения 140 – 170 °С был успешно применен в технологии изготовления битумной пропиточной композиции, для защиты асфальтобетонного покрытия от негативного воздействия природных и техногенных факторов [2].

Литература

- ГОСТ 32419-2013. Классификация опасности химической продукции. 2014
- Ubas'kina, Y.A., *Orient. J. Chem.* **2016**, V. 32 (1), 305-311.

Авторский указатель

Bayaraa B.	112,113,114	Гоголь Е.С.	126	Куимов В.А.	84
Dolmaa G.	81,112,113,114	Гоцко М.Д.	38	Кульчицкий В.А.	93
Ganzaya G.	112,113,114	Граскова И.А.	48	Куляшова А.Е.	37
Nomintsetseg B.	81,112,113,114	Грязнов Г.Д.	39	Куркутов Е.О.	78
Sylvain M.	14	Гулбекова М.Ф.	105	Курохтина А.А.	23
Адамович С.Н.	89,90	Гуринович Н.С.	40,49,54	Куртуков В.В.	79
Адонин Н.Ю.	52	Гурская Л.Ю.	20	Лавренев А.В.	56
Аксенов А.В.	15,31,32,39,121	Гусарова Н.К.	82	Лазарева Н.Ф.	88
Аксенов Д.А.	31,32	Даваа В.В.	126	Ларина Е.В.	23
Аксенов Н.А.	15,31,32,39,121	Давыдова М.П.	41	Левковская Г.Г.	51
Аксенова И.В.	31,32,121	Дворко М.Ю.	42,61	Лесничая М.В.	48,80,81
Акылбеков Н.И.	115	Демьянов Я.В.	84	Литвинцев Ю.И.	82
Албанов А.И.	128	Джалилова С.Н.	119	Лихолобов В.А.	56
Александрова Г.П.	60,81	Джигоев Ю.П.	36	Лобанова Н.А.	98,100
Алтынов А.А.	118	Дикусар Е.А.	92,93	Луговик К.И.	44,69
Альтшулер Г.Н.	43	Досина М.О.	93	Майлян А.А.	45
Амосова С.В.	47,74,78,96,109	Дорофеев И.А.	62,110	Мальшева С.Ф.	82
Андриянкова Л.В.	33	Елтышев А.К.	69	Малькина А.Г.	35,59
Антипин И.С.	46,67,75	Емельянов А.И.	70,102	Мансуров Р.Р.	116
Астахова В.В.	64,68	Ермакова Т.Г.	50,73	Мареев А.В.	34
Балова И.А.	37	Ерофеев В.И.	119	Мартышко Е.А.	83,123
Басенко С.В.	45	Живетьева С.И.	20	Матвеева Е.А.	84
Бекетов И.В.	116	Жилицкая Л.В.	62,101,110	Морозова М.А.	85
Бекетова А.И.	116	Жмурова А.В.	72	Москалик М.Ю.	64,68
Беликов С.И.	53	Зезин А.А.	70	Мотверов М.В.	69
Белогорлова Н.А.	82	Зезина Е.А.	70	Муравьев А.А.	75
Бельская Н.П.	44,69,86,105,124	Зеленков Л.Е.	71,72,99	Мусалов М.В.	47
Беляева К.В.	33	Зобов В.В.	67	Мэтьюс С.Э.	46,67
Бидусенко И.А.	117	Золотарева Е.Е.	42	Ненайденко В.Г.	18,41
Богданов И.А.	118	Зонов А.А.	105	Нестеренко О.О.	86
Буланов Д.А.	34	Иванова А.А.	73	Никитин И.В.	87,108
Бурилов А.Р.	115	Иванова О.А.	21	Никитина Л.П.	33
Вакульская Т.И.	60	Карлинский Б.Я.	43	Никонов А.Ю.	88
Василевский С.Ф.	37,41	Катаева О.Н.	46	Новиков М.А.	80
Васильев А.В.	16	Киргина М.В.	118	Новокшонова И.А.	109
Васин В.С.	21	Клецков А.В.	92,93	Оборина Е.Н.	89,90
Вацадзе С.З.	17	Клименков И.В.	48	Овчаров Д.С.	121
Верочкина Е.А.	66	Клыба Л.В.	101	Ознобихина Л.П.	88
Власенко Ю.А.	65	Книжников В.А.	93	Опарина Л.А.	77
Власов С.С.	79	Князева М.В.	75	Оразова Н.А.	39
Волков П.А.	106	Кобелевская В.А.	51,76,91	Орлова К.В.	122
Волостных О.Г.	35,59	Колесник И.А.	92,93	Пантелеева Е.В.	20
Волошина А.Д.	67	Кольванов Н.А.	77	Парамонов А.И.	36
Вчисло Н.В.	66,90	Кондратьев А.С.	20	Пахомчик В.Н.	124
Газиев М.Р.	115	Костыро В.В.	126	Пашкевич С.Г.	93
Галиева Ф.Б.	46,67	Костыро Я.А.	126	Пензик М.В.	96,109
Ганин А.С.	68	Крехно Р.В.	116	Перфильева А.И.	48
Гаращенко Н.Е.	36	Куанышева А.К.	120	Петкевич С.К.	92,93
Говди А.И.	37	Кузнецова Н.П.	50	Петрова Е.Н.	126

Петрова О.В.	97	Солдатова Н.С.	103,122
Петровский С.К.	40,49,54	Соловьева С.Е.	46,67,75
Петунин П.В.	83,123	Степанов А.В.	35,59
Поздняков А.С.	50,70,73,102	Стерхова И.В.	64,68,88,104
Политанская Л.В.	20	Стробыкина А.С.	67
Попов А.В.	51,76,91,92,93	Стукач Ю.П.	93
Попов А.Г.	52	Сунцова П.О.	105
Попова А.В.	124	Сутырина А.О.	82
Постников П.С.	19,85	Сухов Б.Г.	27,48,60,71,72,80,81
Потапов В.А.	47,74,78,96,109	Тележкин А.А.	106
Потапова У.В.	53	Титов Е.А.	80
Поткин В.И.	92,93	Тихонов Н.И.	60
Приходько С.А.	52	Томилин Д.Н.	38
Прозорова Г.Ф.	50,70,73,102	Третьяков Е.В.	20
Пьянова Л.Г.	56	Трофимов А.Б.	58
Разинов А.Л.	127	Трофимов Б.А.	13,27,33,35,38,42,48,59, 71,72,77,80,81,97,117
Розенцвейг И.Б.	87,92,108	Трусова М.Е.	85,120
Рокосова В.Ю.	125	Трушков И.В.	21
Рубин М.А.	31	Убаськина Ю.А.	127
Рулёв А.Ю.	26	Федин М.В.	22
Русаков Ю.Ю.	55,94,95,107	Федоров С.В.	107
Русакова И.Л.	94,95	Федотова К.П.	76,108
Рыкунова Ю.И.	96	Федюшин П.А.	20
Рэгдэл Д.	81	Феранчук С.И.	53
Рябенко В.С.	127	Филиппов А.С.	109
Савинова А.О.	126	Храпова К.О.	106
Сагитова Е.Ф.	97	Хуцишвили С.С.	60
Садыков Е.Х.	71,98,99,100	Чагаровский О.А.	21
Салий И.В.	54	Черемичкина Н.А.	117
Самсонов В.А.	115	Чернышева Г.Н.	87,108
Самульцев Д.О.	55,57	Чигорина Е.А.	127
Санжеева Е.Р.	101	Чипанина Н.Н.	88
Сапрыгина В.Н.	77	Чугунова Е.А.	115
Сафиуллин Р.А.	75	Шабалдина М.Ю.	29
Сафронов А.П.	116	Шабалин Д.А.	42,61
Седанова А.В.	56	Шагун Л.Г.	62,101,110
Секретарёв Е.А.	102	Швыркова А.С.	79
Селектор С.Л.	75	Шемякина О.А.	35,59
Селиванова Г.А.	20	Шмидт А.Ф.	23
Семенов В.А.	57	Шмидт Е.Ю.	28,61,117
Скитневская А.Д.	58	Шокуров А.В.	75
Сколяпова А.Д.	20	Яровая О.И.	24
Смирнов В.И.	104	Ярош Н.О.	62,110
Собенина Л.Н.	38,97		