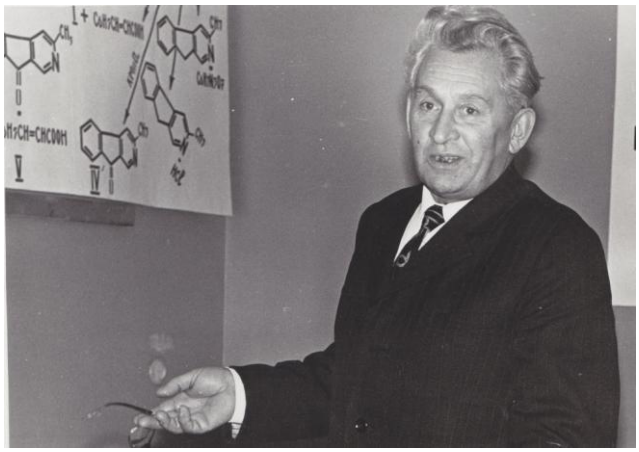
Уважаемые коллеги,

Мы рады приветствовать вас среди участников 2-й Всероссийской (с международным участием) научной конференции " Успехи синтеза и комплексообразования". В этом году конференция посвящена 95-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, доктора химических наук, профессора Николая Сергеевича Простакова.



Простаков Николай Сергеевич родился 19 февраля 1917 года в г. Щорс Черниговской области. После окончания рабфака в 1938 г. поступил в Московский институт тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, который закончил через 10 лет, в 1948 году. Причиной тому была Великая Отечественная война, участником которой он был с первых ее дней. После окончания института учился в аспирантуре под руководством академика Назарова И.Н. Кандидатская диссертация Николая Сергеевича была посвящена разработке анальгетика «промедол», производство которого он с соавторами запустил в 1951 году. И реалии нашей жизни таковы, что ученик Николая Сергеевича и профессора Варламова А.В. – кандидат химических наук Навин Саксена - в настоящее время в далекой Индии производит промедол и поставляет его в Россию.

После окончания аспирантуры - научно-педагогическая работа в МИТХТ ассистентом, доцентом. В это время научные интересы Николая Сергеевича были связаны с конформационным анализом замещенных пиперидинов. Им выполнены фундаментальные работы по установлению конформаций и конфигураций изомерных промедолов и других пиперидиновых оснований.

По-настоящему научный и педагогический талант Простакова Н.С. раскрылся в Российском университете дружбы народов, где он работал с 1960 года и до последних дней своей жизни. Он был организатором химического образования в университете, создал кафедру органической химии и 23 года возглавлял факультет физико-математических и естественных наук. И во многих уголках нашей планеты живут люди, которые могут сказать: «Мы учились у Простакова». Много душевных сил он вложил в создание кафедры органической химии, становлению ее научной тематики, создав научное направление, связанное с химией пиридиновых оснований, азафлуоренов и других полициклических азотсодержащих соединений. Научная школа, созданная Простаковым Н.С., признана во всем мире.

За научные и педагогические заслуги Николай Сергеевич Простаков был награжден орденом Дружбы народов, орденом Знак почета, ему в 1980 году было присвоено звание Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР.

В настоящее время детище Николая Сергеевича – кафедра органической химии - успешно развивается, разрабатывая новые оригинальные подходы к синтезу азотсодержащих гетероциклических соединений, которые признаны мировым

химическим сообществом. На кафедре открыта новая реакция – реакция тандемных превращений конденсированных тетрагидропиридинов под действием алкинов, которая позволяет получать восьмичленные азотсодержащие гетероциклы. Кафедра, а это 12-14 преподавателей, по-прежнему учит основам органической химии не только химиков, но и фармацевтов, медиков, экологов, аграриев и ведет большую научную работу.

Со дня основания кафедрой подготовлено 115 кандидатов химических наук и 5 докторов химических наук, которые могут сказать: «Мы учились у Н.С.Простакова и в его школе».

Заслуженный работник Высшей школы,
доктор химических наук, заведующий
кафедрой органической химии РУДН,
профессор А.В. Варламов

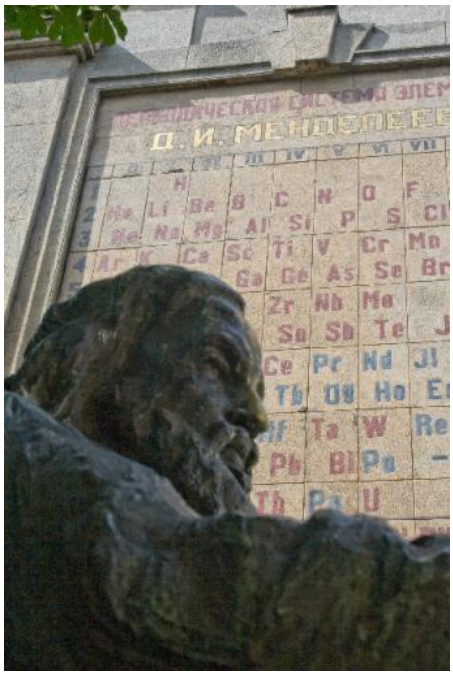
Председатель оргкомитета,
доктор химических наук,
профессор Л.Г. Воскресенский

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

КАК ВЗРАЩИВАЮТСЯ ГЕНИИ: ФЕНОМЕН ДМИТРИЯ МЕНДЕЛЕЕВА

Е.В. Бабаев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: mendeleevia@mail.ru



Доклад, основанный на оригинальных историко-архивных исследованиях автора [1-10] и его коллег [9-12], проливает новый свет на генеалогию, семью, воспитание и становление великого русского химика Д.И. Менделеева.

Литература

[1] Babaev E. [Editorial]. D.I. Mendeleev (1834–1907), *Mendeleev Commun.*, **2009**, 19, 1–3.

[2] Бабаев Е.В. Интернет-проект «Менделеевія»: новое о генеалогии великого химика. *С-Петербургский университет*, **2009**, №17 (3804), с. 53-55.

[3] Бабаев Е.В. Менделеевія. Часть 1. *Химия и Жизнь*, **2009**, №2, 52-56.

[4] Бабаев Е.В. Менделеевія. Часть 2. *Химия и Жизнь*, **2009**, №4, 50-53.

[5] Бабаев Е.В. Менделеевія. Часть 3. *Химия и Жизнь*, **2009**, №6, 51-55.

[6] Бабаев Е.В. Менделеевія. Часть 4. *Химия и Жизнь*, **2009**, №8, 48-52.

[7] Бабаев Е.В. Менделеевія. Часть 5. *Химия и Жизнь*, **2009**, №10, 50-53.

[8] Бабаев Е.В. Менделеевія. Часть 6. *Химия и Жизнь*, **2009**, №12, 38-41.

[9] Софронов В, Бабаев Е. Дело об увольнении И.П. Менделеева. *Сибирские огни*, **2012**, №1.

[10] Судницын И.И., Бабаев Е.В. *V Региональные Менделеевские чтения. 23-й Менделеевский праздник*. 28–30 апреля 2009 г. Тезисы докладов. **2009**, с.19.

[11] Матисон А.В. *Там же*. С. 21–22.

[12] Судницын И.И. *Рождение биогеохимии (тайны гениев)*. М., **2002**.

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ ИННОВАЦИОННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НА ПРИМЕРЕ ПРЕПАРАТА CD-008-0173

В.И. Казей, М.А. Морозова, А.В. Иващенко.

ЗАО "Исследовательский Институт Химического Разнообразия", Химки, Россия
e-mail: vki@chemrar.ru

В докладе будет рассмотрена разработка инновационного препарата - антагониста серотониновых рецепторов 6-го типа. Будут представлены результаты его доклинических и клинических испытаний.

ИИХР
химическое разнообразие

Исследовательский
Институт
Химического
Разнообразия

ХИМИЯ ВЕЛИКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ

Л.Н. Стрельникова

Научно-популярный журнал «Химия и Жизнь»

Нанотехнологический проект в России завершил свою первую пятилетку. Пора подводить итоги. Какие средства вложило государство в этот проект и что сделано? Добавили ли нам эти пять лет понимания, что же такое «нанотехнологии»? Где их место на мировой карте науки? И почему о них заговорили только в последние годы? Ответы на эти вопросы не столь очевидны, как может показаться на первый взгляд. И миссия нанотехнологий, похоже, вовсе не в том, о чем пишут газеты и журналы. В чем же? Об этом вы узнаете из лекции.

СЕКЦИЯ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ (30 МИНУТ)

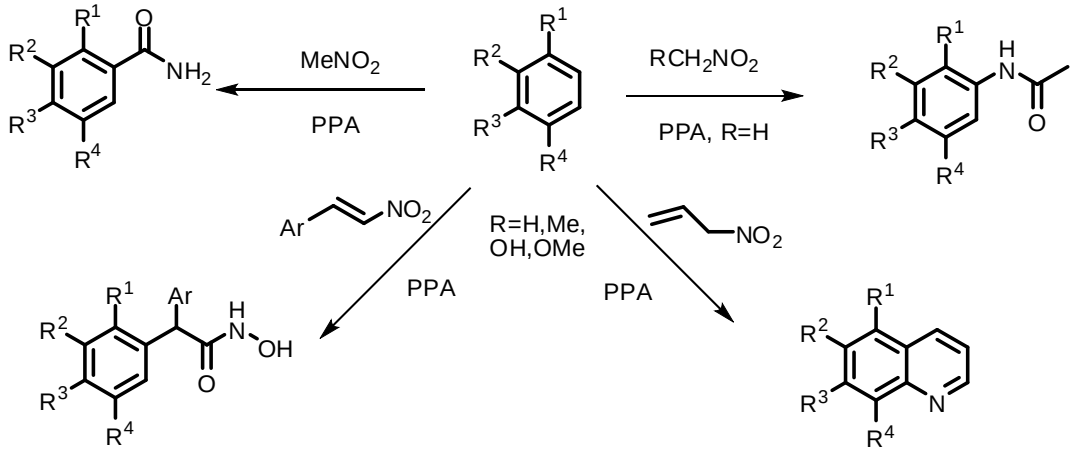
НИТРОАЛКАНЫ В ПФК – НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ АЦЕТАМИДИРОВАНИЯ И КАРБОКСИАМИДИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

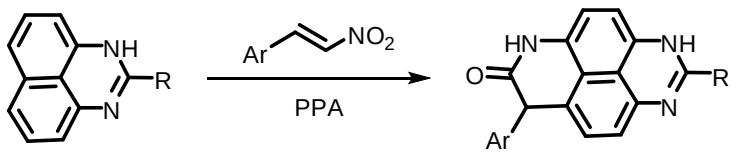
ФГБОУ ВПО Ставропольский государственный университет, Ставрополь, Россия
e-mail: alexaks05@rambler.ru

Алифатические нитросоединения являются важными реагентами, которые используются в синтезе многих органических соединений: аминов (восстановление), карбонильных соединений (реакция Нефа), реакция Михаэля, реакции с альдегидами, синтез фуранов и пирролов и т.д. Многие из них основаны на легкости образования из них под действием оснований анионов нитроновых кислот. Но если синтетический потенциал таких анионов изучен достаточно хорошо, практически отсутствуют сведения об использовании протонированных нитроновых кислот и полностью отсутствуют сведения о реакциях их фосфорилированных производных.

В настоящем докладе сообщается о реакциях предельных и непредельных алифатических нитросоединений с аренами и гетаренами в ПФК.



Обсуждаются вопросы региоселективности в зависимости от строения арена и нитросоединения. В частности реакции непредельных нитросоединений с бинуклеофильными реагентами, например, азафеналенами:



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00193а) и в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы" (Государственный контракт № 16.740.11.0162).

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ЧТО ПОМОГАЕТ И ЧТО МЕШАЕТ РАЗВИТИЮ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
Ленинский пр. 47, Москва. эл.почта: val@ioc.ac.ru

На протяжении последних десятилетий наночастицы привлекают особое внимание исследователей как перспективные и высокоэффективные компоненты лекарственных и диагностических препаратов, датчиков, сенсоров, материалов нового поколения, устройств микроэлектроники и в целом ряде других приложений. Выдающихся результатов удалось добиться при применении наночастиц в качестве катализаторов различных химических процессов. Среди достоинств наночастиц при этом отмечают высокие значения отношения величины поверхности к объему и возможность контроля формы частиц, что в свою очередь дает возможность регулировать их химические свойства. Круг реакций, катализируемых наночастицами переходных металлов, достаточно широк: это реакции кросс-сочетания, активации С-Н и С-С связей, гидрирования, циклизации и циклоароматизации, окисления, переработки отходов и целый ряд других процессов.

Недавние исследования дали ответ на ряд вопросов о природе химических реакций с участием наночастиц в растворе. К числу проблем фундаментальной важности относится взаимопревращение активных форм катализатора и влияние этого процесса на активность и селективность, проявляемые в химических реакциях. От решения данной проблемы напрямую зависит возможность создания высокоэффективных и рециклизуемых каталитических систем [1].

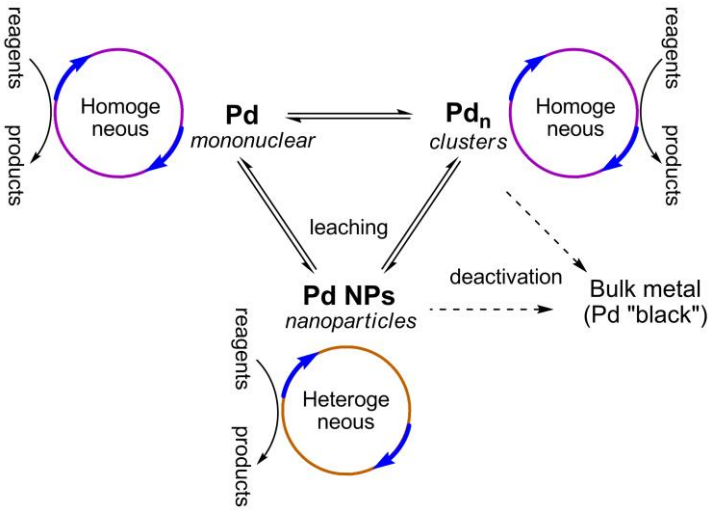


Схема 1. Взаимопревращение активных форм катализатора в растворе.

Литература

[1] V. P. Ananikov et al. (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, doi = 10.1021/ja210596w (b) *Organometallics* **2012**, 31, 1595. (c) *Organometallics* **2012**, 31, 2302. (d) *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1596. (e) *Chem. Eur. J.* **2011** 17, 12623. (f) *Synlett* **2011**, 2021. (g) *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 400. (h) *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2979. (i) *Organometallics* **2010**, 29, 5098. (j) *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2063.

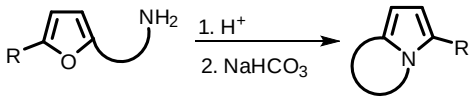
РЕАКЦИЯ ПААЛЯ-КНОРРА: ФУРАНОВЫЕ АМИНЫ В СИНТЕЗЕ АННЕЛИРОВАННЫХ ПИРРОЛОВ

А.В. Бутин[1,2]

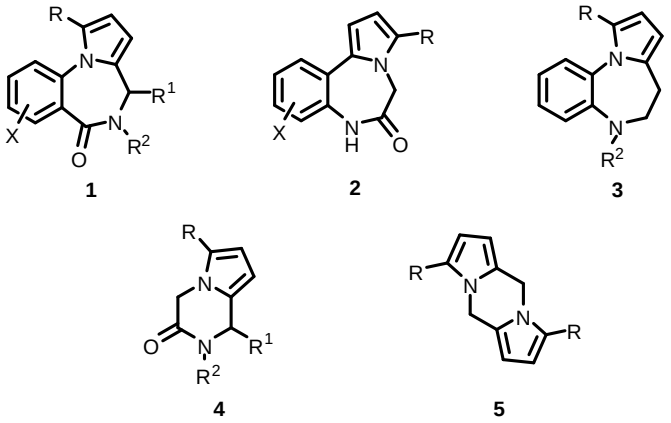
[1]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
[2]*НИИ ХГС Кубанского государственного технологического университета, Краснодар, Россия*
e-mail: alexander_butin@mail.ru

Реакция Пааля-Кнорра, являющаяся одним из основных методов получения пирролов, известна уже давно и представляет собой взаимодействие 1,4-дикетонов с аммиаком или первичными аминами. С другой стороны известно, что производные фурана являются предшественниками 1,4-дикарбонильных соединений. Как правило, пирролы из алкилфуранов получают в две стадии – кислотно-катализируемое раскрытие фуранового цикла и последующее взаимодействие полученного дикетона с аминами в нейтральных условиях.

До настоящего времени в научных публикациях практически отсутствовали сведения о рециклизациях фурановых субстратов с удобно расположенной аминогруппой, протекающих *one-pot* и приводящих к формированию пирролов по Паалю-Кнорру. Нужно отметить что, такие рециклизации можно рассматривать в качестве удобного инструмента для построения 1,2-аннелированных пирролов.



В докладе рассматривается применение такого подхода для синтеза пирролодиазепинов **1**-**3** и пирролопиразинов **4**, **5**.



По нашему мнению, рассматриваемый подход не ограничивается приведенными примерами, и может быть применен для синтеза широкого ряда 1,2-аннелированных пирролов, являющихся структурными фрагментами природных и биологически активных соединений, что делает эту методологию особенно ценной.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00254-а) и министерства образования Пермского края.

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

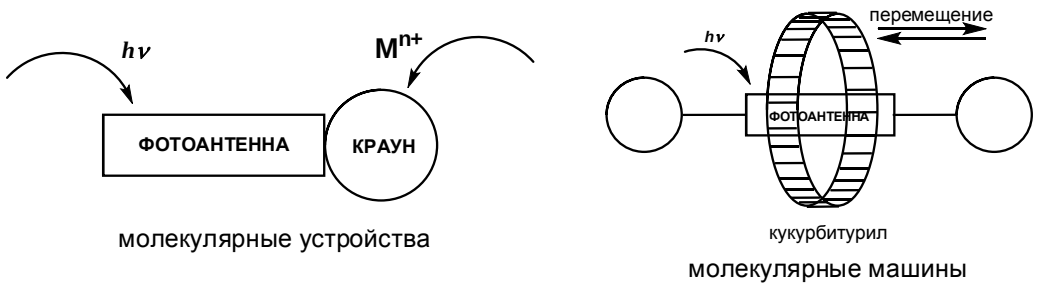
С.П. Громов

Цетр фотохимии РАН, Москва, Россия
e-mail: spgromov@mail.ru

В настоящее время формируется новое нанотехнологическое направление – органическая нанофотоника.

Нами предложен новый уникальный класс полифункциональных светочувствительных соединений – краунсодержащих непредельных красителей – фотохромов, флуорофоров и ионофоров [1]. Выполнен большой цикл исследований по их синтезу, установлению пространственного строения, изучению закономерностей самосборки в наноразмерные системы, флуоресцентным, фотохимическим и комплексообразующим свойствам.

На основе полученных результатов впервые разработан универсальный молекулярный конструктор, позволяющий осуществлять сборку из ограниченного количества комплементарных соединений с участием ионов металлов и водородных связей светочувствительных и светоизлучающих наноразмерных систем разнообразной архитектуры с заданными свойствами [2]. В рамках фактически одного класса соединений удается построить в растворах, твердой фазе и на границе раздела фаз новые типы молекулярных переключателей, фотопереключаемых молекулярных устройств, фотоуправляемые молекулярные машины, светочувствительные монослои ЛБ и монокристаллы, в которых можно реализовать все основные типы фотопроцессов.



Следует обратить внимание на большой прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для нанофотоники, что продемонстрировано прежде всего на примере создания практически значимых сенсорных [3] и фотохромных материалов [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума и Отделения РАН, Минобрнауки РФ, РФФИ, Московского правительства, фондов INTAS, CRDF, DFG, ISF, Royal Society.

Литература

[1] С.П. Громов, М.В. Алфимов. *Изв. РАН. Сер. хим.*, **1997**, 641-665.
[2] С.П. Громов. *Изв. РАН. Сер. хим.*, **2008**, 1299-1323.
[3] Е.Н. Ушаков, М.В. Алфимов, С.П. Громов. *Усп. хим.*, **2008**, *77*, 39-59.
[4] С.П. Громов. *Обзорный журнал по химии*, **2011**, *1*, 3-28.

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ХИМИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КАФЕДРЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

М.А. Юровская

Химический факультет
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
e-mail: yumar@org.chem.msu.ru

Кафедра органической химии химического факультета – один из ведущих центров развития химии гетероциклических соединений не только России, но и в мире. Говоря о современных выдающихся достижениях коллектива, нельзя не обратиться к истории развития этой области на кафедре, поскольку именно преемственность и славные традиции прошлых лет предопределили уровень современных исследований. Более 40 выдающихся профессоров внесли ранее и вносят по сей день огромный вклад в развитие гетероциклической химии. Многие реакции, открытые на кафедре, стали именными. Работы сотрудников кафедры касаются гетероциклов разных размеров, содержащих различные гетероатомы, ароматических и гидрированных. В связи с этим, классификация материалов доклада будет основана на химической природе гетерциклов.

Особое место в этих исследованиях занимают пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом и конденсированные системы на их основе. Начало этим исследованиям было положено ещё в 1925 г. работами А.П. Терентьева по функционализации производных пиррола. Нельзя не упомянуть ставшую хрестоматийной реакцию Юрьева (взаимные превращения пятичлечленных гетероциклов). Наиболее широко и ярко на кафедре были представлены, особенно в работах учеников, коллег и последователей проф. А.Н. Коста, всесторонние исследования в области химии индола. В этой связи следует упомянуть развитие и совершенствование реакции Фишера, изящные работы по доказательству её механизма, синтез триптаминов по Грандбергу и, конечно же, синтез 2-аминоиндолов (реакция Коста), уникальную трансформацию солей пиридиния в индолы, синтез оригинального отечественного препарата «Димебон» и многое другое.

В области химии пиридина в 70-х годах на кафедре произошло эпохальное событие – была открыта (и зарегистрирована как открытие № 205) изомеризационная рециклизация α-метилнитропиридиниевых солей в анилины, получившая название «Перегруппировка Коста-Сагитуллина»). Эта тематика получила очень широкое распространение в рамках докторских и кандидатских работ коллег и учеников А.Н. Коста не только на кафедре, но даже и за пределами России.

Отличительной чертой кафедральных исследований всегда было особое внимание, уделяемое стереохимическим исследованиям, начало которым положил проф. В.М. Потапов. Эти работы интенсивно развиваются и сейчас как на примерах насыщенных гетроциклов, так и ароматических, содержащих хиральный заместитель.

Практически все синтетические работы ставят перед собой задачу конструирования соединений, обладающих полезными свойствами как в области техники, так и медицины. Это стимулировало возникновение на кафедре серьёзно ориентированной на гетероциклические структуры новой учебной специальности «Медицинская химия».

Литература

[1] М.Г. Воронков, Н.С. Зефиров, Н.Р. Магдесиева, *ХГС,* **1967**, 963.
[2] М.А. Юровская, *ХГС,* **2005**, 31-91.

DIASTEREOCONVERGENT FORMAL NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION OF BROMOCYCLOPROPANES A ROUTE TO CYCLOPROPANOL AND CYCLOPROPYLAMINE DERIVATIVES

Michael Rubin

Department of Chemistry, University of Kansas, 1251 Wescoe Hall Drive, Lawrence, 66045 KS, USA
e-mail: mrubin@ku.edu

Highly efficient stereoconvergent formal nucleophilic substitution of bromocyclopropanes have been developed. This reaction proceeds in the presence of catalytic amounts of 18-crown-6 ether via initial base-assisted 1,2-dehydrobromination affording highly reactive cyclopropene intermediate, followed by diastereoselective intra- and intermolecular addition of various pro-nucleophilic entities across the strained C=C bond. It was demonstrated that the diastereoselectivity of the latter step could be efficiently controlled by one of the three following means: (1) facial differentiation governed by sterical hindrance, (2) directing effects by suitable functional groups, and (3) thermodynamically driven base-assisted epimerization. More elaborated methods of stereocontrol will be discussed, involving simultaneous use of both steric effects and epimerization en route to stereodefined polysubstituted cyclopropanes. The scope of nuclephiic species employed include 1°, 2° and 3° alkoxides, aryloxides, thiolates, thiophenolates, as well as *N*-anions generated from carboxamides, sulfonamides, and aromatic nitrogen-containing heterocycles. The reaction is high-yielding, user-friendly, and easily amenable for scale-up. With great functional group tolerance, the discussed methodology represents an efficient and benign metal-free method for diastereoselective assembly of highly functionalized and densely substituted derivatives of cyclopropanols, cyclopropylthiols, and cyclopropylamines, including donor-acceptor cyclopropanes (DAC).

СЕКЦИЯ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

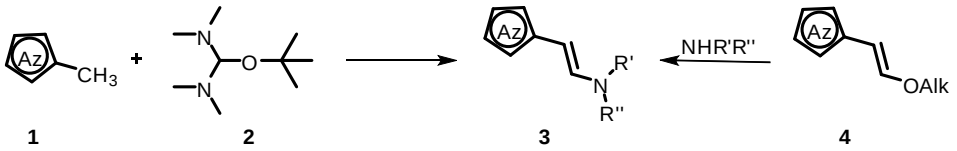
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ (20 МИНУТ)

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ АЗОЛИЛЕНАМИНОВ

И.В. Ефимов, С.С. Жидовинов, Т.В. Березкина, Ю.А. Розин, Ю.М. Шафран, Н.А. Беляев, О.С. Ельцов, Ю.О. Субботина, В.А. Бакулев

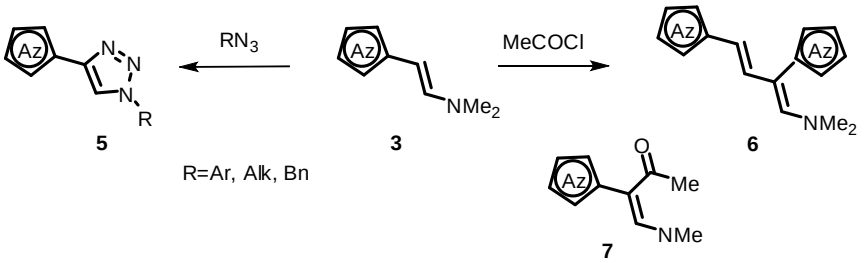
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, ул. Мира, 29, 620002
e-mail: v.a.bakulev@ustu.ru

Взаимодействием 5-метилазолов **1** с реактивом Бредерека (**2**) синтезированы малоизученные 3-(1,2,3-триазол-, 1,2,3-тиадиазол-, изоксазол- и изотиазол-5-ил)енамины **3**. С целью разработки более экономичного метода синтеза енаминов исследована реакция соединений **1** с диметилацеталем диметилформамида, а также реакции 5-метилазолов **1** с ортомуравьиным эфиром с последующим вовлечением полученных метоксиэтилиденаренов **4** в реакцию с алкиламинами.



R', R''=H, Alk
Az=1,2,3-thiadiazole, 1,2,3-triazole, isoxazole, isothiazole

Исследование реакции енаминов **3** с арил- и алкилазидами показало, что при сплавлении этих реагентов происходит региоселективное образование бициклических ансамблей, содержащих 1,2,3-триазольный фрагмент [1].



R=Ar, Alk, Bn

Обнаружено, что взаимодействие енаминов **3** с ацетилхлоридом приводит к стереоселективному образованию 2,4-диазолдиенаминов **6** вместо ожидаемых 3-ацетил-3-азалиленаминов **7**. Продукты **6** являются первыми примерами нового класса химических соединений.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, включая HMBC, HSQC и NOESY эксперименты, рентгеноструктурным анализом и результатами квантово-химических расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00579-а)

Литература

[1] В.А. Бакулев, И.В. Ефимов, Н.А. Беляев, Ю.А. Розин, Н.В. Волкова, О.С. Ельцов. Новый метод синтеза 4-(азол-5-ил)-1,2,3-триазолов. *ХГС,* **2011**, *12*, 1900-1902.

НОВЫЕ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ И ИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С Ni(II), Co(II), Cu(II)

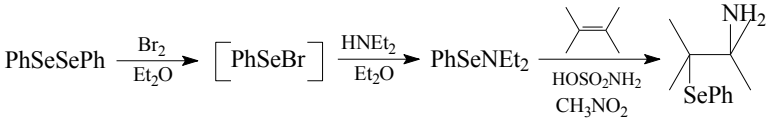
Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Р.Л. Антипин, Н.В. Зык

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: beloglazki@mail.ru

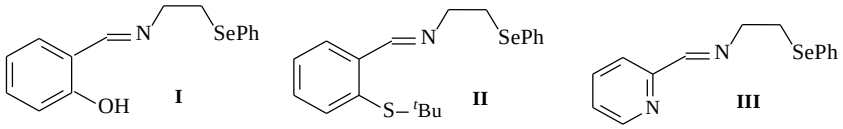
Разработаны методы получения новых N, Se(S)-содержащих органических лигандов следующих структурных типов:

- 2-селенозамещенных первичных алкиламинов;
- 2-селенозамещенных иминов;
- 2-селеногидантоинов;
- 2-алкиселено-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-онов.

2-Аминоалкиларилселениды синтезированы реакцией электрофильного селененирования алкенов амидом фенилселененовой кислоты, получаемым в две стадии из доступного дифенилдиселенида, в присутствии сульфаминовой кислоты:

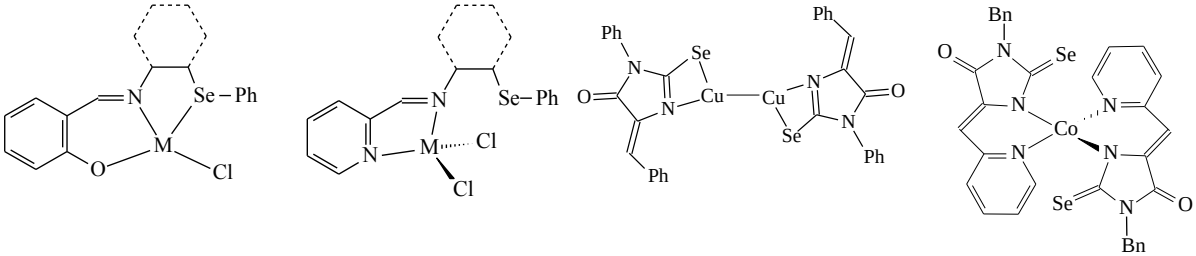


Взаимодействием полученных аминоселенидов с ароматическими альдегидами были получены 2-селенозамещенные имины **I-III**, содержащие дополнительные донорные атомы азота, кислорода или серы:



5-Арил- и гетарилзамещенные 2-селеногидантоины синтезированы двумя альтернативными методиками: реакцией 2-селеногидантоина и соответствующего альдегида или взаимодействием замещенного 2-тиогидантоина с NaSeH. Для получения 2-алкиселено-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-онов 2-селеногидантоины вводили в реакции с алкилгалогенидами.

Полученные лиганды исследованы в реакциях комплексообразования с солями Ni(II), Co(II), Cu(II). Выделены координационные соединения различного строения (см. схему ниже), некоторые из которых каталитически активны в реакциях окисления.



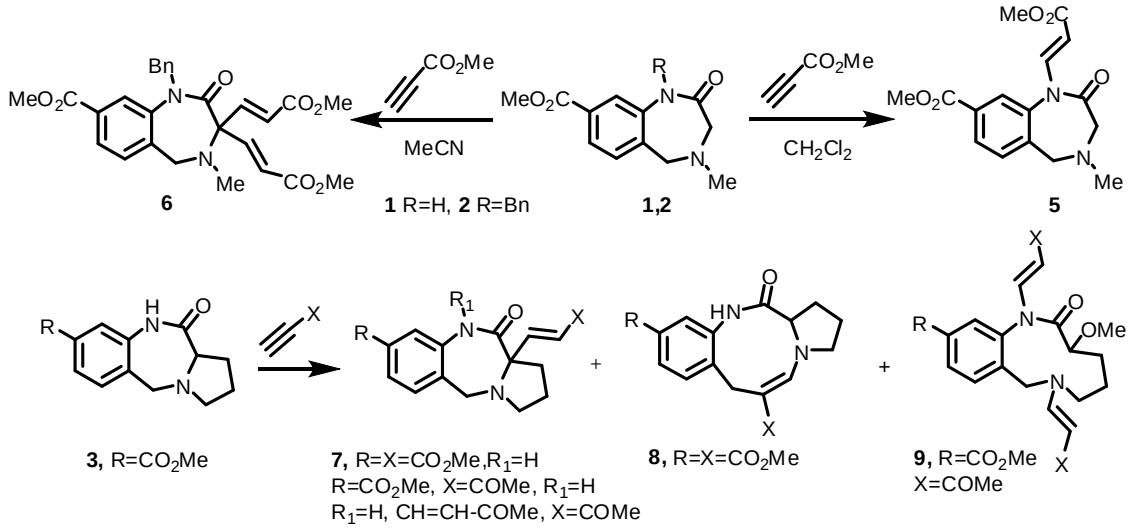
Литература

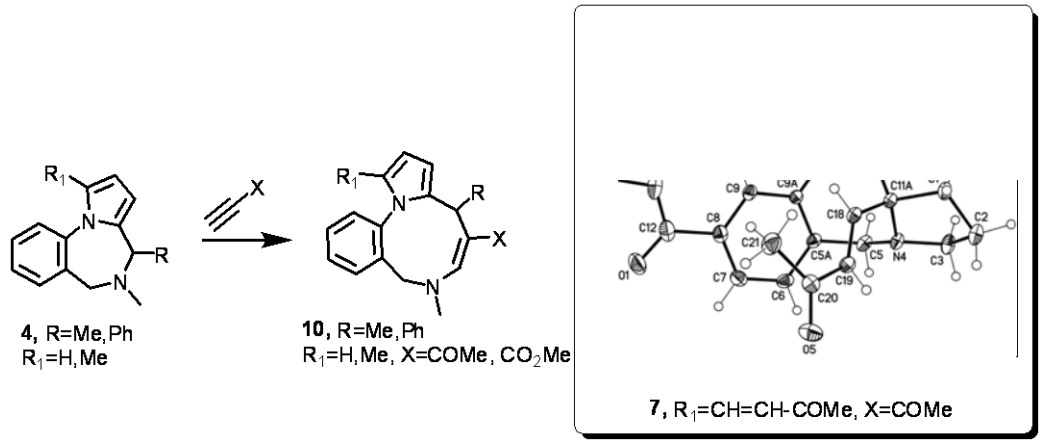
[1] А.Н.Чернышева, Р.Л. Антипин, А.А. Борисенко, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык. Новый метод синтеза β-аминоселенидов: аминоселененирование алкенов арилселененамидами в присутствии сульфаминовой кислоты. *Изв. АН, Сер. Хим.* **2011**, 189-190.

ПРЕВРАЩЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ДИАЗЕПИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛКИНОВ С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ

Т.Н. Борисова
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: borisova@mail.ru

Изучены превращения тетрагидробензо-1,4-диазепинов, метил-11-оксо-2,3,5,10,11,11а-гексагидро-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]-бензодиазепин-8-карбоксилата и 5,6-дигидро-4*H*-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепинов под действием алкинов с электроноакцепторными группами в различных растворителях. Установлено, что для бензодиазепинов взаимодействие с активированными алкинами приводит либо к винилированию незамещенного атома азота, либо к дезалкилированию атома азота и дальнейшему винилированию. Для бензодиазепинонов **1,2**, имеющих лактамный фрагмент, реакции с алкинами идут с образованием *N*-винилзамещенного бензодиазепина **5** и продукта двойной перегруппировки Стивенса **6**. В реакциях метил-11-оксо-2,3,5,10,11,11а-гексагидро-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]-бензодиазепин-8-карбоксилата (**3**), кроме винилирования и перегруппировки Стивенса, происходит образование продуктов расширения диазепинового цикла – бензодиазонина **8** и бензодиазецина **9**. Из реакций 5,6-дигидро-4*H*-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепинов **4** с алкинами выделены продукты расширения диазепинового кольца - пирроло[1,2-*a*][1,6]бензодиазонины **10**. Все реакции идут с образованием многокомпонентных смесей и значительным осмолением. Полученные соединения выделены с помощью колоночной хроматографии с выходами от 5 до 25%.





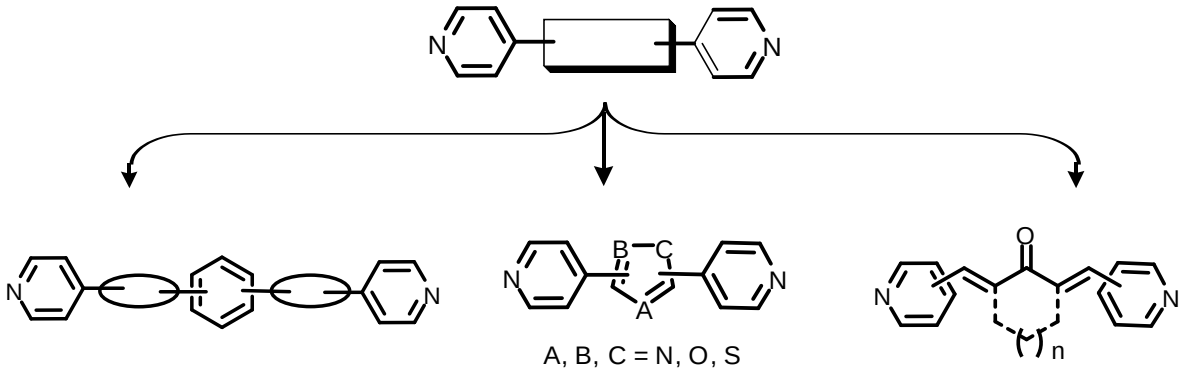
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-03-00164-а)

ЭКЗО-ДЕНТАТНЫЕ ТЕКТОНЫ В СИНТЕЗЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ГЕЛЕОБРАЗНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

С.З. Вацадзе, В.Н. Нуриев, М.А. Манаенкова

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: zurabych@gmail.com

Супрамолекулярные полимеры – полимеры, связь между мономерными единицами которых осуществляется за счет нековалентных взаимодействий – занимают существенное место в современных исследованиях как фундаментальной направленности, так связанных с синтезом новых материалов [1]. Комбинация в супрамолекулярном полимере чередующихся органической и неорганической компонент приводит к *координационным полимерам*. В докладе рассматриваются методы синтеза нескольких семейств сопряженных *экзо*-полидентатных органических лигандов, в которых центральные ядра (бензол, пиридин, азолы, кросс-сопряженные диеноны, вердазилы) связаны сопряженными линкерами с пиридиновыми периферийными донорными фрагментами [2].



С использованием новых лигандов развиты оригинальные подходы и стратегии сборки супрамолекулярных координационных полимеров (цепочек и сеток) с заранее запрограммированными структурой и свойствами, в том числе с помощью метатезиса противоионов и лигандов [1,2].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

Литература

[1] С.З. Вацадзе «Актуальные проблемы химии координационных полимеров. Успехи синтеза *экзо*-дентатных тектонов», *LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.* Saarbrücken, *ISBN-13 978-3-8465-4194-4*, **2011**, 269 стр.
[2] *ХГС*, **2000**, 9, 1266; **2005**, 9, 1290; **2006**, 11, 1682; *Изв.АН, сер.хим.*. **2002**, *51*(3), 444; **2002**, *51*(10), 1804; **2006**, *55*(7), 1141; **2006**, *55*(10), 1745; **2007**, *56*(9), 1712; **2010**, *59*(4), 710; *Cryst.Eng.Comm.*, **2004**, *6*, 112; *Inorg.Chem.Comm.*, **2004**, *7*, 799; *Eur.J.Inorg.Chem*, **2004**, 2008; *Dalton Trans.*, **2005** (22), 3632; *Inorg.Chim.Acta*, **2005,** 358, 50; *J.Solid State Electrochem.*, **2005**, 9, 764; *ARKIVOC*, **2005**, (NZ-1534J) 208; *Mendeleev Commun.*, **2007**, *17*, 77; *Polyhedron*, **2007**, *26*(14), 3925; *Успехи химии*, **2008**, **77**(8), 707; *Organometallics*, **2009**, *28*(4), 1027.

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ХИМИИ АРИЛ- И БЕНЗИЛЦИКЛОПРОПАНОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Р.А. Газзаева[1,2], С.С. Мочалов[1]

[1]*Химический факультет Московского государственного Университета им. М.В. Ломоносова*
[2]*Северо-Осетинский государственный Университет им. К.Л. Хетагурова*
gazzaevar@mail.ru

Химия производных циклопропана является одной из интенсивно развивающихся областей органической химии. В последние десятилетия появилось большое число работ, посвященных развитию новых хемо-, регио-, стереоселективных методов синтеза и превращений производных циклопропана. Эти работы представляют значительный интерес, поскольку производные циклопропана, вследствие значительной энергии напряжения трехчленного цикла и его уникальной электронной природы, способны к достаточно необычным структурным превращениям, связанным с расширением, перегруппировками малого цикла, циклоприсоединения с образованием полициклических соединений, а также реакций с сохранением циклопропанового фрагмента, что позволяет использовать их в синтезе различных классов органических соединений.

Нами на широкой серии фенил- и бензилциклопропанов установлены основные закономерности реакции нитрозирования. Найдена корреляция между потенциалами окисления арилциклопропанов и их энергиями ВЗМО, рассчитанными полуэмпирическими (AM1) и неэмпирическими (HF/6-31G и HF/6-31G**) методами, позволяющая предсказывать направление реакций указанных производных с HNO_2, образующейся “*in situ*”, а также с N_2O_4 [1].

Установлено, что как фенил- так и бензилпроизводные циклопропана, окисляющиеся при потенциалах более положительных, чем потенциал восстановления NO^+, и которые характеризуются значениями энергий ВЗМО более положительными, чем -0.9 эВ реагируют по ароматическому ядру, в других случаях имеет место гетероциклизация циклопропанового кольца в азот и кислородсодержащие соединения.

Основными продуктами гетероциклизации являются изоксазолины и изоксазолы, что определяется природой заместителей в трехчленном цикле и соотношением субстрат:реагент.

Литература

[1] С.С. Мочалов, Р.А. Газзаева, А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова, И.В. Трушков, Н.С. Зефиров. Циклопропил- и аллилзамещенные арены в реакции с диазоттетраоксидом, влияние окислительного потенциала субстрата на направления превращений. *ЖОрХ,* **2004**, *40*, 1146-1160.

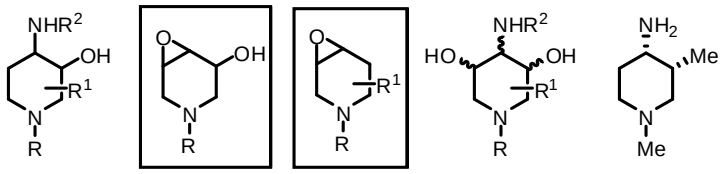
ХИРАЛЬНЫЕ НЕРАЦЕМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИПЕРИДИНА. АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СТЕРЕОХИМИЯ

Г.В. Гришина, И.С. Веселов, Е.Р. Лукьяненко, Е.Л. Гайдарова, С.А. Абдулганеева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва 119992, Россия.
E-mail: grishina@org.chem.msu.su

В настоящем сообщении представлен обзор цикла исследований по асимметрическому синтезу, изучению стереохимических и конформационных закономерностей функционализованных хиральных нерацемических производных пиперидина, являющихся предшественниками пиперидиновых анальгетиков применяющихся в основном в рацемической форме (промедол, продин, фентанил и его производные).

Обсуждены асимметрические пути синтеза ряда оптически активных 2-, 3- и 2,5-замещенных стереоизомеров пиперидин-4-онов, полученных переаминированием рацемических иодметилатов вышеуказанных пиперидонов-4 оптически чистыми аминами с последующим хроматографическим разделением соответствующих диастереомеров целевых пиперидин-4-онов и установлением их стереохимии. Предложено получение энантиомерночистых аминов пиперидинового ряда асимметрической дерацемизацией хиральных иминов пиперидин-4-онов в процессе алкилирования по Михаэлю. Также представлены данные по регио- и стереоспецифическому синтезу хиральных нерацемических *транс*-3,4-аминогидроксилированных пиперидинов аминированием эпоксидов пиперидинового ряда.



Разработан асимметрический путь получения *цис*- и *транс*-изомеров 3-замещенных 4-аминопиперидинов как единый процесс с помощью последовательности реакций депротонирования, алкилирования и восстановления, строение и абсолютная конфигурация установлены по данным ЯМР ^{1}H и РСА. Целевые *цис*- и *транс*- амины получены с *de* >98%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-03-00-266а, 11-03-01034а)

Литература

[1]. Гришина Г.В., Веселов И.С., Даванков В.А., Ильин М.М., Зефиров Н.С. Получение энантиомерно чистого (–)-(3*R*,4*S*)-1-бензил-3,4-эпоксипиперидина и обогащенного (–)-(3*R*)-1-бензил-3-гидрокси-1,2,3,6-тетрагидропиридина кинетическим расщеплением (±)-1-бензил-3,4-эпоксипиперидина под действием хиральных амидов лития. *ЖОрХ*, **2008**, *44*, 287-291.

[2]. Grishina G.V., I.S. Veselov, Y.V. Nelyubina, A.N. Surovaya, N. S. Zefirov. Optically pure trans-1-benzyl-4-aminopiperidin-3-ols. Synthesis and absolute configuration. *Arkivoc*, **2011**, 107-117.

ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В АРМЕНИИ

Г.Г. Данагулян

[1]*Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА*
Институт органической химии, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
[2]*Российско-Армянский (Славянский) университет, 0051, Ереван, Армения*
e-mail: gdanag@email.com

Доклад посвящен обзору основных направлений исследований, проводимых в Армении в области химии гетероциклов в период независимости.

Будут представлены наиболее значимые направления исследований, проводимых в различных научных учреждениях и лабораториях страны, цели исследований, тенденции структурных и организационных преобразований, перспективы развития химии и химической науки в Армении.

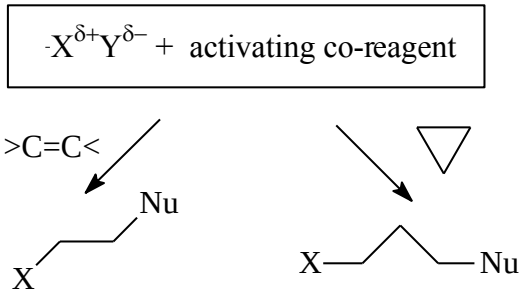
Отдельно будут отмечены работы, проводимые в Научно-технологическом центре органической и фармацевтической химии НАН РА, в том числе ИТОХ им. А.Л. Мнджояна и Институте органической химии, а также в химических подразделениях ВУЗ-ов Армении.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НОВЫХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

Н.В. Зык, Е.К. Белоглазкина, О.Б. Бондаренко, А.Ю. Гаврилова

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

В докладе представлены новые электрофильные реагенты, генерируемые из слабоэлектрофильных предшественников и активирующих сореагентов-кислот Льюиса. Особенностью разработанного подхода к активации слабых электрофилов является участие кислоты-активатора на второй стадии AdE реакции в качестве донора нуклеофильной частицы. Разработаны препаративно удобные методы бифункционализизации непредельных соединения за одну синтетическую стадию действием слабого электрофила и ангидрида или галогенангидрида неорганической кислоты. Реакции электрофильного присоединения к кратным связям позволяют проводить 1,2-бифункционализацию углеродного скелета. Использование в качестве субстратов циклопропановых производных открывает подходы к 1,3-бифункциональным соединениям. При нитрозировании циклопропанов получаются N,O, -содержащие гетероциклы – 1,2-оксазины, изоксазолины, изоксазолы.



X = RS, RSe, ON, O_2N, Hal; Y = NR'_2, OR'**;** Hal = Cl, Br, I

activating co-reagent = SO_3, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $PHal_3$, $SiHal_4$, R_3SiHal и т.п.

Приводятся результаты детального исследования реакций, активированных оксидом серы (VI), галогенидами и оксогалогенидами фосфора и серы, галогенидами кремния и силанами, оксидами серы для установления регио- и стереохимических закономерностей протекания и субстратных рамок подобных процессов. Данные реакции имеют значительные синтетические перспективы в качестве простого, удобного и универсального метода получения 2- и 3-замещенных нитратов, нитритов, сульфидов и галогенидов

.

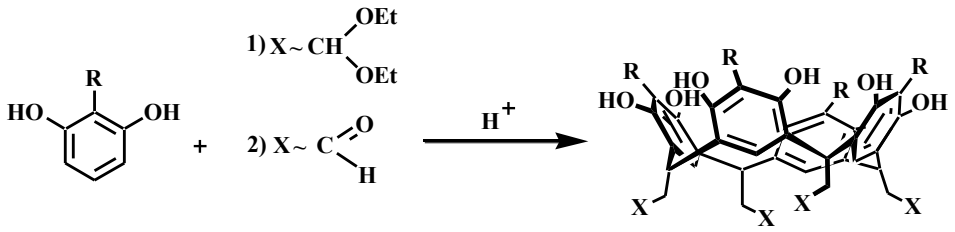
ДИЗАЙН И СВОЙСТВА РЕЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НОВЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ, ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ МОЛЕКУЛЫ

И.Р. Князева[1], А.Р. Бурилов[1], В.Д. Хабихер[2], М.А. Пудовик[1], Ю.Г. Будникова[1], О.Г. Синяшин[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
[2]Институт органической химии, Технический Университет, Дрезден, Германия
e-mail: ihazieva@mail.ru

Бурное развитие химии фосфорсодержащих макроциклов, в частности, фосфорилированных каликсаренов, в последние десятилетия обусловлено большими возможностями для создания на их основе новых супрамолекулярных и координационных систем, изучения механизмов молекулярного распознавания, осуществления необычных превращений с целью исследования фундаментальной реакционной способности полученных соединений, а также их прикладных свойств. В то же время многие представители фосфорсодержащих каликсаренов являются гидролитически неустойчивыми, а методы их получения, сводимые в основном к модификации уже готовой каликсареновой матрицы, трудоемки и малоэффективны.

Оригинальным решением этой проблемы стало введение в конденсацию с резорцином и его производными новых реагентов – (тио)фосфорилированных ацеталей, альдегидов и этоксивинилфосфонатов, что позволило разработать одностадийный, эффективный метод синтеза новых каликс[4]резорцинов, содержащих устойчивые к гидролизу фосфорорганические фрагменты на нижнем ободе молекулы.



R = H, CH_3, OH;

X - фосфорорганический фрагмент.

Наличие фосфорорганических хелатирующих групп, их предорганизация на нижнем ободе каликсареновой платформы в совокупности с макроциклическим эффектом определяют перспективы использования (тио)фосфорилированных каликс[4]резорцинов в качестве самоприспосабливающихся лигандов, эффективных рецепторных и каталитических систем, селективных экстрагентов ионов металлов и т. д.

Изучены химические, агрегационные, комплексообразующие и каталитические свойства систем на основе синтезированных макроциклов и рассмотрены возможности их практического применения в различных прикладных областях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 2-03-33037-а, 05-03-32136-а, 08-03-00512-а, 11-03-00416-а) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-919.2009.3.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРРОЛОБЕНЗОКСАЗИНТРИОНОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЕНАМИНАМИ И ОСНОВАНИЕМ ФИШЕРА

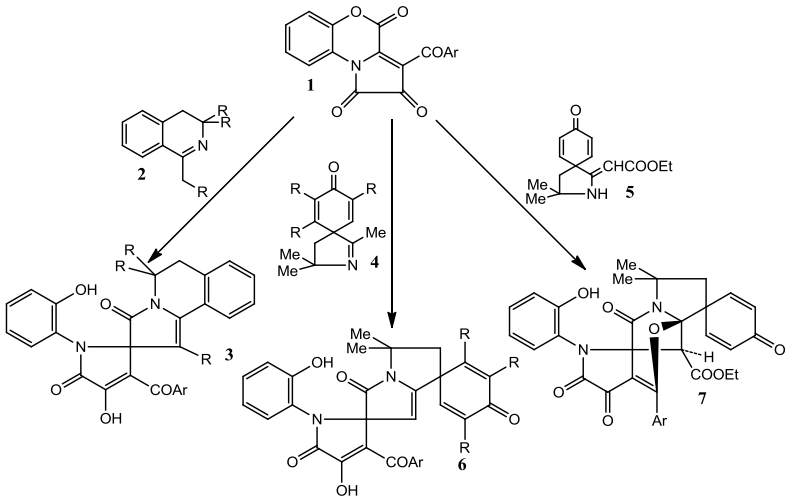
В.В. Коновалова[1], Ю.В. Шкляев[1], А.Н. Масливец[2]

[1]*Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия*
[2]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
e-mail: conovalova.val@yandex.ru

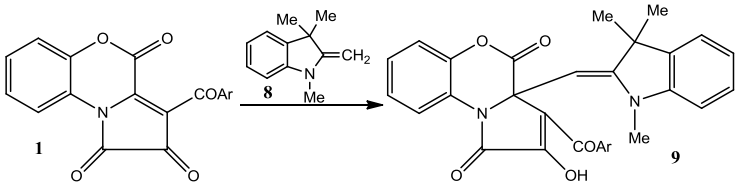
Ранее было показано, что 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионы реагируют с 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами с образованием спиро-бисгетероциклических систем пирроло[2,1-*a*]изохинолин-2-спиро-2-пироллов [1].

Нами предприняты попытки модификации структуры 3,4-дигидроизохинолинов с целью изменения регионаправленности их взаимодействия с пирролобензоксазинтрионами **1**. Как оказалось, введение дополнительных объемных заместителей в положения *1* и *3* 3,4-дигидроизохинолинов **2** не меняет направление указанного взаимодействия.

В продолжение исследования данной реакции нами изучено взаимодействие пирролобензоксазинтрионов **1** со спиро-гетероциклическими енаминами **4** и **5**, которое приводит к образованию аналогов пирролизидиновых алкалоидов **6** и **7**.



При взаимодействии пирролобензоксазинтрионов **1** с основанием Фишера **8** образуются продукты присоединения активированной группы CH_2 к атому C^{3a} пирролобензоксазинтрионов – соединения **9**.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-03-00146) и гранта Президента РФ (МК-2998.2011.3).

Литература

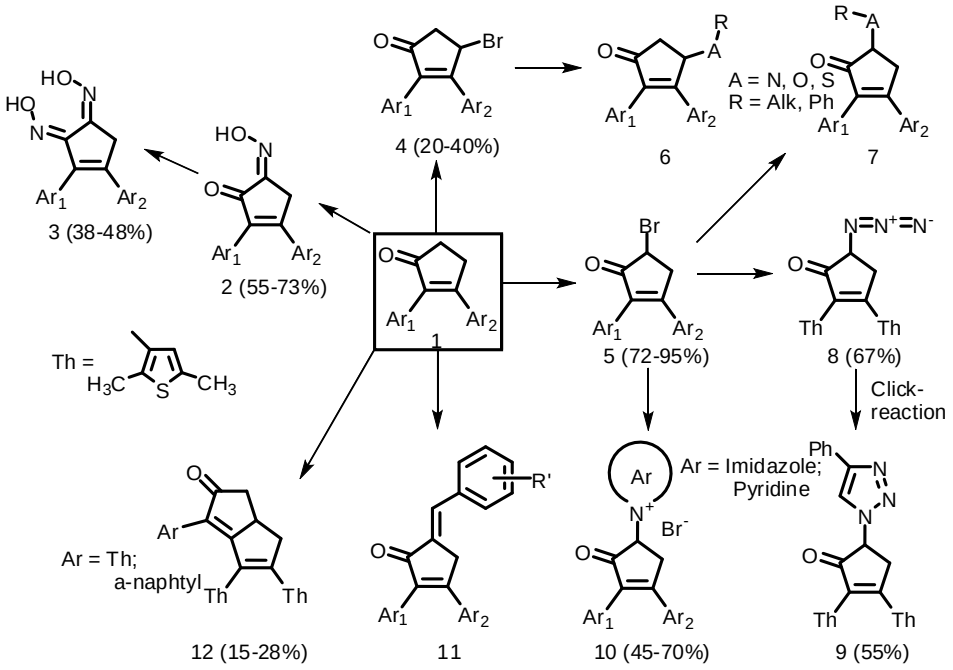
[1] Н.Л. Рачёва, Ю.В. Шкляев, Ю.С. Рожкова, А.Н. Масливец. Взаимодействие 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с замещенными 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами. Новый подход к синтезу 13-аза-аналогов стероидов. *ЖОрХ* **2007**, *9*, 1335–1338.

МОДИФИКАЦИИ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ 2,3-ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТ-2-ЕН-1-ОНОВ

Д.В. Лоншаков, А.Г. Львов, Я.С. Кочергин, В.З. Ширинян, М.М. Краюшкин

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

Фотохромные диарилэтены в настоящее время считаются одними из наиболее перспективных соединений, которые могут служить основой для создания фоточувствительных материалов различного назначения. В связи с этим в последнее время широко распространяется тенденция к модификации фотохромных диарилэтенов с целью придания им дополнительных свойств (флуоресцентных, электрических, магнитных). До настоящего времени из-за химической инертности используемых этеновых мостиков диарилэтенов подобные превращения в основном осуществлялись в арильных остатках, что не всегда положительно сказывается на фотохромных свойствах этих веществ.



Предложенный нами новый класс фотохромных диарилэтенов – 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-оны **1** – открывает широкие перспективы модификации этеновых мостиков и таким образом получения самых разнообразных многофункциональных систем. Так, водорастворимые фотохромы **10** могут служить основой для фотоуправляемых магнетиков, а оксимы **2-3** – лигандами для получения фоточувствительных комплексов с металлами. Флуоресцентные вещества **11** и **12** интересны для разработки на их основе молекулярных переключателей и систем оптической памяти, в то время как проведение клик-реакции с использованием азидов **8** может служить эффективным способом сшивки фотохромного диариэтенового остатка с различными макромолекулами (полимерами, белками, нанообъектами и пр.) для придания последним фотопереключаемых свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-00799.

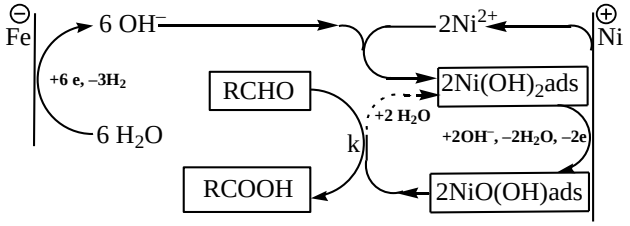
СИНТЕЗ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ КИСЛОТ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕМ ДОСТУПНЫХ СПИРТОВ ИЛИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА NiO(OH) АНОДЕ

Б.В. Лялин, В.А. Петросян

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия.
e-mail: lyalin@ioc.ac.ru

Осуществлен комплекс работ [1-5] по созданию эффективных (выход 65-95%) и отвечающих принципам «зеленой химии» процессов получения практически важных кислот: адипиновой (синтез полимеров), глутаровой (антивирусная, антибактериальная, активность), пиразол-4-карбоновых (полупродукты синтеза инсектицидов), алкилароматических (полупродукты синтеза лекарственных препаратов, душистых веществ), путем электроокислительной трансформации, соответственно, циклогексанона, 1,5-пентандиола, 4-формилпиразолов и алкилароматических спиртов.

Эти реакции реализованы в бездиафрагменном электролизере на Ni-аноде в среде водной щелочи и являются экологически привлекательными, и удобными для масштабирования процессами гетерогенного электрокатализа с саморегенерирующимся на поверхности анода NiO(OH), как окислителем – катализатором. На примере окисления альдегидов процесс может быть описан следующей принципиальной схемой:



Изучены механизмы электрокаталитического окисления объектов исследования на NiO(OH) аноде и их зависимость от строения исходных соединений, показано, что на NiO(OH) аноде получение целевых кислот протекает более эффективно, чем при использовании химических окислителей типа $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$.

Литература

[1] Б.В. Лялин, В.А. Петросян. Электросинтез адипиновой кислоты в условиях бездиафрагменного электролиза, *Известия АН. Серия химическая,* **2004**, 657-660.

[2] Б.В. Лялин, В.А. Петросян. Электросинтез глутаровой кислоты и закономерности электрокаталитического окисления циклоалканонов на NiOOH аноде в водном NaOH *Известия АН. Серия химическая,* **2009**, 2348-2353.

[3] Б.В. Лялин, В.А. Петросян. Электросинтез тетразолилуксусной кислоты *Электрохимия,* **1996**, 96-99.

[4] Б.В. Лялин, В.А.. Петросян. Электросинтез арилалкановых кислот окислением соответствующих арилалканолов на Ni аноде в среде водной щелочи *Известия АН. Серия химическая,* **2007**, 401-485.

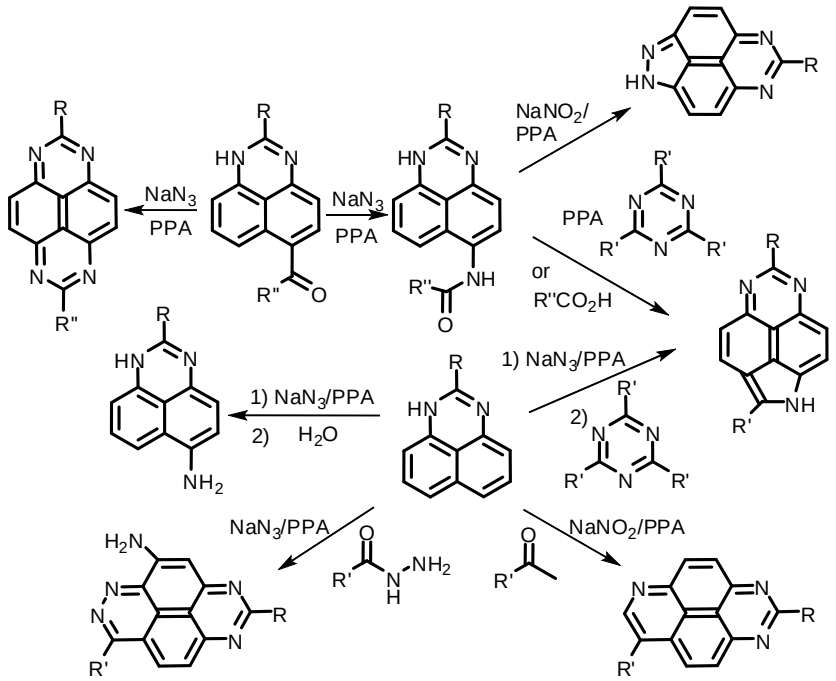
[5] `Б.В. Лялин, В.А. Петросян. Электросинтез пиразол-4-карбоновых кислот окислением 4-формилпиразолов на NiO(OH) электроде в водном растворе щелочи. *Известия АН. Серия химическая,* **2012**, (в печати).

АЗИД НАТРИЯ В ПФК – НОВЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ПРЯМОГО ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТОДЫ АННЕЛИРОВАНИЯ ПИРРОЛЬНОГО, ПЕРИМИДИНОВОГО, ПИРИДИНОВОГО КОЛЕЦ НА ЕГО ОСНОВЕ

А.С. Ляховненко, А.В. Аксенов, Т.С. Редько, А.Б. Кумшаева

ФГБОУ ВПО Ставропольский государственный университет, Ставрополь, Россия
e-mail: geterocycles@mail.ru

Данная работа посвящена разработке универсальных методов *пери*-аннелирования пиридинового, пиридазинового, пиримидинового, пиррольного, азепинового и [1,3]диазепинового ядра к феналенам, азафеналенам и другим замещенным нафталинам основанных на использовании 1,3,5-триазинов в полифосфорной кислоте в комбинации с различными реагентами, реакции Шмидта, электрофильного аминирования новой системой реагентов азид натрия/ПФК.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00193а)

СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АУРОФИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык, Н.Л. Клячко, А.В. Кабанов.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,119991, Москва, Ленинские Горы, 1,стр. 3.
e-mail: alexander.majouga@gmail.com, majouga@org.chem.msu.ru

В последние десятилетия были развиты теоретические и экспериментальные представления об адсорбции серосодержащих соединений на золотой поверхности и получении на их основе самоорганизующихся монослоев (СОМ). Большой интерес вызывают СОМ, получающиеся в результате адсорбции органических молекул, содержащих одновременно серосодержащий фрагмент и терминальную функциональную группировку.

В последнее время объектами интенсивных исследований являются материалы на основе наночастиц золота, которые находят применение в различных областях современной химии, технологии и материаловедения. Основная проблема при получении наночастиц металлов заключается в том, что они не устойчивы в растворе и склонны к агломерации с образованием более крупных агрегатов. Для получения устойчивых наночастиц используют стабилизирующие агенты, которые препятствуют их ассоциации. Поэтому актуальной задачей является поиск органических лигандов, способных стабилизировать наночастицы благородных металлов.

В докладе будет рассмотрена стратегия синтеза органических серосодержащих лигандов, методы функционализации наночастиц золота и планарной поверхности золота, и примеры использования полученных наногибридных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК 11.G34.31.0004, 16.740.11.0331, 16.740.11.0203), грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-2012).

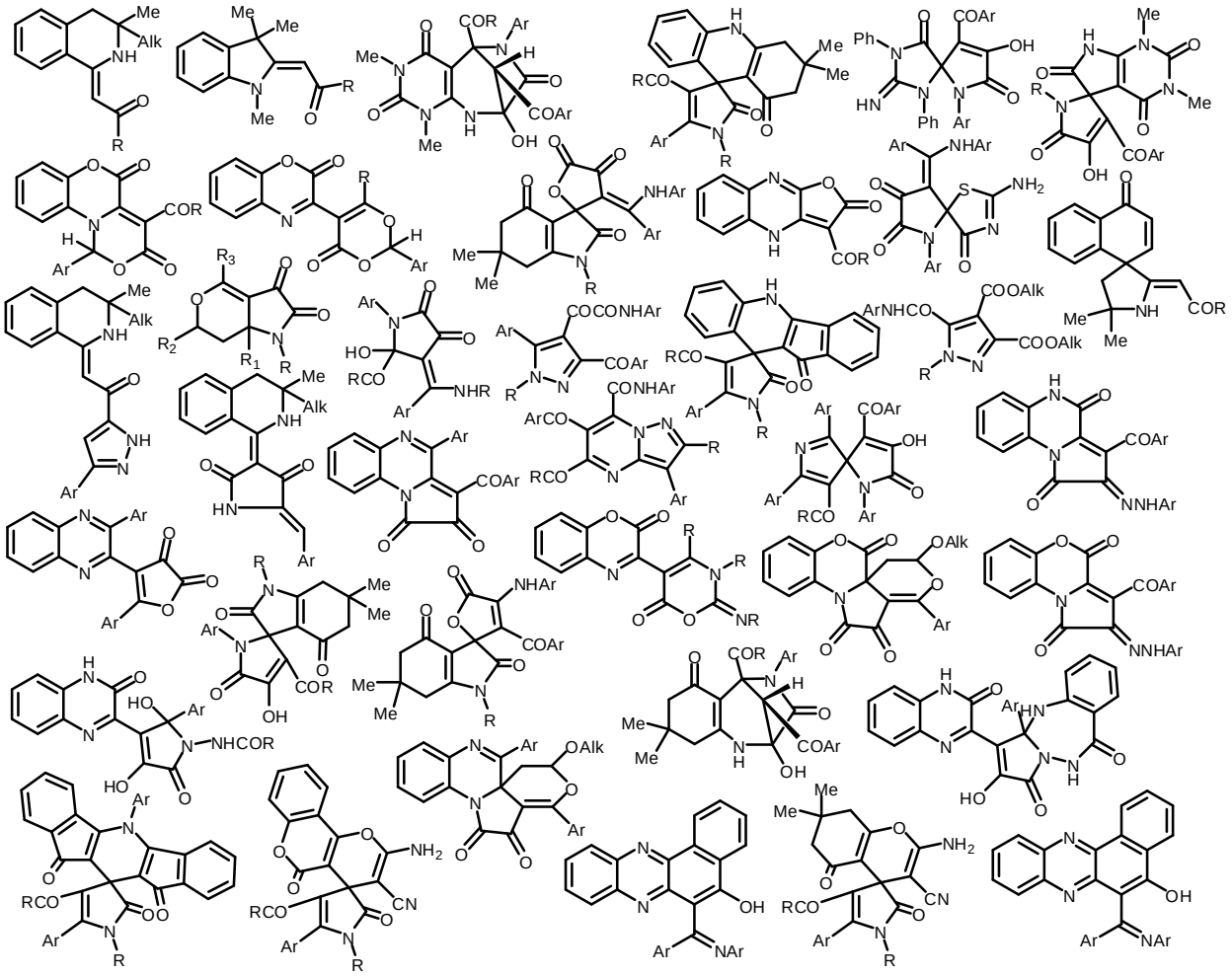
УСПЕХИ ХИМИИ ДИОКСОГЕТЕРОЦИКЛОВ

А.Н. Масливец

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия
e-mail: koh2@psu.ru

Исследованы нуклеофильные и перициклические превращения замещенных фуран-2,3-дионов, 1*H*-пиррол-2,3-дионов и гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов, в том числе каскадные и мультикомпонентные гетероциклизации и рециклизации, реакции Дильса-Альдера. Разработаны новые подходы к построению биологически активных гетеросистем.

На основе описанных взаимодействий предложены удобные методы синтеза карбонильных производных новых конденсированных, спиро-бис-гетероциклических и мостиковых гетероциклических систем, структура которых подтверждена РСА.



В докладе представлены результаты опубликованных статей в *ЖОрХ*, **2009**, 130, 743, 958, 965, 1125, 1272, 1276, 1427, 1531, 1535, 1582, 1583, 1587, 1734, 1741, 1874, 1878, **2010**, 261, 396, 548, 613, 930, 940, 941, 1101, 1173, 1540, 1876, **2011**, 94, 261, 309, 424, 526, 617, 620, 915, 919, 1045, 1099, 1147, 1243, 1245, 1341, 1570, 1572, 1682, 1866, **2012**, 114, 149 и ХФЖ, **2010**, 14(9), 7(11), **2011**, 12(11), полученных Патентов РФ на способы синтеза и физиологическую активность №№ 2360914, 2365592, 2374231, 2374232 (**2009**), 2383549, 2387651, 2402534 (**2010**), 2417219, 2417221, 2421455, 2435774, 2435777 (**2011**).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

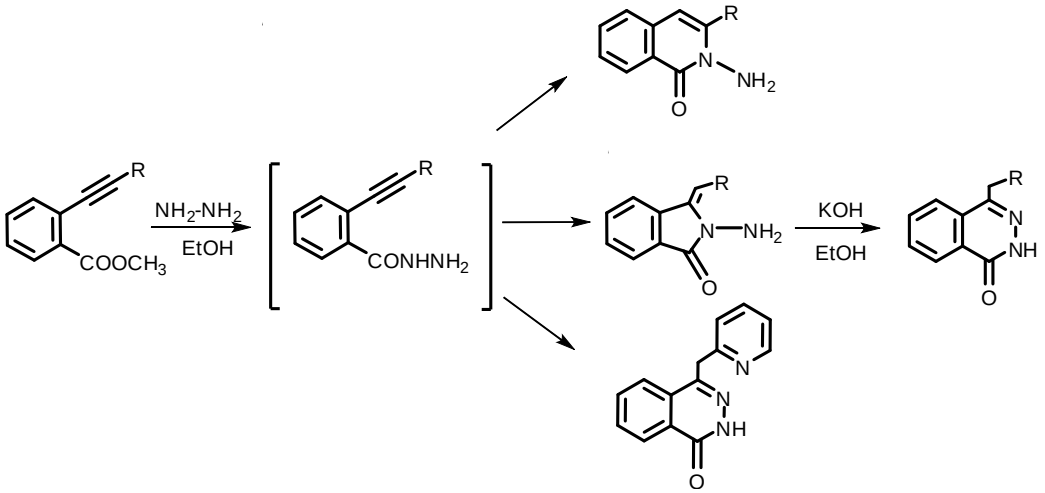
СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ЦИКЛОИЗОМЕРИЗАЦИИ ГИДРАЗИДОВ *ВИЦ.*-АЦЕТИЛЕНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Т.Ф. Михайловская, С.Ф. Василевский

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки
Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, Россия
e-mail: mikhailovskaya@kinetics.nsc.ru

Поиск новых подходов к синтезу конденсированных гетероциклических систем на основе функционально замещенных арил- и гетарилалкинов станется актуальным и продуктивным методом.. Такие субстраты привлекательны не только возможностью получения ценных продуктов, но и обнаружением ранее неизвестных и необычных превращений.

Циклоизомеризация гидразидов *о*-ацетиленилбензойных кислот в зависимости от природы ацетиленового заместителя при тройной связи и условий реакции может селективно протекать по трем альтернативным путям [1,2].



Закономерности, обнаруженные в этой работе, позволяют селективно осуществлять перегруппировку общего предшественника - гидразидов *о*-ацетиленилбензойных кислот – в бензопирролидоны, бензопиридазоны или бензодиазиноны – три перспективных билогически активных класса гетероциклов, обладающих широким спектром фармакологического действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №10-03-00257а

Литература

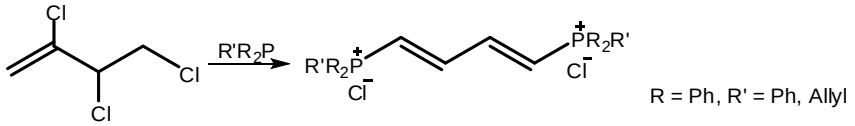
[1] S.F.Vasilevsky, T.F. Mikhailovskaya, V.I. Mamatyuk, G.E. Salnikov, G.A. Bogdanchikov, M. Manoharan, I.V. Alabugin Tuning Selectivity of Anionic Cyclizations: Competition between 5-*Exo*-Dig and 6-*Endo*-Dig Closures of Hydrazides of *o*-Acetylenyl Benzoic Acids and Based-Catalyzed Fragmentation/Recyclization of the Initial 5-*Exo*-Dig Products. *J. Org. Chem.*, 2009., N.21, 8106-8117.

[2] Т.Ф. Михайловская, С.Ф. Василевский Особенности основно-катализируемой внутримолекулярной гетероциклизации гидразидов *о*-алкинилбензойных кислот. *Известия АН., Сер. хим.*, 2010, №3, 618-622.

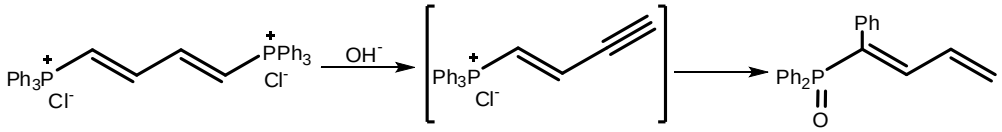
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,4-БИСФОСФОНИОБУТА-1,3-ДИЕНДИГАЛОГЕНИДОВ

М.Л. Мовсисян, М.Ж. Овакимян, Г.Ц. Гаспарян, А.С. Бичахчян
Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА, Ереван 0014, Республика Армения
e-mail: ioc_phos@mail.ru

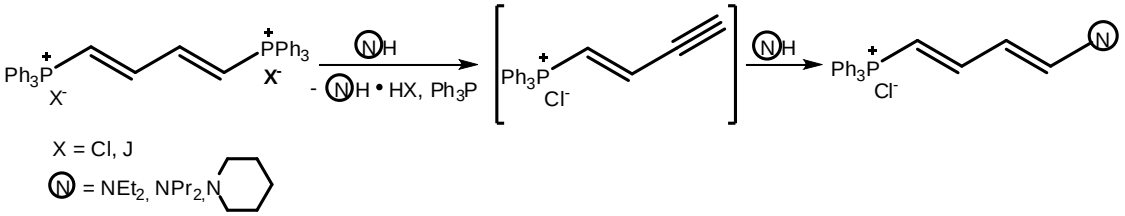
Разработан новый одностадийный способ получения 1,4-бисфосфониобута-1,3-диенов взаимодействием 2,3,4-трихлорбут-1-ена с третичными фосфинами [1].



При изучении щелочного гидролиза 1,4-бис(трифенилфосфоний)бута-1,3-диен дихлорида выявлен первый пример анионотропной фенильной миграции в трифенил-β-этинилвинилфосфониевом интермедиате [2].



Взаимодействием 1,4-бисфосфониобута-1,3-диендигалогенидов со вторичными аминами получены продукты нуклеофильного присоединения к трифенил-β-этинилвинилфосфониевому интермедиату — 4-диалкиламинобута-1,3-диенилтрифенилфосфоний галогениды [3], которые в силу особенностей своего строения могут представить интерес как с теоретической, так и практической точек зрения как удобные объекты для перехода к новым функциональнозамещенным фосфониевым солям, фосфиноксидам и т.д.



Изучено взаимодействие 1,4-бисфосфониобута-1,3-диендигалогенидов с галогенирующими агентами – галогенами и галогенидами меди. По данным РСА во всех слу-чаях вместо ожидаемых продуктов 1,2- или 1,4- присоединения к названным солям количественно получаются аддукты с комплексными анионами [4]. Полученные комплексы обладают высокой бактерицидной активностью.

Литература

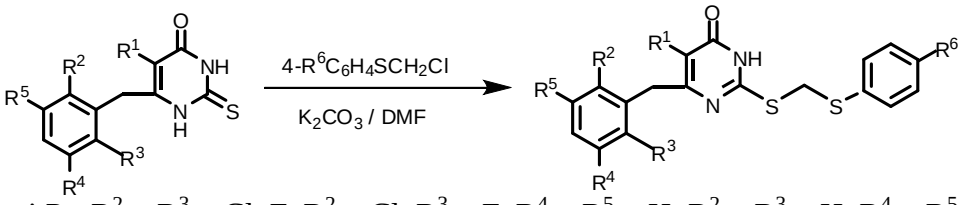
[1] М.Ж. Овакимян, С.К. Барсегян, М.Л. Мовсисян, Г.А. Паносян, М.Г. Инджикян. *ЖОХ.* **2008**, т. 78, вып. 11, 1818-1822
[2] М.Ж. Овакимян, А.С. Погосян, М.Л. Мовсисян, М.Г. Инджикян. *Изв. РАН Сер. химическая.* **2010**, *3*, 548-552
[3] М.Л. Мовсисян. *ЖОХ.* **2011**, т. 81, вып. 3, 512-513
[4] М.Ж. Овакимян, А.С. Погосян, М.Л. Мовсисян, М.Г. Инджикян, Р.А. Тамазян, А.Г. Айвазян. *ЖОХ.* **2010**, т.81, вып. 11, 1779-1784

СИНТЕЗ И АНТИ-ВИЧ-АКТИВНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ПРОИЗВОДНЫХ МТМ-*S*-ДАБО

И.А. Новаков[1], A. Mai[2], M. Artico[2], D. Rotili[2], J.A. Este[3], Б.С. Орлинсон[1], Л.Л. Брунилина[1], М.Б. Навроцкий[1]

[1]*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия*
e-mail: kholstaedt@yandex.ru
[2] *Sapienza Università di Roma, Roma, Italy*
[3]*Retrovirology Laboratory IrsiCaixa, Hospital Universitari Germans Trias i Pujol, Universitat Autònoma de Barcelona, Badalona, Spain*

Ранее было установлено, что производные 6-бензилпиримидин-4(3*H*)-она, содержащие во втором положении пиримидинового гетроцикла {[(метилсульфанил)метил]сульфанил} (МТМ-*S*-ДАБО) [1] или [(2-фенилэтил)сульфанил], обладают выраженной анти-ВИЧ-1 активностью [2]. Путем *S*-алкилирования соответствующих производных 6-бензил-2-тиоксо-2,3-дигидропиримидин-4(1*H*)-она, нами были синтезированы гибридные производные этих двух рядов соединений, и изучена их анти-ВИЧ-1 активность в опытах *in vivo*.



R^1 = Me, Et, *i*-Pr; R^2 = R^3 = Cl, F, R^2 = Cl, R^3 = F, R^4 = R^5 = H; R^2 = R^3 = H, R^4 = R^5 = Me; R^6 = H, F, MeO.

В ходе изучения биологической активности полученных соединений на колониях клеток лимфоидной ткани МТ-4, инфицированных диким и клинически значимыми мутантными штаммами ВИЧ-1, была установлена высокая активность полученных веществ в наномолярном диапазоне концентраций. Некоторые из поученных соединений существенно превосходили стандарт сравнения – препарат Невирапин (Вирамун).

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-1351.2011.3 и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (Государственный контракт №16.512.11.2194).

Литература

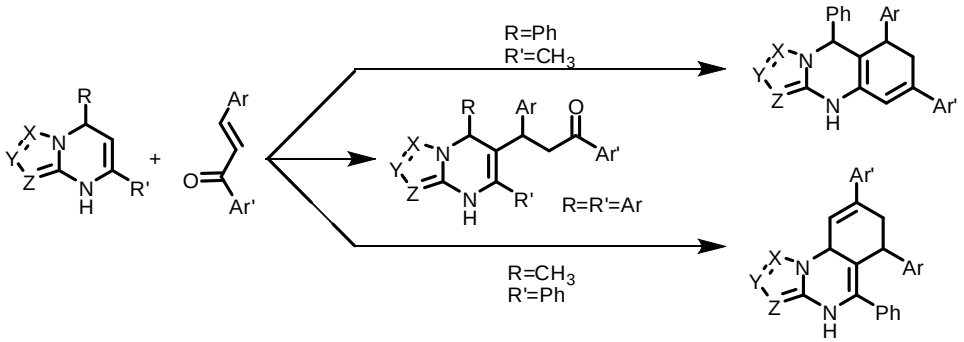
[1] G. Sbardella, A. Mai, M. Artico, S. Massa, T. Marceddu, L. Vargiu, M.E. Marongiu, P. La Colla Does the 2-methylthiomethyl substituent really confer high anti-HIV-1 activity to *S*-DABOs? *Medicinal Chemistry Research*. **2000**, *10*, 30-39. [2] F. Manetti, J.A. Esté, I. Clotet-Codina, M. Armand-Ugon, G. Maga, E. Crespan, R. Cancio, C. Mugnaini, C. Bernardini, A. Togninelli, C. Carmi, M. Alongi, E. Petricci, S. Massa, F. Corelli, M. Botta Parallel Solution-Phase and Microwave-Assisted Synthesis of New *S*-DABO Derivatives Endowed with Subnanomolar Anti-HIV-1 Activity. *Journal of Medicinal Chemistry*. **2005**, *48*, 8000-8008.

РЕАКЦИИ КАРБО[3+3]ЦИКЛИЗАЦИИ КАК МЕТОД АННЕЛИРОВАНИЯ

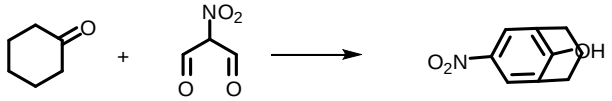
В.Д. Орлов, Д.Ю. Сидоренко

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина
e-mail: orlov@univer.kharkiv.ua

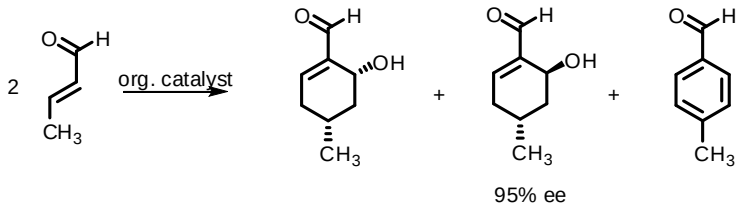
Реакции карбо[3+3]циклизации не слишком частое явление в синтетической органической химии. Это двух или трехстадийные процессы, в которых взаимодействуют 1,3-С,С-бинуклеофилы с 1,3-С,С-биэлектрофилами. Эти процессы мы условно разделили на три группы. К первой группе мы отнесли реакции, первой стадией которых является Михаэлевское присоединение С-нуклеофильного центра реагента по β-положению α,β-непредельного карбонильного соединения с последующей атакой вторым С-нуклеофильным центром реагента карбонильного углеродного атома субстрата с формированием шестичленного карбоцикла. Процесс может сопровождаться далее дегидратацией и ароматизацией. В эту группу вошли и классические реакции Кневенагеля и Костанецкого, и принципиально новые реакции циклоконденсации с участием метилзамещенных дигидро-азолопиримидинов и непредельных карбонильных соединений, исследуемые нами:



Вторую группу составляют реакции, характерные циклоалканонам. Каталитическая активация нуклеофильных свойств их α,α'-метиленовых (иногда метиновых) групп способствует их циклоприсоединению к 1,3-биэлектрофилам, например:



К третьей группе мы относим реакции карбо[3+3]циклизации, в которых неясен ни механизм реакции, ни последовательность ее стадий, например такой, как:



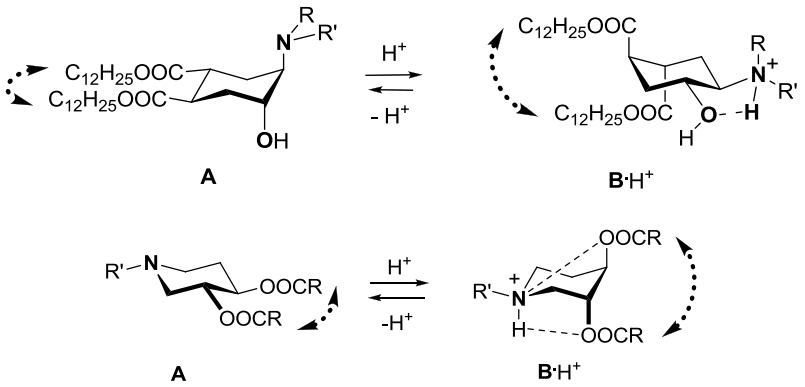
Общей особенностью реакций карбо[3+3]циклизаций является то, что реакционные С-центры, оставшиеся свободными в образующихся интермедиатах, оказываются сближенными, что, возможно, и определяет последующее формирование шестичленного карбоцикла. Такие реакции, чаще всего, носят и хорошо выраженный домино-характер.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ТРАНС-2-АМИНОЦИКЛОГЕКСАНОЛА И ПИПЕРИДИНА

В.В. Самошин[1], Н.М. Самошина[1], Ш. Лиу[1], Ю. Женг[1], Ш. Гуо[1], А. Франц[1], Б. Браздова[1], В.А. Чертков[2], Г.В. Гришина[2]

[1] *University of the Pacific, Stockton, California 95211, USA*
[2] *Московский Государственный Университет, Москва, Россия*
e-mail: vsamoshin@pacific.edu

Конформационные переключатели на основе циклогексана и других шестичленных циклов открывают новый подход к веществам и материалам с управляемыми свойствами [1]. Так, протонирование *транс*-2-аминоциклогексанолов [1,2] или пиперидинов [3] вызывает образование сильной внутримолекулярной водородной связи, которая стабилизирует один из конформеров (**B**), резко сдвигая равновесие в его сторону. Этот импульс механически передается другим частям молекулы, индуцируя конформационные изменения остальных групп и тем самым меняя их свойства. Эксперименты с использованием ЯМР^{1}H показали, что варьирование заместителей позволяет осуществлять “настройку” конформационного равновесия и его чувствительности к изменению pH среды.



Предложен новый подход к созданию pH-переключаемых краун-эфиров, а также липидных амфифилов и их коллоидов: изменение конформации при протонировании встроенного фрагмента *транс*-2-аминоциклогексанола [1,2]. В липосомах такое переключение разрыхляет упаковку гидрофобных «хвостов», что приводит к утечке содержимого. Подобные липиды могут служить универсальными pH-чувствительными переключателями в системах для направленной лекарственной или генной терапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке TEVA-ACS и NSF (MRI-CHE-0722654).

Литература

[1] В.В. Самошин. Направленное изменение конформаций производных циклогексана при внешнем воздействии. *Обзорн. Ж. Химии.* **2011**, *1*, 258-283 (*Rev. J. Chem.* **2011**, *1*, 250-274).

[2] N.M. Samoshina, X. Liu, B. Brazdova, A.H. Franz, V.V. Samoshin, X. Guo. Fliposomes: pH-sensitive liposomes containing a *trans*-2-morpholinocyclohexanol-based lipid that triggers an instant cargo release in acidic medium. *Pharmaceutics*. **2011**, *3* (3), 379-405; doi:310.3390/pharmaceutics3030379.

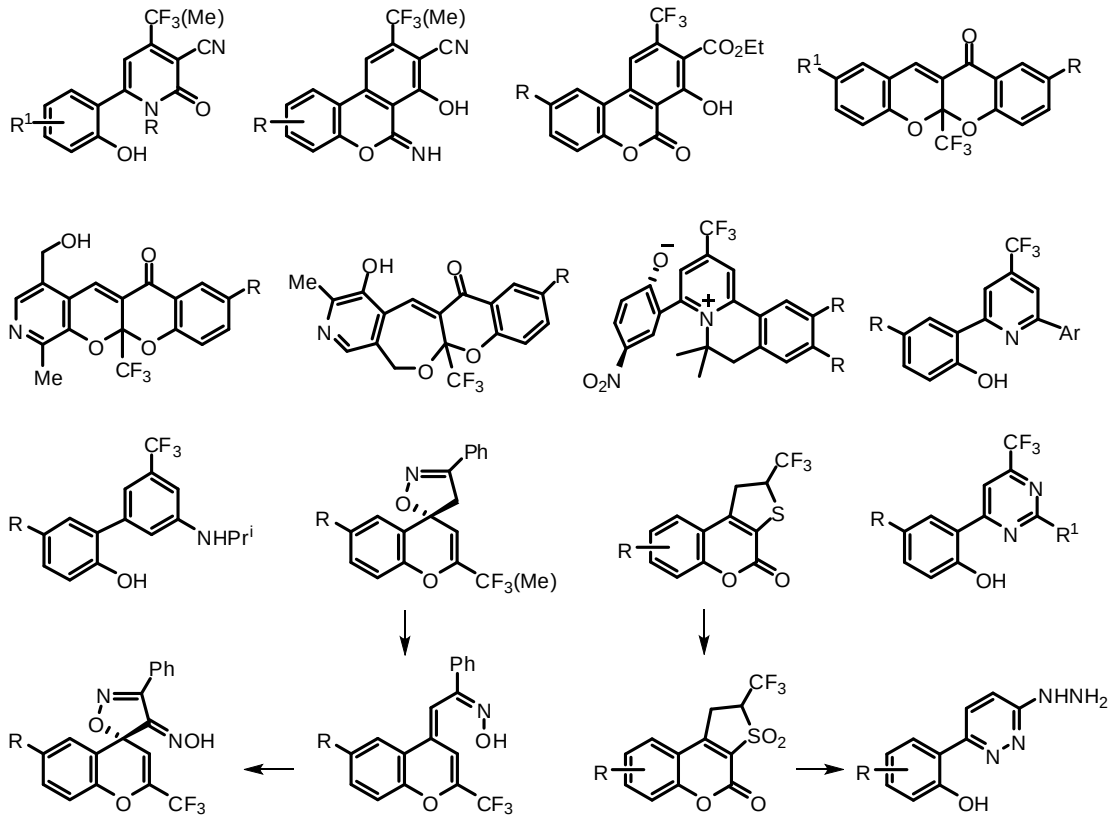
[3] A.V. Samoshin, I.S. Veselov, L. Huynh, A.K. Shestakova, V.A. Chertkov, G.V. Grishina, V.V. Samoshin. *trans*-3,4-Diacetoxypiperidine as a model for novel pH-triggered conformational switches. *Tetrahedron Letters*, **2011**, *52* (41), 5375-5378.

ХРОМОН И 2-МЕТИЛ(ТРИФТОРМЕТИЛ)ХРОМОНЫ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

В.Я. Сосновских

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
e-mail: Vyacheslav.Sosnovskikh@usu.ru

Изучено взаимодействие 2,3-незамещенных хромонов, 2-метил- и 2-трифторметил-хромонов с различными динуклеофилами. Показано, что введение Me группы в положение 2 уменьшает реакционную способность пиронового кольца по сравнению с 2-незамещенными хромонами, в то время как CF_3 группа, несмотря на стерический фактор, благоприятствует атаке нуклеофила по атому C-2 и существенно повышает синтетические возможности хромоновой системы. Ниже представлены примеры наиболее важных из синтезированных на основе 2-метил(трифторметил)хромонов гетероциклических соединений.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00126).

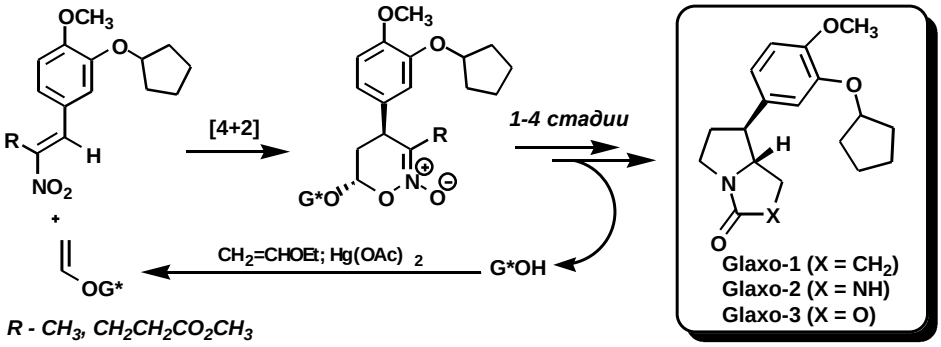
АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ФОСФОДИЭСТЕРАЗЫ IV

А.Ю. Сухоруков, Я.Д. Бойко, П.А. Жмуров, А.А. Таболин, С.Л. Иоффе, В.А. Тартаковский

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия, 119991, Ленинский проспект, 47
e-mail: sukhorukov@ioc.ac.ru

Ингибиторы фосфодиэстеразы IV рассматриваются как новый класс препаратов для лечения заболеваний дыхательной системы (ХОБЛ, БПД, астма) [1]. В настоящее время уже несколько препаратов этого типа доступны на фармацевтическом рынке (Циломиласт, Рофлумиласт и др.), еще ряд соединений находится на различных фазах клинических испытаний. Высокий интерес к ингибиторам фосфодиэстеразы IV со стороны медицинской химии ставит перед биологами задачу поиска новых субстанций, а перед химиками проблему разработки простых способов их получения.

В докладе обсуждается новая стратегия асимметрического синтеза трех ингибиторов ФДЭ IV Glaxo-1 – Glaxo-3, предложенных компанией ГлаксоСмитКляйн в качестве высокоэффективных аналогов известных препаратов Циломиласт и Ролипрам. Несмотря на перспективность Glaxo-1 – Glaxo-3 в качестве потенциальных лекарств, не существовало эффективных стереоселективных путей их синтеза. Подходы, предложенные и реализованные в настоящей работе, делают продукты Glaxo-1 – Glaxo-3 доступными как в рацемическом, так и в оптически чистом виде в препаративных количествах [2,3].



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-03-00737-а) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК 1361.2011.3).

Литература

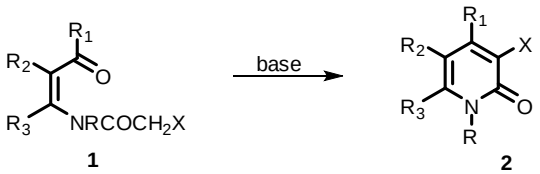
[1] V. Boswell-Smith, D. Spina, C.P. Page. *Br. J. Pharmakol.* **2006**, *142*, 252-257.
[2] A.Yu. Sukhorukov, Y.D. Boyko, Yu.A. Khomutova, Yu.V. Nelyubina, S.L. Ioffe, V.A. Tartakovsky. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7893-7900, *Synfacts*, **2012**, *1*, 4.
[3] A.Yu. Sukhorukov, S.L. Ioffe. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 5004-5041.

N-(3-ОКСОАЛКЕНИЛ)АМИДЫ В СИНТЕЗЕ ПИРИДИН-2(1*H*)-ОНОВ

А. С. Фисюк

ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», Омск, Россия
e-mail: fisyuk@chemomsu.ru

До недавнего времени основно-катализируемая циклизация *N*-(3-оксоалкенил)амидов **1**, приводящая к образованию пиридин-2(1*H*)-онов **2**, была представлена лишь единичными примерами [1,2]. На основе соединений **1** нами разработаны способы получения замещенных пиридин-(1*H*)-онов **2**, содержащих в положении C(3) гетероцикла фенил, *N*-пиридиний, тозил [3], атом серы связанный с гетероциклом [4], а также амино- и меркапто группу. Изучено влияние электронных и структурных факторов на процесс циклизации. Показано, что природа заместителей в N-3-оксоалкенильной цепи (R_1-R_3) и в α-положении по отношению к карбамоильной группе (R) предшественника **1** оказывает существенное влияние на выход и состав продуктов реакции *N*-(3-оксоалкенил)амидов **1** с основаниями.



1,2 R_1=Alk, Ar; R_2=H, Alk; R_3=Alk; **X =** Ar, Tos, SHetAr, Py^+

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-03-00338а)

Литература

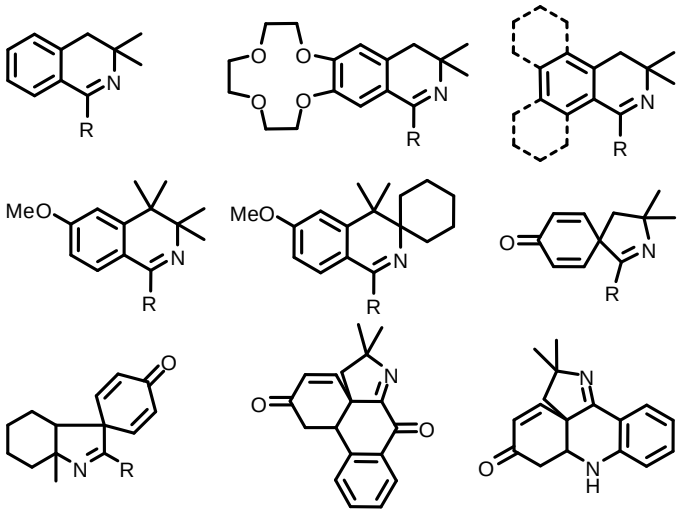
[1] A. E.Wick, P. A. Bartlett, D. Dolphin. The Total Synthesis of Ipalbidine and Ipalbine. *Helv. Chim. Acta*. **1971**, *54*, 513–522.
[2] K. Gewald, M. Rehwald, H. Müller, P. Bellmann. Synthesis of new substituted 1-(3-pyridyl)pyridinium salts and 3,4-diamino-2(1*H*)-pyridinones. *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, *5*, 787 - 791.
[3] Гончаров Д.С., Костюченко А.С, Фисюк А.С. Синтез пиридин-2(1*H*)-онов внутримолекулярной циклизацией амидов β-енаминокетонов. *ХГС*. **2009**, 1005-1008.
[4] А. С. Фисюк, Ю. П. Богза, Н. В. Поендаев, Д. С. Гончаров. Синтез 3-*S*-гетарилзамещенных пиридин-2(1*H*)-онов и 5,6-дигидропиридин-2(1*H*)-онов. *ХГС*. **2010**, 1044-1049.

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПО РЕАКЦИИ РИТТЕРА

Шкляев Ю.В., Рожкова Ю.С., Стряпунина О.Г., Вшивкова Т.С., Галата К.А., Перевощикова А.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь, ул. академика Королева 3, E-mail: yushka@newmail.ru

В докладе обобщены работы авторов по линеарному и трехкомпонентному синтезу азотсодержащих гетероциклов. В частности, представлены данные о синтезе новой гетероциклической системы – пирроло[3,2-*l*]акридин-6 ону, неоспиранам, полигидроиндолам, а также использовании ретропинаколиновой перегруппировки для синтеза изохинолинов.



СЕКЦИЯ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ (10 МИНУТ)

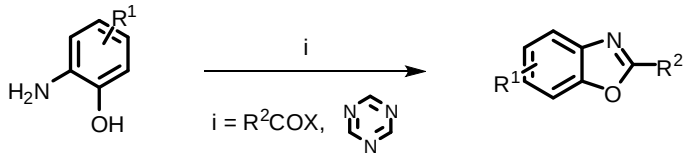
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БЕНЗОКСАЗОЛОВ

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

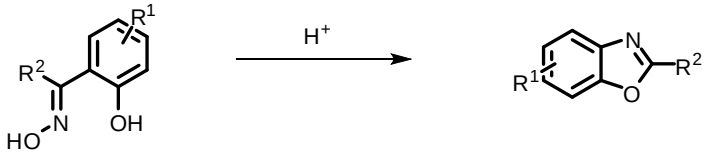
ФГБОУ ВПО Ставропольский государственный университет, Ставрополь, Россия
e-mail: alexaks05@rambler.ru

Бензоксазолы обладают широким спектром биологической активности. На их основе синтезированы органические люминофоры и красители.

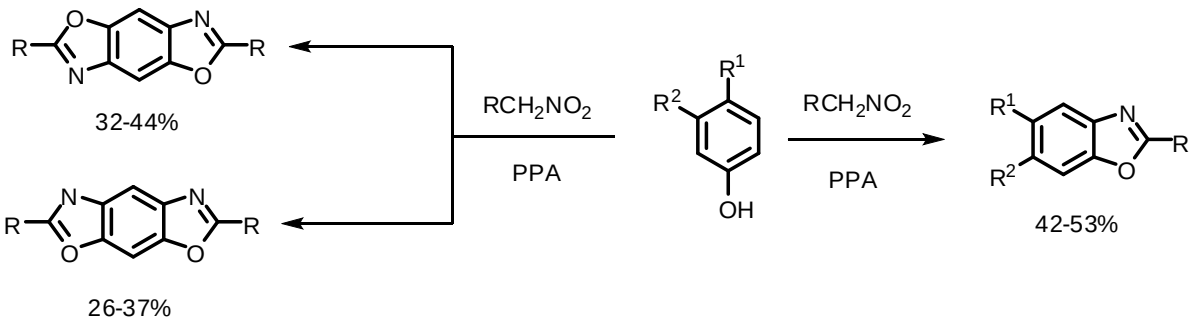
Существует значительное количество методов синтеза представителей этой гетероциклической системы. Общим недостатком этих методов является необходимость предварительной бифункционализации ароматических соединений. Это в полной мере относится как к методам, использующим в качестве исходного соединения *о*-аминофенолы, например:



так и методам, основанным на перегруппировке Бекмана или Шмидта *о*-гидроксифенонов и их оксимов, например:



В настоящем докладе мы предлагаем метод синтеза бензоксазолов основанный на реакции фенолов с первичными нитросоединениями в ПФК:



R = Me, Ph;

В случае двухатомных фенолов можно аннелировать два оксазольных цикла.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы" (Государственный контракт № 16.740.11.0162).

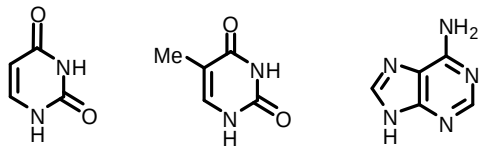
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НИТРОЗОНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ НУКЛЕИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

Р.В. Андреев, Г.И. Бородкин, В.Г. Шубин

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: andreev@nioch.nsc.ru

Оксид азота в нейтральной или ионизованных формах (NO^+, NO^-) участвует в регуляции многих физиологических и биохимических процессов [1]. Предполагается, что нитрозоний-катион, несмотря на короткое время жизни в физиологических условиях, реагирует с биомолекулами [2], а также, по всей вероятности, вовлекается в реакции, приводящие к сшивке ДНК [3]. Для проникновения в детальный механизм действия катиона NO^+ на биомолекулы необходимо изучение строения и относительной устойчивости образующихся нитрозониевых комплексов.

Нами методом RI-MP2/L1 изучен широкий ряд нитрозониевых комплексов таутомеров нуклеиновых оснований ─ урацила (**1**), тимина (**2**) и аденина (**3**).



1 **2** **3**

Найдено, что для различных таутомерных форм этих оснований энергетически наиболее выгодными являются *n*-комплексы с координацией катиона NO^+ по атомам азота или кислорода. Наблюдается соответствие между экспериментально определенным [4] и рассчитанным значением сродства к нитрозоний-катиону (A_{NO}^+) дикето-формы тимина. Выявлена линейная корреляция между величинами A_{NO}^+ близких по геометрии таутомерных форм урацила и тимина. Обсуждаются особенности строения изученных нитрозониевых комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00205-а) и Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 5.1.4).

Литература

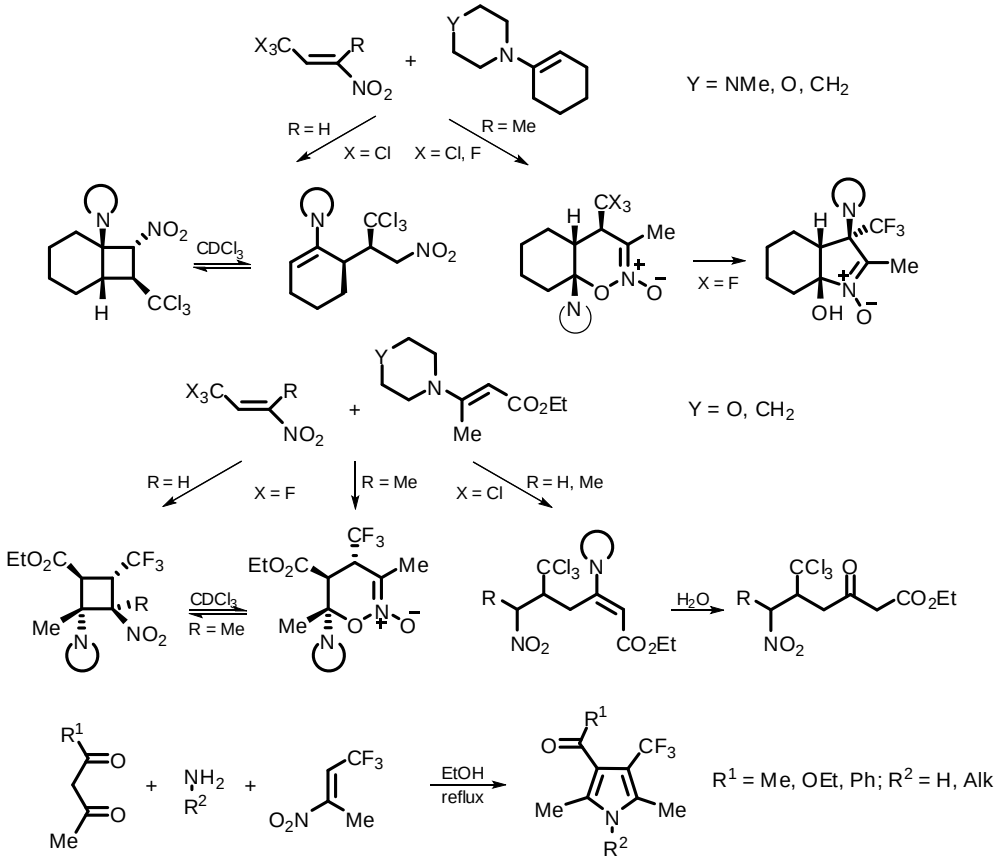
[1] S. Hayat, S.A. Hasan, M. Mori, Q. Fariduddin, A. Ahmad In: Nitric Oxide in Plant Physiology. Eds. S. Hayat, M. Mori, J. Pichtel, A. Ahmad. Weinheim: Wiley-VCH, **2010**, 1-16.
[2] J.S. Stamler, D.J. Singel, J. Loscalzo. *Science*. **1992**, *258*, 1898-1902.
[3] A.H. Elcock, P.D. Lyne, A.J. Mulholland, A. Nandra, W.G. Richards. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4706-4707.
[4] F. Cacace, G. de Petris, F. Pepi. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **1997**, *94*, 3507-3512.

РЕАКЦИИ 2,2,2-(ТРИГАЛОЭТИЛИДЕН)НИТРОАЛКАНОВ С ЕНАМИНАМИ

А.Ю. Барков, В.Ю. Коротаев, В.Я. Сосновских

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
e-mail: alexey0077@yahoo.com

В ходе изучения взаимодействия α-(тригалоэтилиден)нитроалканов с енаминами обнаружены и исследованы методом спектроскопии ЯМР новые типы кольчато-цепной и кольчато-кольчатой таутомерии в ряду тригалогенметилзамещенных производных циклобутанов и 1,2-оксазин *N*-оксидов. Найдена новая спонтанная перегруппировка с сужением цикла 1,2-оксазин *N*-оксидов в 1-пирролин-*N*-оксиды.



Разработан трехкомпонентный синтез замещенных β-(трифторметил)пирролов из 1,1,1-трифтор-3-нитробут-2-ена, 1,3-дикарбонильных соединений и аммиака или первичных алифатических аминов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00126-а)

Литература

[1] V.Yu. Korotaev, A.Yu. Barkov, P.A. Slepukhin, M.I. Kodess, V.Ya. Sosnovskikh. Unusual ring-chain isomerism in bicyclo[4.2.0]octane derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3029-3032.

[2] V.Yu. Korotaev, A.Yu. Barkov, P.A. Slepukhin, M.I. Kodess, V.Ya. Sosnovskikh. Uncatalyzed reactions of α-(trihaloethylide-ne)nitroalkanes with push-pull enamines: new type of ring-ring tautomerism in cyclobutane derivatives and the dramatic effect of the trihalomethyl group on the reaction pathway. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5764-5768.

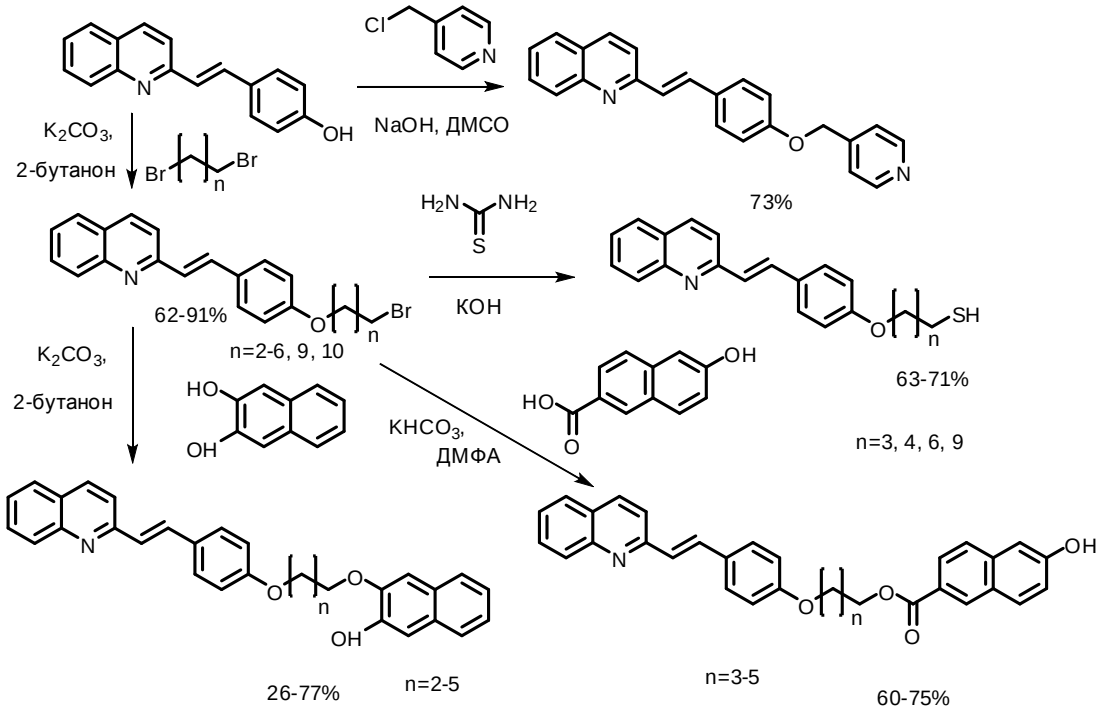
СИНТЕЗ НОВЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ФОТОАКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-СТИРИЛХИНОЛИНА

Т.Н. Гавришова, О.В. Чащихин, О.Н. Карпов, М.Ф. Будыка

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
e-mail: tngavr@icp.ac.ru

Ранее нами обнаружено, что 2-(*E*)-(4-гидроксистирил)хинолин получается при взаимодействии 4-гидроксибензальдегида с хинальдином под действием микроволнового излучения без катализатора и растворителя [1]. В данной работе показано, что эта реакция протекает с выходом 90% без катализатора и растворителя и при обычном нагревании. Константы скорости реакции Кнагр = 4.2×10^{-4} c^{-1}; KMW = 3.6×10^{-3} c^{-1}.

Из 2-(*E*)-(4-гидроксистирил)хинолина были получены бихромофорные диады, содержащие фрагменты стирилхинолина и нафтола, связанные оксиполиметиленовым "мостиком" для моделирования действия полностью фотонных переключателей, а также фотоактивные производные 2-стирилхинолина с пиридиновым и тиольным фрагментами для модификаций квантовых точек.



Работа выполнена по программе фундаментальных исследований Президиума Российской академии наук "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов", подпрограмма "Полифункциональные материалы для молекулярной электроники" и при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00751).

Литература

[1] Т.Н. Гавришова, В.М. Ли, К.В. Горьков, М.Ф. Будыка. *Журнал прикладной химии*. **2011**, *84*, 516-518.

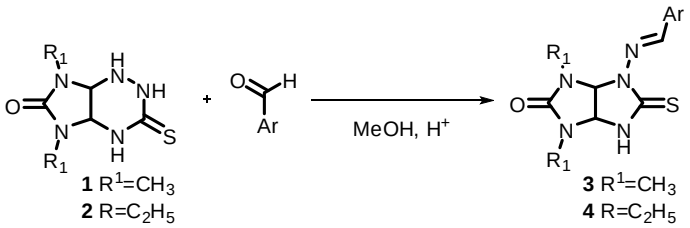
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ N-(АРИЛИДЕНАМИНО)ТИОГЛИКОЛЬУРИЛОВ

Г.А. Газиева, П.А. Полубояров, А.Н. Кравченко

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: gaz@ioc.ac.ru

Тиосемикарбазоны проявляют широкий спектр биологической активности. В частности, в последние годы значительное число сообщений посвящено противораковой активности тиосемикарбазонов [1, 2].

Нами изучена реакция 5,7-диалкил-3-тиоксопергидроимидазо[4,5-*e*][1,2,4]триазин-6-онов **1, 2** с ароматическими альдегидами в спиртах в условиях кислотного катализа, которая приводит к циклическим производным тиосемикарбазонов ароматических альдегидов – *N*-(арилиденамино)тиогликольурилам **3** и **4**, где ароматические заместители представляют собой хлор-, бром-, гидрокси-, метокси-, метил-, нитрозамещенные, в том числе, в различных сочетаниях, фенильные группы.



Ar=Ph, 2-HO(MeO)C_6H_4, 3-$MeOC_6H_4$, 4-Br(MeO,NO_2)C_6H_4, 2-HO-4-Cl(Me)C_6H_3, 4-HO-3,5-$(MeO)_2C_6H_2$

Методом РСА для четырех соединений показано, что тиогликольурилы **3** и **4** являются *E*-изомерами.

Исследование цитотоксической активности синтезированных соединений, выполненное в институте технической химии УрО РАН к.б.н. Аникиной Л.В. и к.б.н. Вихаревым Ю.Б., показало, что 4 соединения проявляют активность на линиях клеток рабдомиосаркомы и меланомы человека (ИК50 в интервале от 5 до 50 мкМ/л).

Авторы выражают благодарность к.х.н. Нелюбиной Ю.В. (ИНЭОС РАН) за выполнение рентгенодифракционного исследования.

Литература

[1] I. Divolic, M. Rubcic, V. Vrdoljak, S. Kraljevic Pavelic, M. Kralj, I. Piantanida, M. Cindric. Novel thiosemicarbazone derivatives as potential antitumor agents: Synthesis, physicochemical and structural properties, DNA interactions and antiproliferative activity. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 5189-5198.

[2] H. Huang, Q. Chen, X. Ku, L. Meng, L. Lin, X. Wang, C. Zhu, Yi Wang, Z. Chen, M. Li, H. Jiang, K. Chen, J. Ding, H. Liu. A series of α-heterocyclic carboxaldehyde thiosemicarbazones inhibit topoisomerase IIα catalytic activity. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 3048-3064.

ИЗБИРАТЕЛЬНЫЙ ДЕЙТЕРООБМЕН ПРОТОНОВ С-МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП ПИРИМИДИНА

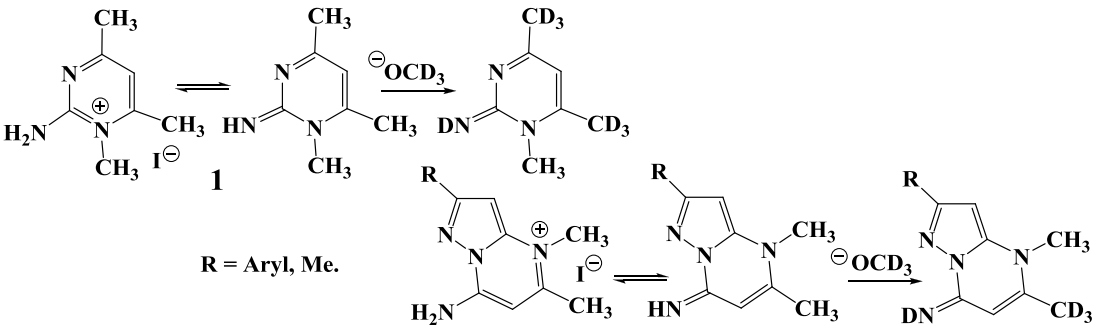
Г.Г. Данагулян[1,2], А.К. Туманян[2], А.П. Бояхчян[2], А.Г. Данагулян[2]

[1]*Российско-Армянский (Славянский) университет, Ереван, Армения*
[2]*Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА*
Институт органической химии, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
e-mail: gdanag@email.com

Спектрально, путем записи спектров ЯМР иодида 2-амино-1,4,6-триметилпиримидиния (гидроиодид 1,2-дигидро-2-имино-1,4,6-триметилпиримидина) (**1**) в дейтерометаноле отмечено, что под действием CD_3ONa легко, количественно и избирательно протекает осно́вный дейтерообмен протонов лишь С-метильных групп.

Опыты показали, что при добавлении дейтерированного метилата натрия в раствор соли **1**, находящийся в ампуле ЯМР, сразу (в течение 1-5 мин.) в спектре наблюдается уменьшение интеграла сигнала протонов C_6-метильной группы на 77%-84%, а сигнала C_4-метильной группы на 30-70%. Оба сигнала С-метильных групп при комнатной температуре исчезают в течение нескольких часов. Важно также отметить, что сигналы протонов 5-Н пиримидинового кольца и *N*-метильной группы сохраняются (т.е. не исчезают) до конца эксперимента.

Аналогичные изменения под действием CD_3ONa отмечены и в спектрах аннелированных пиримидинов, в частности, иодидов 2-замещенных 7-амино-4,5-диметилпиразоло[1,5-*a*]пиримидиния, содержащих в азоловом кольце арильную или метильную группу. Доказано, что осно́вный дейтерообмен затрагивает протоны исключительно C_5-метильной группы пиримидинового кольца, тогда как протоны пиримидинового ядра, метильной группы кватернизованного атома азота, а также пиразольного кольца и заместителей, находящихся в пятичленном цикле (в том числе и метильной группы) не подвергаются дейтерообмену.



Исчезновение сигналов протонов NH и С-метильных групп пиримидинового кольца свидетельствует об осно́вном дейтерообмене протонов отмеченных групп, что возможно при атаке ионом CD_3O^- по NH и метильным группам, с последующим образованием карбанионов, стабилизирующихся присоединением дейтерия. Подобное образование карбанионов, а также отрицательного заряда на экзоциклическом атоме азота, естественно, протекает и в недейтерированном растворе щелочи или алкоголята и поэтому, может составлять конкуренцию, или даже полностью блокировать атаку нуклеофильной частицы в процессе нуклеофильных рециклизаций пиримидиновых систем.

Отмеченное явление избирательного дейтерообмена может быть востребованным при исследовании строения замещенных азиновых систем, а также при необходимости осуществления целенаправленного изотопного обмена в гетероциклических системах.

ПРОИЗВОДНЫЕ БИСОКСАЗОЛОНОВ НА ОСНОВЕ 1,4-БИС-2-ФЕНИЛЦИННАМОИЛИДЕНОКСАЗОЛ-5-ОНА, КАК ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ ЖЕЛТО-ЗЕЛЕНОГО СВЕЧЕНИЯ

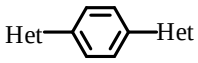
Петров С.А., Дистанов В.Б., Лысова И.В.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина; E-mail:petrow@email.ua

Целью нашей исследований был поиска среди производных оксазол-5-она новых соединений с более высокой интенсивностью свечения в органических растворителях при комнатной температуре и с большей светостойкостью, чем у 4-(4-диметил-аминобензилиден)-2-фенилоксазол-5-он.

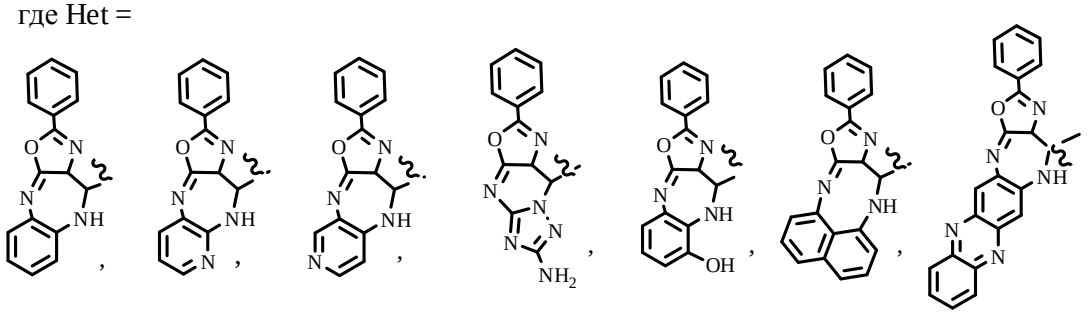
Для решения поставленной задачи нами были получены соединения общей формулы (**I**), сведения о которых в литературных источниках нами не найдены.

Наличие в структуре соединений общей формулы (**I**) двух диазепиновых группировок, благодаря которым структура молекулы становится плоской, способствует появлению интенсивной люминесценции в органических растворителях при комнатной температуре в желто-зеленой области спектра.



(I)

где Het =



Эти особенности люминесценции новой химической структуры достигаются также и благодаря введению в молекулярную систему 2-фенил-4-бензилиденоксазол-5-она дополнительных гетероциклов, что обусловливает появление интенсивной люминесценции. Кроме того удвоение молекул оксазол-5-она позволяет получать светостойкие люминофоры более сложного, симметричного строения, близкие по структуре к 4-(4-диметиламинобензилиден)-2-фенилоксазол-5-она, с новыми полезными свойствами, что дает возможность расширить ассортимент эффективных светостойких люминофоров желто-зеленого свечения, а также области использования люминофоров оксазолонового ряда.

Полученные соединения флуоресцируют в желто-зеленой области спектра (λмакс. флуоресценции в толуоле 440-550 нм, абсолютный квантовый выход η = 0,1-0,3). Соединения легко растворяются в органических растворителях, имеют люминесценцию в растворителях разной полярности, причем с усилением полярных свойств растворителя интенсивность люминесценции увеличивается. При этом спектр люминесценции значительно сдвигается в длинноволновую область. Это свойство веществ позволяет окрашивать различные виды полимерных волокон в цвета, интенсивно люминесцирующие в широком спектральном диапазоне длин волн. Ассортимент флуоресцентных красителей для полиэфирных материалов очень ограничен. В связи с этим поиск новых люминофоров для окраски лавсана является очень актуальным.

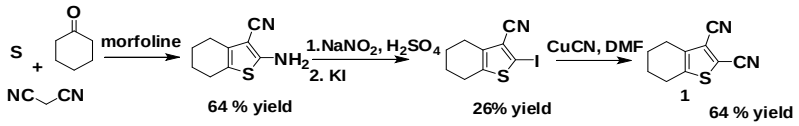
НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРАТИЕНО[2,3-b]ПОРФИРАЗИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ

Т.В. Дубинина[1,2], Д.В. Дюмаева[1], Ф.Е. Журкин[1], Л.Г. Томилова[1,2]

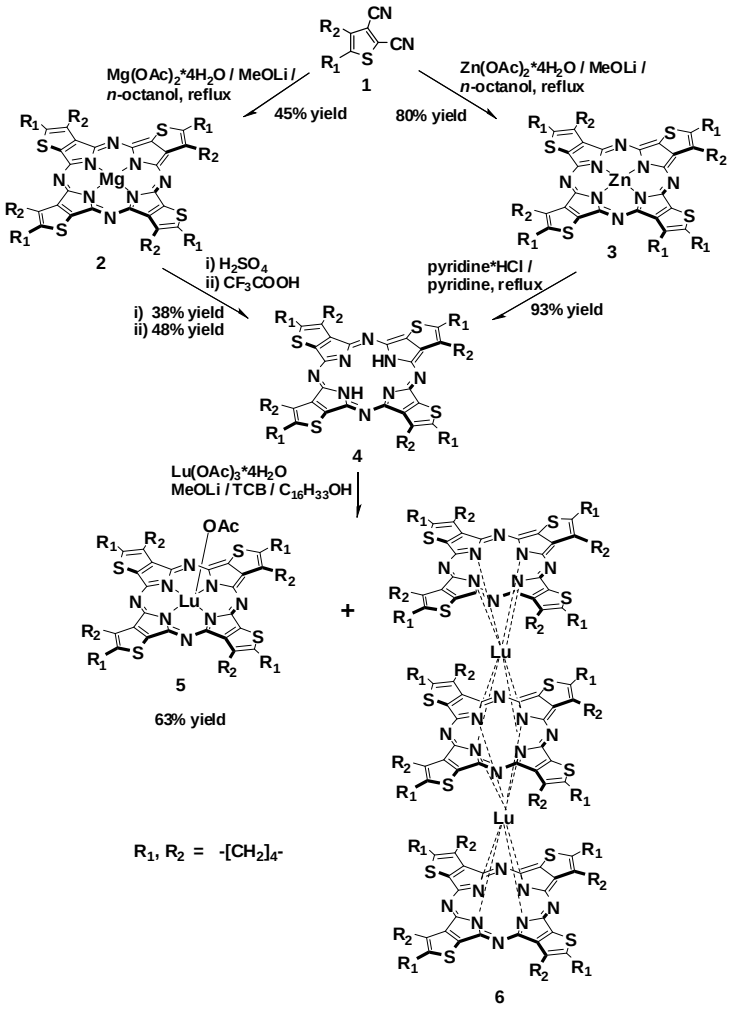
[1]*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия*
e-mail: dubinina.t.vid@gmail.com

Порфиразины, аннелированные гетероциклическими фрагментами являются малоизученными аналогами фталоцианинов, и представляют особый интерес в нелинейной оптике, катализе, а также в качестве электрохромных составляющих в средствах отображения информации.

В качестве исходного соединения в синтезе порфиразиновых комплексов был



выбран 4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-2,3-дикарбонитрил **1**. Так как синтез данного динитрила напрямую по реакции Зондмеера не реализуется, целевое соединение было получено цианированием соответствующего йодпроизводного по реакции Розенмунда-ван-Брауна.



На основе динитрила **1** нами был разработан подход к синтезу неописанного ранее замещённого тетратиено[2,3-b] порфиразинового комплекса лютеция планарного строения. В качестве побочного продукта был выделен и охарактеризован трёхпалубный комплекс **6** сэндвичевого строения. Образование двухпалубного комплекса было обнаружено масс-спектрометрически, однако выделить данное соединение не удалось. Для синтезированных комплексов было обнаружено наличие узких интенсивных полос поглощения. Исследование электрохимических и спектроэлектрохимических свойств синтезированных соединений показало наличие у них выраженных электрохромных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00753-а).

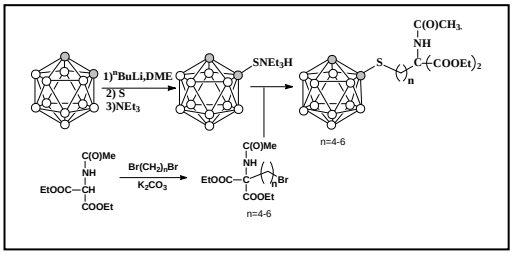
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 7,8-ДИКАРБА-*НИДО*-УНДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

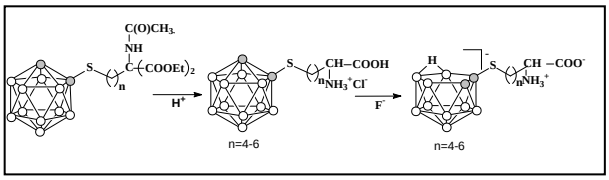
М.В. Захарова[1,2], И.Б. Сиваев[2], С.В. Тимофеев[2], В.И. Брегадзе[2]

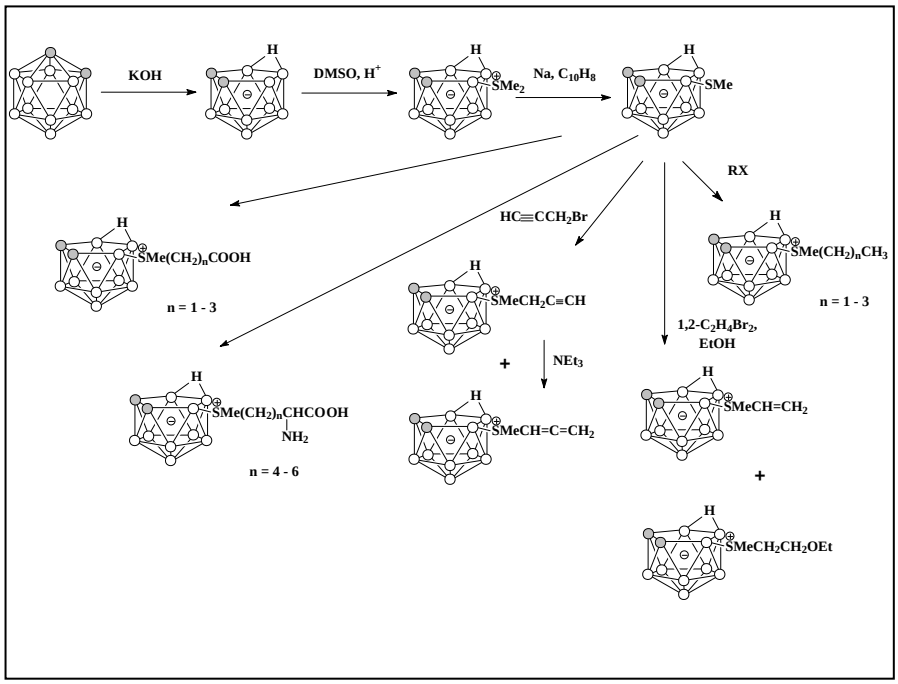
[1]*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва, Россия*
e-mail: manya-2720@yandex.ru

Растущий интерес к прикладным аспектам химии карборанов, таким как бор-нейтронозахватная терапия [1], является главой движущей силой развития данной области химии в последние десятилетия. В связи с этим, актуальным становится синтез производных карборанов, содержащих карбоксильный, аминокислотный и ненасыщенный фрагменты в составе молекулы.

Целью данного исследования стал производных *нидо*-карборана с функциональной группой, соединенной с карборановым кластером через атом серы.







Конечной целью является обеспечение направленной доставки карборан-содержащих молекул в раковую опухоль, путем присоединения к биологической молекуле, обеспечивающей транспортные функции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-03-00463 и 10-03-00698)

Литература

[1] Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 950-984

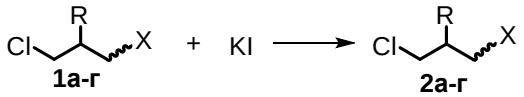
ЗАМЕЩЕНИЕ АЛЛИЛЬНОГО ХЛОРА НА ЙОД В 3-ХЛОРПРОПЕНАХ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.С. Злотский[2] , Г.З. Раскильдина[1], А.Н. Казакова[2], Н.Н. Михайлова[2], А.А. Богомазова[2]

[1] *Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством АН РБ, Уфа, Россия*
[2] *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*
e-mail: ximik2008@mail.ru

Ранее было показано, что *цис*-и *транс*-1,3-дихлорпропены реагируют с йодидами щелочных металлов (KI, NaI) в полярных растворителях с образованием соответствующих изомерных 3-йодалкенов с выходом 75-80% [1].

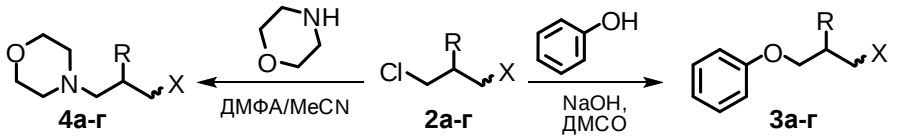
Нами было установлено, что в этих условиях хлористый аллил (**1а**) и металлилхлорид (**1б**) также успешно реагируют с KI с образованием соответствующих алкенил йодидов **2а**,**б**.



R=X=H (**1а, 2а**); R=CH_3, X=H (**1б, 2б**); R=H, X=*цис*-Cl (**1в, 2в**); R=H , X=*транс*-Cl (**1г, 2г**).

Методами конкурентной кинетики мы оценили относительную активность алкенилхлоридов **1а-г**. Полученные данные указывают, что присутствие электроотрицательного атома хлора у двойной связи (**1в**,**г**) стимулирует замещение аллильных атомов хлора на менее электроотрицательный йод, при этом *транс*-1,3-дихлорпропен (**1г**) в 2 раза менее активнее, чем *цис*-изомер (**1в**).

Полученные йодиды **2а-г** в мягких условиях количественно *О*-алкилируют фенол. Йодистый аллил (**2а**), металлил (**2б**), *цис*-1-хлор-3-йодпропен (**2в**) по активности близки, а *транс*-1-хлор-3-йодпропен (**2г**) в 2 раза активнее.



R=X=H (**2а, 3а**, **4а**); R=CH_3, X=H (**2б, 3б**, **4б**); R=H, X=*цис*-Cl (**2в, 3в**, **4в**);
R=H , X=*транс*-Cl (**2г, 3г, 4г**).

В реакции с эталонным вторичным амином (морфолин) йодистый металлил (**2б**) и *цис*-1-хлор-3-йодпропен (**2в**) по активности близки и в 5 раз превосходят йодистый аллил (**2а**). *Транс*-1-хлор-3-йодпропен (**2г**) в 2 раза активнее йодистого аллила (**2а**), но во столько же раз уступает металлилйодиду (**2б**).

Наблюдаемые закономерности хорошо объясняются с позиции общепринятого механизма замещения галогена, в котором лимитирующей стадией является потеря галогенид анионов с образованием промежуточного карбокатиона, устойчивого благодаря сопряжению с соседней двойной углерод-углеродной связью.

Литература

[1] А.Ш. Сунагатуллина, А.У. Ишбаева, А.Н. Латипов, Р.Н. Шахмаев, В.В. Зорин. Синтез (1E)- и (1Z)-3-йод-1-хлорпроп-1-ена. *Башкирский химический журнал.* **2011**, *18,* 19-20.

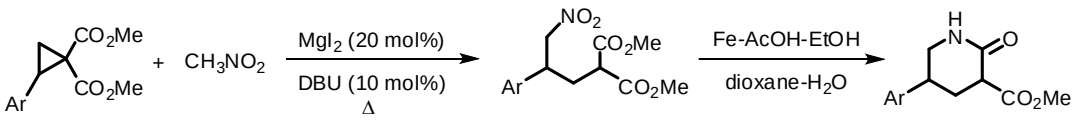
НУКЛЕОФИЛЬНОЕ РАСКРЫТИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ НИТРОАЛКАНАМИ

К.Л. Иванов, Е.М. Будынина, О.А. Иванова, И.В. Трушков

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: catforce@yandex.ru

В последнее десятилетие донорно-акцепторные (Д-А) циклопропаны, содержащие в вицинальных положениях цикла донорные и акцепторные заместители, зарекомендовали себя как удобные реагенты в синтезе широкого круга ациклических, карбо- и гетероциклических соединений [1,2]. В основе большинства реакций с участием Д-А циклопропанов лежит раскрытие малого цикла различными нуклеофильными агентами. Однако практически неизученным на сегодняшний день остается раскрытие Д-А циклопропанов СН-кислотами. Это обусловлено в первую очередь тем, что для генерирования анионов слабых СН-кислот необходимо основание, в то время как для реакций со слабыми нуклеофилами требуется активация циклопропана кислотой Льюиса. Таким образом, эффективное проведение подобных реакций связано с тщательным подбором активирующей системы кислота Льюиса (LA) – основание Льюиса (LB).

Целью данной работы был поиск системы LA-LB, позволяющей проводить раскрытие Д-А циклопропанов нитроалканами, и разработка простого метода получения эфиров γ-арил-δ-нитрокарбоновых кислот как предшественников 3-арилзамещенных пиперидинов и пиридинов, проявляющих широкий спектр биологической активности. Было найдено, что оптимальной активирующей системой для реакции циклопропанов **1a-e** с нитрометаном является каталитическая система MgI_2 (20 мол %) – DBU (10 мол %). В оптимизированных условиях была синтезирована серия нитросоединений **2a-e**.



1a-e **2a-e**, 30-62% **3a,b**

Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**a**); 4-$MeOC_6H_4$ (**b**); 2,4,6-$(MeO)_3C_6H_2$ (**c**); 3,4,5-$(MeO)_3C_6H_2$ (**d**); 2-Th (**e**)

С целью прояснения механизма данного взаимодействия была проведена реакция энантиомерно чистого (*S*)-**1a** с нитрометаном. При этом продукт **2a** был получен в виде рацемической смеси, что можно объяснить образованием ахирального цвиттер-ионного интермедиата в результате гетеролиза связи C(1)-C(2) циклопропана под действием кислоты Льюиса.

Восстановлением δ-нитрокарбонильных соединений **2** были получены пиперидоны **3**, которые являются предшественниками труднодоступных 3-арилпиперидинов и других биоактивных соединений.

Литература

[1] De Simone, F.; Waser, J. *Synthesis* **2009**, 3353-3374.
[2] Melnikov, M. Ya.; Budynina, E. M.; Ivanova, O. A.; Trushkov, I. V. *Mend. Comm.* **2011**, *21*, 293-301.

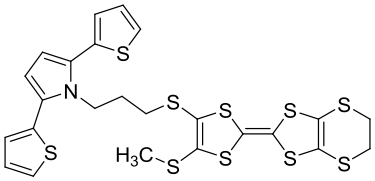
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ ТИОФЕНА ПИРРОЛА И ТРИАЗИНА.

Е.А. Игнатенко[1], Е.В. Шкляева[2], Г.Г. Абашев[1]

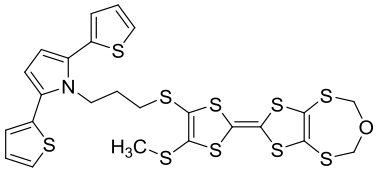
[1]*Институт технической химии УрО РАН, 614013, Пермь, Российская Федерация. Fax: +7 342 237 8262; e-mail: gabashev@psu.ru*

[2]*Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, 614990, Пермь, Российская Федерация. Fax: +7 342 2371480*

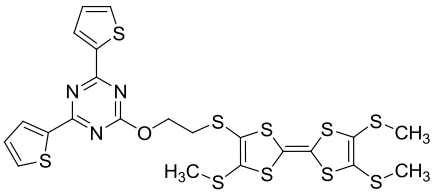
Синтез новых электропроводящих органических соединений для органической молекулярной электроники – это бурно развивающаяся в настоящее время область химии. Одним из её направлений является синтез π-доноров электрона, в том числе тетратиафульваленов (ТТФ). Введение в систему тетратиафульвалена ароматических гетеро- и карбоциклов позволяет получать соединения с уникальными свойствами, сочетающими лёгкое обратимое одно- и двухэлектронное окисление ТТФ-ядра и способность к полимеризации по встроенному ароматическому фрагменту. Нами были синтезированы тетратиафульвалены **1-5**, включающие 2,5-ди(2-тиенил)пиррольный, 4,6-ди(2-тиенил)-1,3,5-триазиновый или 4,6-ди(п-толил)-1,3,5-триазиновый фрагменты. Бромированием ТТФ **3** с помощью NBS получен ТТФ **5**, включающий две группы CH_2Br, пригодных для проведения химической полимеризации по Гилчу.



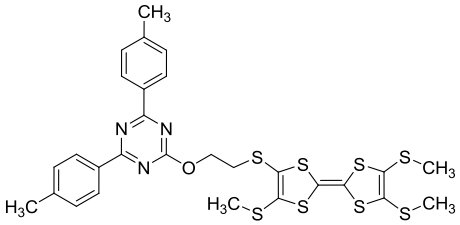
1



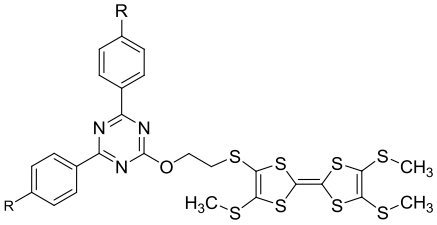
2



4



3



5 (R = CH_2Br)

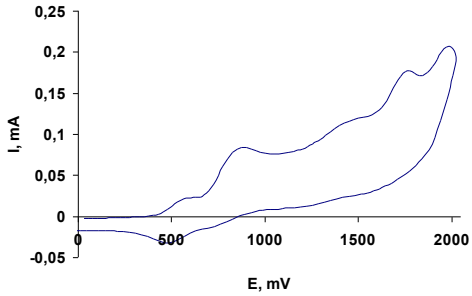


Рисунок 1. ЦВА соединения **1** (1 цикл).

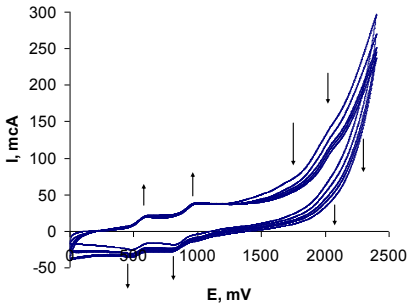


Рисунок 2. ЦВА соединения **3** (5циклов).

С помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) охарактеризованы электрохимические свойства ТТФ **1-4**; структура соединения **4** доказана РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 10-03-96038-р-урала) и Аналитической ведомственной целевой программы Рособразования «Развитие научного потенциала высшей школы».

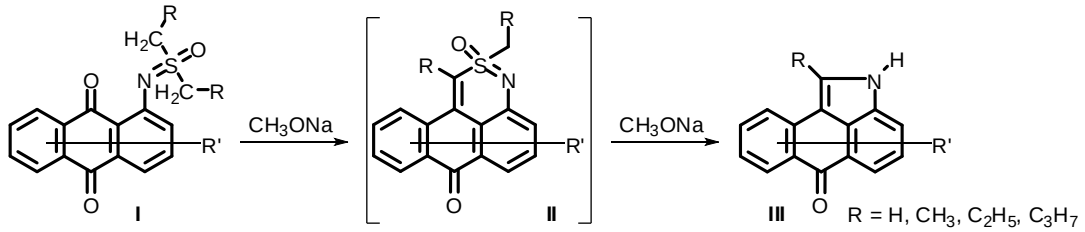
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НАФТО[1,2,3-*c,d*]ИНДОЛ-6(2*H*)-ОНОВ

О.И. Каргина[1], Е.А. Притчина[2], Л.М. Горностаев[1], Н.П. Грицан[2]

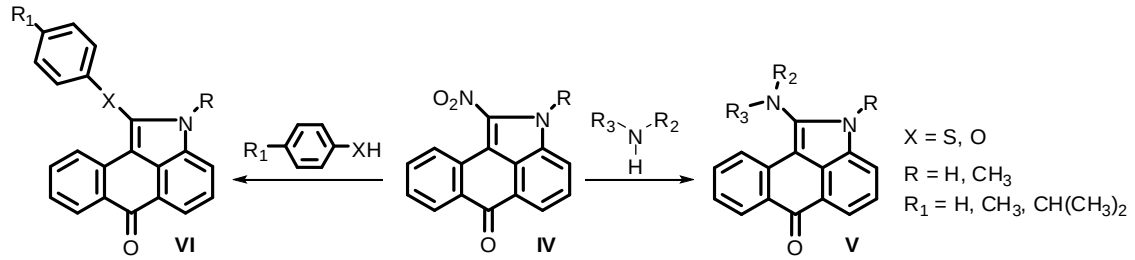
[1]*Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева, Красноярск, Россия, 660049, ул. А. Лебедевой, 89; e-mail: gornostaev@kspu.ru*
[2]*Новосибирский институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия*

Ранее было показано [1], что 1-*S,S*-диметил-*N*-(9,10-антрахинон-1-ил)сульфоксимины в основно-катализируемых условиях циклизуются в нафто[1,2,3-*cd*]-индол-6(2*H*)-оны (пирролантроны). Учитывая перспективы использования пирролантронов в качестве люминофоров и сенсибилизаторов представлялось интересным изучить диапазон данной гетероциклизации.

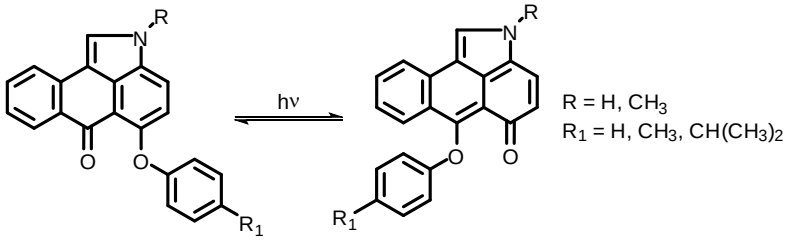
Установлено, что образование пирролантронов (**III**) из сульфоксиминов (**I**) идет через образование интермедиатов (**II**), которые в некоторых случаях удалось выделить:



Известно [2], что электрофильное замещение в пирролантронах (**III**) избирательно приводит к 1-замещенным соединениям (**IV**). Нами было обнаружено, что нитрогруппа обладает высокой нуклеофильной подвижностью по отношению к аминам, а также к *O*- и *S*-нуклеофилам:



Нафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-оны, содержащие в положении 5 арилоксигруппу способны к фотоизомеризации, протекающей в атмосфере аргона:



Литература

[1] Л.М. Горностаев, В.А. Береснев, Т.И. Лаврикова, И.Л. Мезрина. Синтез 6-оксо-6*H*-нафто[1,2,3-*cd*]индолов. *ЖОрХ*. **2004,** *40*, 555-556.
[2] М.В. Казанков, Е.Г. Садовых. Реакции замещения пирролантронов. *ХГС* **1978**, 1356-1360.

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТИЕТАН-1,1-ДИОКСИДА

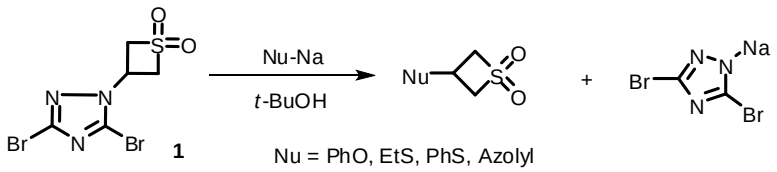
Е.Э. Клен, Н.Н. Макарова, Ф.А. Халиуллин

Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, Россия
e-mail: khaliullin_ufa@yahoo.com

Производные тиетан-1,1-диоксида являются перспективным классом гетероциклических соединений, как с химической точки зрения, так и в плане поиска среди них биологически активных веществ [1]. Однако известные способы получения новых соединений, содержащих тиетан-1,1-диоксидный цикл, представляют собой сложный многостадийный процесс, который приводит к образованию конечных продуктов с малыми выходами [1].

Нами был разработан новый способ получения 3-замещенных тиетан-1,1-диоксидов в результате взаимодействия 3,5-дибром-1-(1,1-диоксотиетан-3-ил)-1,2,4-триазола (**1**) с O-, S- и N- нуклеофильными реагентами [2].

Установлено, что при кипячении соединения **1** с фенолятами и тиолятами натрия или натриевыми солями азолов в среде *трет*-бутилового спирта происходит элиминирование тиетан-1,1-диоксидного цикла, и образуются соответствующие 3-замещенные тиетан-1,1-диоксиды с выходами 57–95%.



Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методом тонкослойной хроматографии, а их структура доказана методом ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Таким образом, нами разработан ранее неизвестный, удобный препаративный способ синтеза 3-замещенных тиетан-1,1-диоксидов, позволяющий получать вещества высокой степени чистоты с хорошими выходами с целью дальнейшего изучения их химических свойств и биологической активности.

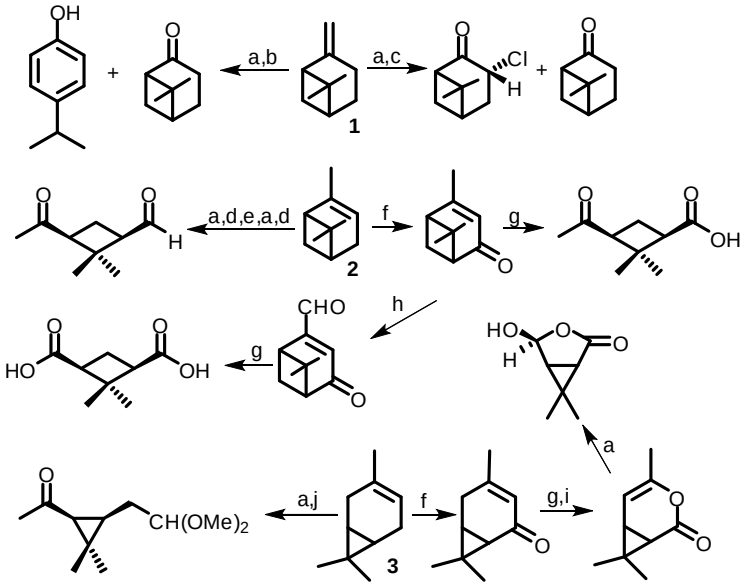
Литература

[1] E. Block, Thietanes, Thietes and Fused-ring Derivatives in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*., A.R. Katritzky, C.W. Rees (Eds.), Elsevier, Oxford; N.Y., **1997**, *7*, 403–448.
[2] Е.Э. Клен, Ф.А. Халиуллин, Н.Н. Макарова. 3,5-Дибром-1-(1,1-диоксотиетан-3-ил)-1,2,4-триазол – новый реагент для синтеза 3-замещенных тиетан-1,1-диоксидов. *Журнал органической химии.* **2008**, *44*, 1729–1731.

ОЗОНОЛИЗ МОНОТЕРПЕНОВ В СИНТЕЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

О.С. Куковинец[1], В.Г. Касрадзе[2], Е.В. Салимова[2]
[1]*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*
[2] *Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа, Россия*
E-mail: salimovaev@mail.ru

Удобными хиральными синтонами в синтезе биологически активных веществ являются продукты озонолиза монотерпенов, таких как (+)-β-(**1**) и (+)-α-пинены (**2**), (+)-3-карен (**3**). Изменением условий разложения образующихся при озонолизе перекисных соединений можно получить широкий набор кислородсодержащих синтонов для целенаправленного синтеза феромонов, инсектицидов, фармакологически активных веществ.



a) O_3, MeOH; b) $FeCl_3$, 64 °C; c) $FeCl_3$, 20°C; d) Me_2S; e) Ac_2O, Py; f) O_2, [Co]; g) O_3, CH_3CN; h) CrO_3/Py; i) Ac_2O, *p*-TsOH; j) $Cu(OAc)_2$

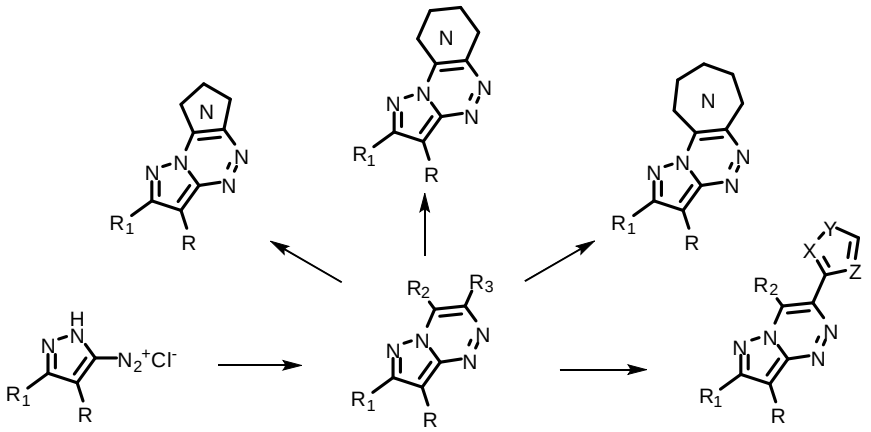
ПОСТРОЕНИЕ АННЕЛИРОВАННЫХ И ЛИНЕЙНО СВЯЗАННЫХ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛОВ С ФРАГМЕНТОМ ПИРАЗОЛО[5,1-*c*][1,2,4]ТРИАЗИНА

И. В.Леденёва[1], В. В. Диденко[1], Е. И. Нечаева[1], Anil K. Saikia[2], Х.С. Шихалиев[1]

[1]*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*
e-mail: irairachem@yandex.ru

Пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазины как изостеры природных пуриновых оснований, проявляют широкий спектр биологической активности и представляют большой интерес в области медицинской и фармацевтической химии [1,2]. Вместе с тем, химическая модификация уже известных соединений открывает многочисленные пути к синтезу новых линейно связанных и аннелированных полигетероциклов и позволяет проводить поиск ранее неизвестных биологически активных веществ.

Классическим методом получения производных пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов является азосочетание пиразолдиазониевых солей с СН-активными соединениями, с последующей циклизацией образующихся гидразонов. В продолжение исследований [3,4], нами был проведен целенаправленный синтез производных пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов, содержащих реакционноспособные заместители в положениях 3 и 4 триазинового кольца.



Использование одних методов функционализации, включая перегруппировки, позволило получить линейно связанные пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазины, содержащие фрагменты пиразола, тиазола, триазола, оксадиазола в боковой цепи. Другие типы реакций приводят к аннелированию пяти-, шести, семичленных азотистых гетероциклов к пиразоло-*as*-триазиновой матрице с образованием новых гетероциклических систем. Некоторые превращения осуществлялись под действием микроволновой активации.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» (госконтракт № 16.512.11.2205.)

Литература

[1] Kirkpatrick W.E., Okabe T., Hillyard I.W., Robins R.K., Dren A.T., Novinson T.J. *J. Med. Chem.*, **1977**, *20*, 386. [2] Русинов В.Л., Уломский Е.Н., Чупахин О.Н., Чарушин В.Н. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2008**, *57*, 967. [3] Диденко В. В., Воронкова В. А., Шихалиев Х. С. *ЖОрХ*, **2009**, *45*, 223. [4] Диденко В. В., Леденёва И. В., Шестаков А. С., Шихалиев Х. С. *ХГС*, **2010**, *46*, 949.

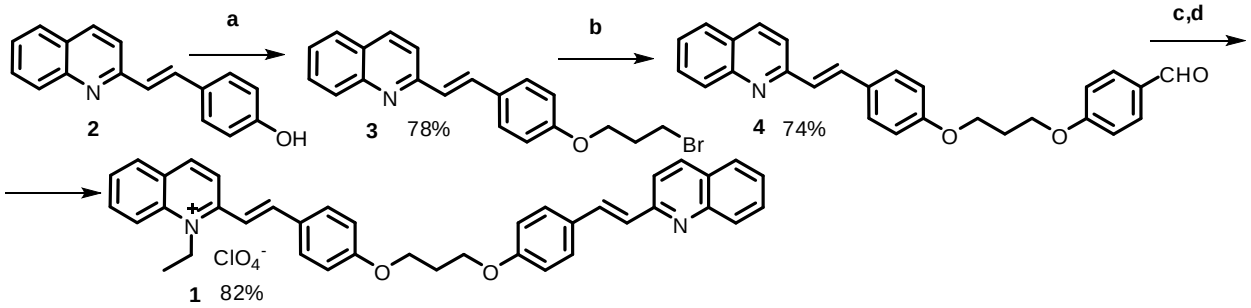
СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКВАТЕРНИЗИРОВАННОЙ БИС-СТИРИЛХИНОЛИНОВОЙ ДИАДЫ

В.М. Ли, Т.Н. Гавришова, М.Ф. Будыка

[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
e-mail: vitaliano_1305@mail.ru

Несимметричная монокватернизированная бис-стирилхинолиновая диада **1**, в которой фрагменты 2-(4-оксистирил)хинолина связаны между собой триметиленовым «мостиком», является перспективным соединением для моделирования действия полностью фотонных двухадресных молекулярных логических вентилей (МЛВ), поскольку для нее возможно существование четырех различимых состояний (*EE, ZE, EZ* и *ZZ*), между которыми при облучении светом достигается обратимый переход.

Синтез соединения **1** осуществляли в три стадии исходя из 2-4-гидроксистирил)хинолина **2**. На первой стадии был получен бромпропоксистирилхинолин **3**, который далее вводился в реакцию нуклеофильного замещения с 4-формилфенолят-ионом. Конденсация полученного альдегида **4** с йодидом *N*-этилхинальдиния с последующим ионным обменом I^- на ClO_4^- приводила к образованию соединения **1**.



a $Br(CH_2)_3Br$, K_2CO_3, $CH_3COC_2H_5$;
b 4-HOC_6H_4CHO, K_2CO_3, ДМФА;
c йодид N-этилхинальдиния, пиперидин, CH_3OH;
d $LiClO_4$, C_2H_5OH.

Исследование реакции *транс-цис*-фотоизомеризации **1** в этаноле показало, что по сравнению с модельной системой (этанольным раствором, содержащим одинаковые концентрации 2-(4-метоксистирил)хинолина и перхлората *N*-этил-2-(4-метоксистирил)-хинолиния) эффективность фотоизомеризации двойной связи при нейтральном фрагменте резко снижается, в то время как изомеризация C=C связи при кватернизованном фрагменте протекает примерно одинаково. Фотоинертность двойной связи при нейтральном фрагменте можно связать с протеканием конкурентного процесса – переноса энергии от донора (нейтрального фрагмента) к акцептору (заряженному) фрагменту.

Нами было показано, что диада **1** моделирует действие логических операторов OR, INH и NOR при использовании в качестве входных сигналов облучения светом с разной длиной волны, а в качестве выходного сигнала - оптической плотности, которая считывалась на длинноволновом максимуме поглощения (424 нм).

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований Президиума Российской академии наук "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов", подпрограмма "Полифункциональные материалы для молекулярной электроники" и при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00751).

НОВЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ФУРОКУМАРИНА ПЕУЦЕДАНИНА

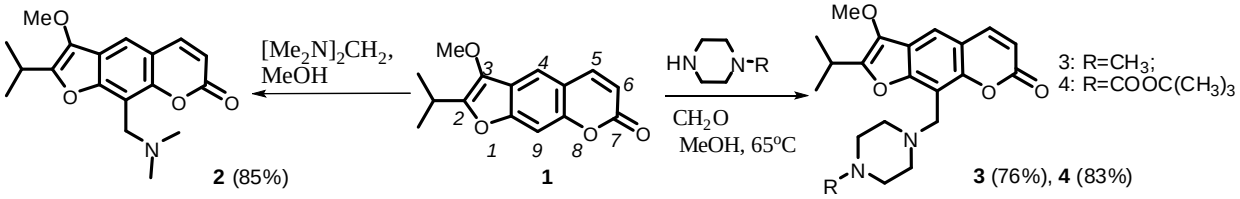
А.В. Липеева, Э.Э. Шульц, Г.А. Толстиков

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск, Россия
e-mail: mond_05@list.ru

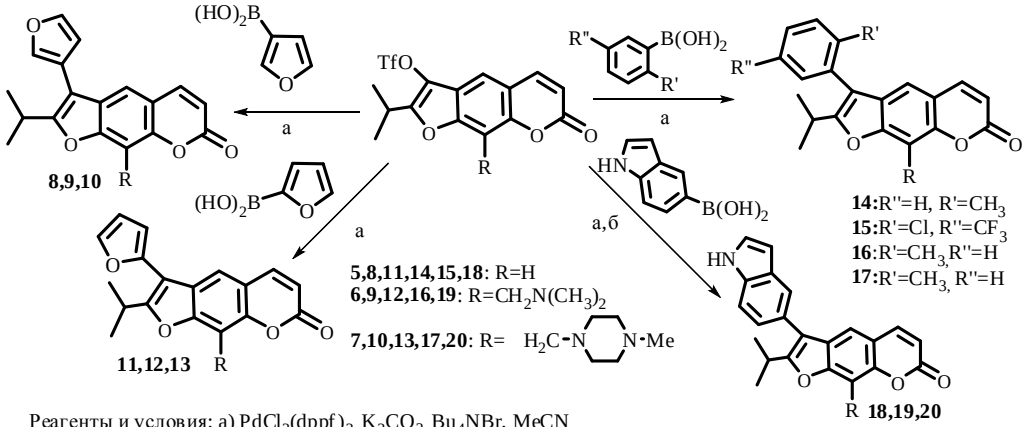
Природные линейные фурокумарины (псорален, 8-метоксипсорален) используются в качестве фотохемотерапевтических агентов в PUVA-терапии дерматологических заболеваний, таких как псориаз, витилиго и атипичная экзема [1]. Наличие побочных эффектов при комбинации с ультрафиолетовым облучением обуславливает необходимость поиска новых производных псоралена.

Нами исследована модификация доступного природного фурокумарина пеуцеданина **1** [2] с введением заместителей по положениям C(9) и C(3,9).

Аминометилирование фурокумарина **1** бис(диметиламино)метаном гладко приводит к 9-(диметиламинометил)-пеуцеданину **2.** При взаимодействии пеуцеданина **1** с производными пиперазина и формальдегидом образуются 9-(N´-R-пиперазиноаминометил)-фурокумарины **3** или **4**.



Триметилсульфонилфурокумарины **5-7**, полученные из соединений **2-4** путем гидролиза в производные ореозелона и последующей реакцией с ангидридом трифторметансульфокислоты, проявили высокую активность в реакции кросс-сочетания по Сузуки с арил(гетарил)борными кислотами. Синтезированы разнообразные производные фурокумаринов **8-20**, содержащие заместители в положении C-3. Получены данные по влиянию структуры исходных фурокумаринов, арил(гетарил)борных кислот, природы каталитической системы и условий реакции на выходы продуктов.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-03-00242)

Литература

[1] Bethea D., Fullmer B., Syed S., Seltzer G., Tiano J., Rischko C., Gillespie L., Brown D., Gasparro F.P. *J. Dermatol. Sci*. **1999**, *19*, 78.

[2] Шульц Э.Э., Петрова Т.Н., Шакиров М.М., Черняк Е.И., Покровский Л.М., Нехорошев С.А., Толстиков Г.А. *Химия в интересах устойчивого развития*. **2003**, *11*, 683.

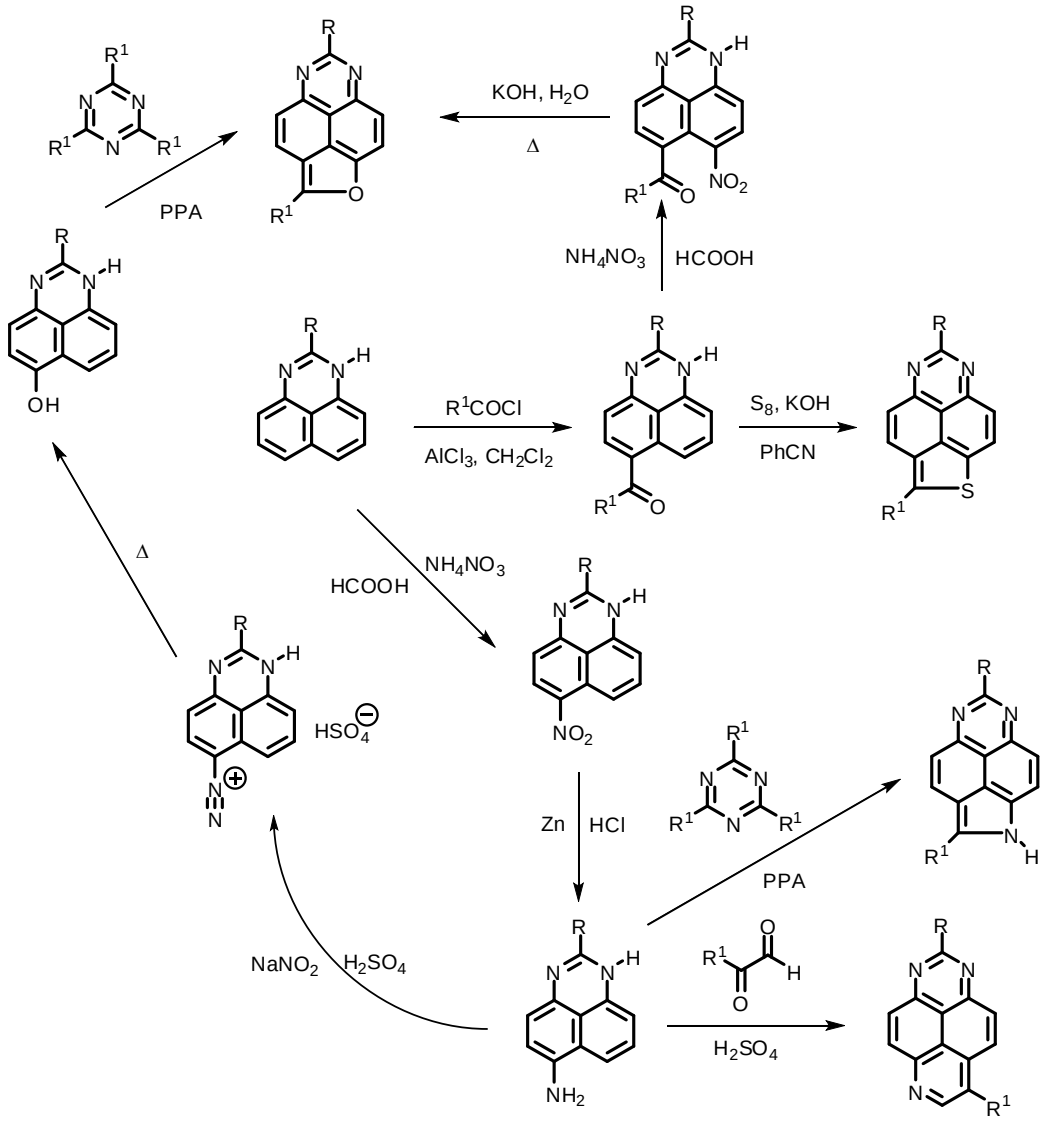
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ С *пери*-АННЕЛИРОВАНЫМ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫМ ЦИКЛОМ

Д.А. Лобач, А.С. Ляховненко, А.В. Аксенов

ФГБОУ ВПО Ставропольский государственный университет, Ставрополь, Россия
e-mail: denlobden@mail.ru

Химия гетероароматических поликонденсированных соединений на основе 1*H*-перимидинов продолжает неуклонно развиваться, что обусловлено высокой биологической активностью и полезными прикладными свойствами, обнаруженными у известных аналогов подобно построенных структур.

В настоящем докладе обсуждаются некоторые подходы к *пери*-аннелированию пиридинового, пиррольного, фуранового и тиофенового циклов к перимидинам, разработанные и осуществленные за последние несколько лет рабочей группой лаборатории химии гетероциклических соединений Ставропольского государственного университета под руководством профессора А.В. Аксенова.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00193а)

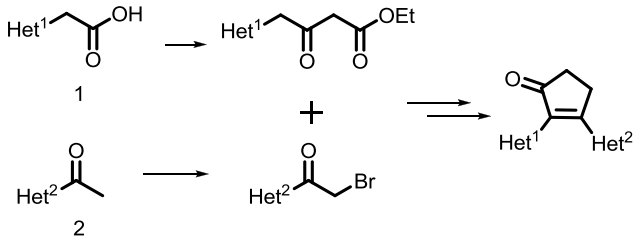
СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА АЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

А.Г. Львов, В.З. Ширинян, М.М. Краюшкин

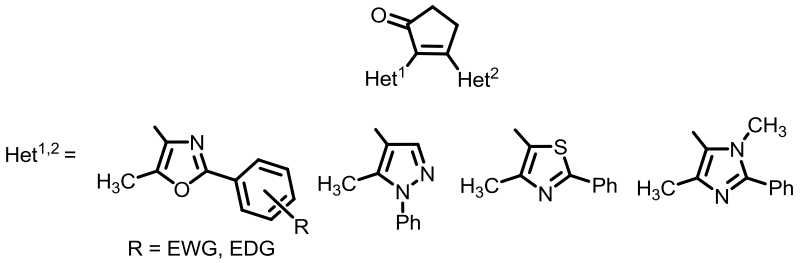
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: raul7and@rambler.ru

Фотохромные диарилэтены являются перспективными соединениями для создания молекулярных переключателей и систем оптической памяти. От прочих классов фотопереключаемых соединений их отличает термическая стабильность фотоиндуцированной формы и высокая цикличность.

Недавно в нашей лаборатории был предложен метод получения нового класса фотохромных диарилэтенов на основе циклопентенонового мостика. Исходными соединениями в данном методе служат арилуксусные кислоты 1 и кетоны 2.



Целью данной работы является синтез новых фотохромных диарициклопентенонов азольного ряда. В качестве гетарильных остатков были использованы производные оксазола, пиразола, тиазола и имидазола.



В рамках данной работы нами также были исследованы некоторые спектральные свойства полученных соединений.

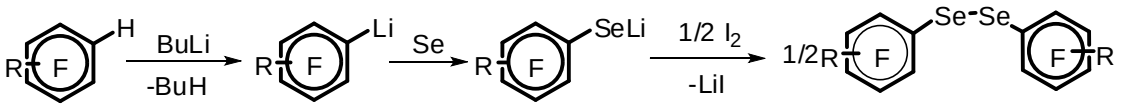
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-03-00799.

ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ ДИФЕНИЛ- И ДИПИРИД-3-ИЛ- ДИСЕЛЕНИДЫ КАК РЕАГЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

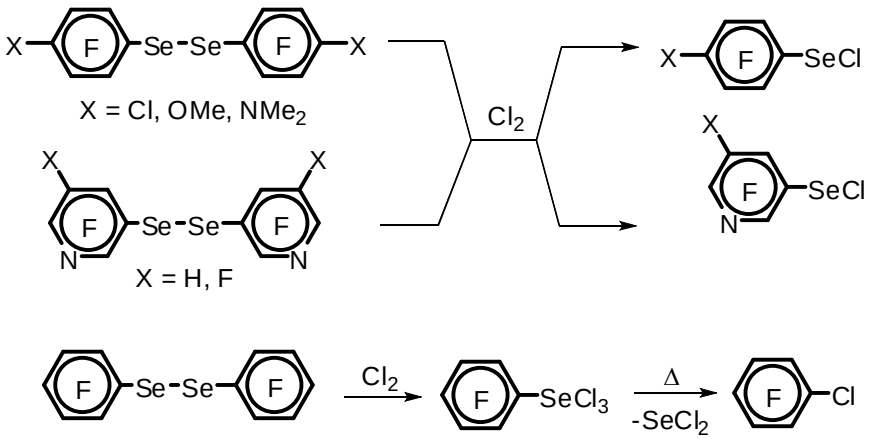
Макаров А.Г., Багрянская И.Ю., Макаров А.Ю., Зибарев А.В.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия
mag@nioch.nsc.ru

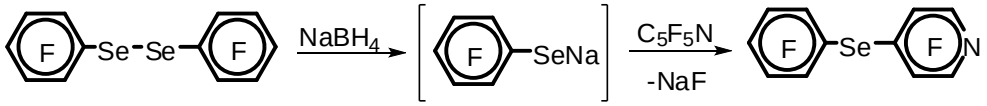
Диселениды находят разнообразное применение в органической химии [1,2] и биохимии [3,4]. Полифторированные (гетеро)ароматические производные изучены сравнительно слабо. В данной работе новые полифторированные дифенил- и дипирид-3-ил- диселениды получены однореакторным методом, исходя из соответствующих (гет)аренов. Строение ряда продуктов подтверждено РСА.



Из полученных диселенидов с использованием Cl_2 или SO_2Cl_2 синтезированы соответствующие селененилхлориды, строение которых подтверждено РСА и ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{77}Se). Декафтордифенилдиселенид с избытком хлора образует термически нестабильный селененилтрихлорид, диселениды с замещенными фенильными и пиридильными группами – селененилхлориды с количественным выходом.



Восстановление диселенидов приводит к селенолятам, использованным без выделения в реакциях с различными электрофильными реагентами, например:



Литература

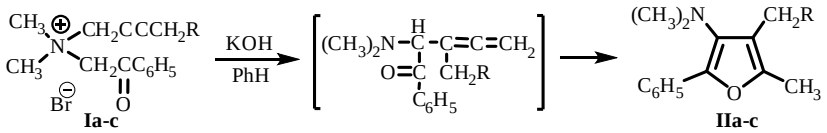
[1] Mukherjee, A. J., et al. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 4357–4416.
[2] Freudendahl, D. M., et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 1649–1664.
[3] Johansson, I., et al. *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.*, **2005**, *1726*, 1.
[4] Roussyn, I., et al. *Arch. Biochem. Biophys.*, **1996**, *330*, 216.

ОБРАЗОВАНИЕ АЛЛЕНОВЫХ ДИАМИНОВ ПРИ СТИВЕНСОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 4-ЗАМЕЩЕННУЮ БУТИН-2-ИЛЬНУЮ И 2,2-ДИМЕТИЛБУТАНОН-2-ИЛЬНУЮ ГРУППЫ

М.О. Манукян[1,2], К.С. Барсегян[1], А.В. Бабананян[2], А.Х. Гюльназарян[1]

[1]*Институт органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН РА, Ереван, 0014, Азатутян 26, Армения*
[2]*Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, Ереван, Армения*
e-mail: manukyanmeri@gmail.com

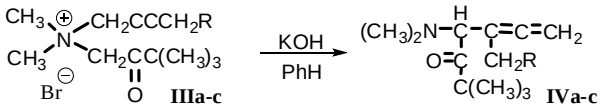
Известно, что перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих наряду с фенацильной и ацетонильной группу пропаргильного типа, под действием основных агентов приводит к соответствующим циклопентенонам [1]. Установлено, что при стивенсовской перегруппировке диметил-4-аллилокси(фенилокси)бутин-2-илфенациламмоний бромидов образуются производные фурана [2]. Нами показано, что образование производных фурана наблюдается и в случае перегруппировки аммониевых солей **Ia-c**.



R = $N(C_2H_5)_2$ (**a**); $N(CH_2)_5$ (**b**); $N(CH_2CH_2)_2O$ (**c**)

Изучена также перегруппировка Стивенса аммониевых солей **IIIa-c**, синтезированных взаимодействием бромпинаколина с соответствующими диаминами.

Установлено, что соли **IIIa-c** под действием порошкообразного гидроксида калия в абсолютном бензоле подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием алленовых аминокетонов, строение которых подтверждено данными ИК, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектров.



R = $N(C_2H_5)_2$ (**a**); $N(CH_2)_5$ (**b**); $N(CH_2CH_2)_2O$ (**c**)

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного комитета по науке РА (грант 11B-1d024)

Литература

[1] А. Т. Бабаян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян и М. А. Бабаян. Стивенсовская перегруппировка, сопровождающаяся внутримолекулярной, типа алдольной конденсацией, приводящей к производным циклопентенона. *Арм. хим. журн.* **1977**, *30*, 971-976.

[2] М. О. Манукян, А. В. Бабаханян, Г. А. Паносян, А. Х. Гюльназарян, С. Т. Кочарян. Образование производных фурана при стивенсовской перегруппировке аммониевых солей, содержащих 4-аллилокси(фенилокси)-2-бутинильную группу. *ЖОХ.* **2007**, *77*, 1291-1294.

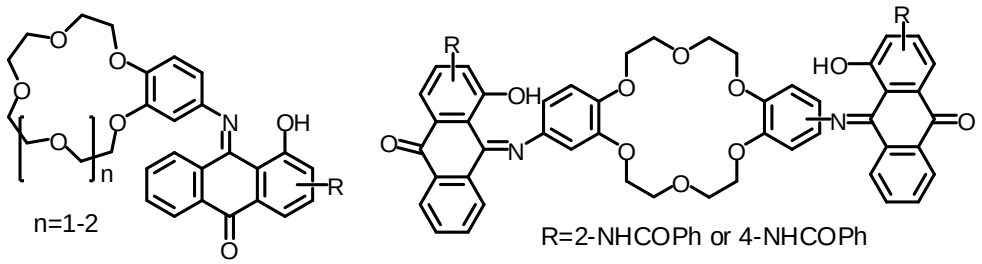
КРАУНСОДЕРЖАЩИЕ 9,10-АНТРАХИНОН-9-ИМИНЫ: СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Т.П. Мартьянов[1], Л.С. Клименко[2], Е.Н. Ушаков[1]

[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия*
e-mail: martyanov89@yandex.ru

1-Гидроксиантрахиноны широко применяются как аналитические реагенты для спектрофотометрического определения ионов металлов, причем комплексообразование идет по пери-гидроксикарбонильной группировке [1].

В представленной работе фотохимическим путем с высокими выходами был получен ряд краунсодержащих производных 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имина при совместном облучении аминобензо- и диаминодибензокраун-эфиров с фотохромными 1-арилокси-2- и 4-бензоиламино-9,10-антрахинонами.



Методом спектрофотометрического титрования установлено, что синтезированные соединения в ацетонитрильных растворах связывают катионы щелочных и щелочноземельных металлов преимущественно по краун-эфирному фрагменту. Комплексообразование приводит к гипсохромному сдвигу и изменению формы длинноволновой полосы поглощения (ДПП). Основной причиной изменения формы ДПП является смещение таутомерного равновесия «имин-енамин» в сторону иминоформы. Отличительной особенностью комплексообразования с катионом магния является батохромный сдвиг ДПП, свидетельствующий о предпочтительной координации этого катиона с гетероатомами антрахинонового фрагмента. Строение комплексов с катионами магния изучено путем квантово-химического расчета методом функционала плотности.

Таким образом, показано, что краунсодержащие 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имины имеют два разных центра связывания катионов. Получены количественные данные по эффективности и селективности комплексообразования. Оценено влияние типа хромофорной системы и взаимного пространственного расположения хромофорных фрагментов на эффективность комплексообразования. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых хемосенсоров на основе доступных иминопроизводных антрахинона.

Литература

[1] В.Я. Файн, *9,10-Антрахиноны и их применение*, Центр фотохимии РАН, Москва, 1999. 92 с.

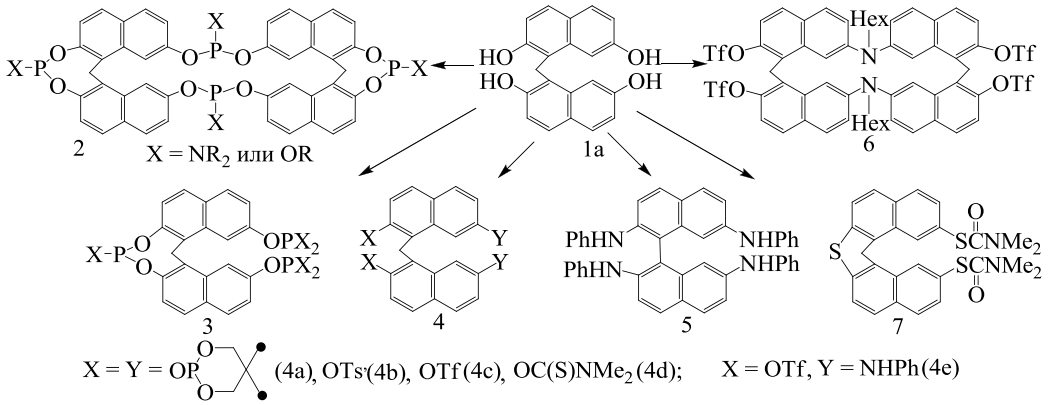
ПОЛИВАРИАНТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОЛИГОГИДРОКСИДИНАФТИЛМЕТАНОВ

В.И. Масленникова, О.С. Серкова, Д.В. Тарасенко, Э.Е. Нифантьев

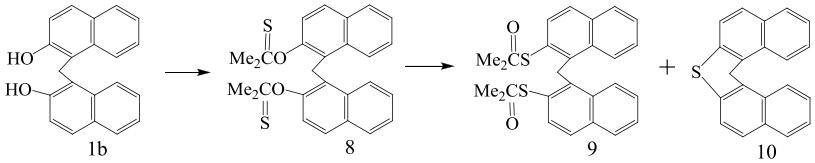
Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия
e-mail:him-vim@mail.ru

Олигогидроксидинафтилметаны **1** благодаря особенностям своего строения являются удобными прекурсорами для создания хелатных и макроциклических рецепторных систем. Используя реагенты, для каждого из которых маршрут модификации **1** специфичен, и варьируя условия реакций, мы получили ряд производных, различающихся строением ароматического остова, природой, количеством и сочетанием функциональных групп.

Взаимодействием 2,2’,7,7’-тетрагидроксидинафтилметана **1a** с амидами фосфористой кислоты синтезированы олигофосфорилированные производные **2,3,4a**, различающиеся количеством и природой фосфорных фрагментов, а также размерами фосфорных циклов [1]. Тозилирование, трифлатирование и тиокарбамоилирование **1a** приводило к тетрафункционализированным производным **4b,c,d** [2].



Прямое аминирование **1a** анилином под действием микроволнового излучения происходило с элиминированием метиленового звена и образованием бинафтила **5**. При каталитическом аминировании тетратрифлата **4c** ($Pd(OAc)_2$, BINAP) анилином реакция завершалась образованием диаминированного производного **4e.** Каталитическое аминирование **4c** гексиламином было сопряжено с межмолекулярной циклизацией, что приводило к макроциклическому димеру **6**. При термолизе тетратиокарбамата **4d** тион-тиольная изомерия в положениях 2,2' сопровождалась внутримолекулярной циклизацией, приводившей к тиопирену **7**. Тиокарбамоилирование 2,2’-дигидроксидинафтилметана **1b** с последующим термолизом образовавшегося бис-тиокарбамата **8** приводило к образованию соединений **9,10**, соотношение которых зависело от условий реакции.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00201а).

[1] V. I. Maslennikova, T. Yu. Sotova, L. K. Vasyanina, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, S. O. Adamson, A. I. Dementyev, W. D. Habicher, E. E. Nifantyev. *Tetrahedron*, **2007**, 63(19), 4162.
[2] V.I. Maslennikova, O.S. Serkova, L.V. Shelenkova, L.K. Vasyanina, D.V. Tarasenko, E.E. Nifantiev. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53(7), 886.

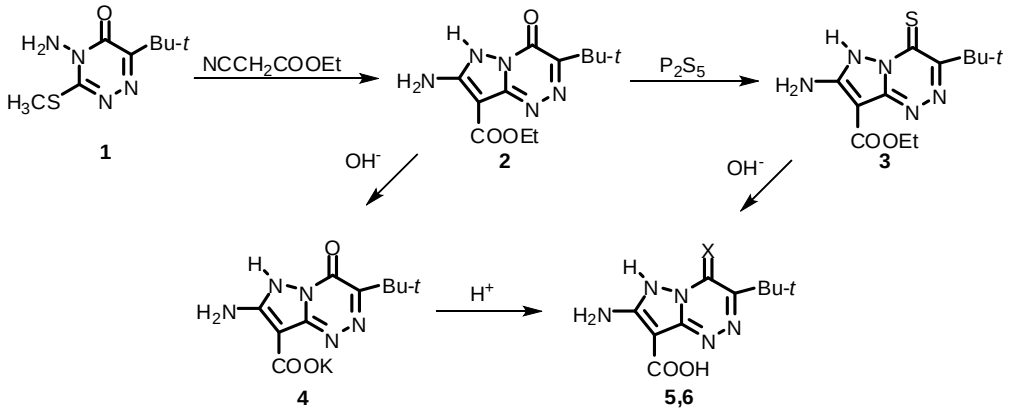
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 7-АМИНО-3-*трет*-БУТИЛ-8-R-1,4-ДИГИДРОПИРАЗОЛО[5,1-c][1,2,4]ТРИАЗИН-4-ОНОВ(ТИОНОВ)

Л. М. Миронович[1], М. В. Костина[2], А. Ю. Подольникова[1]

[1]*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия*
[2]*Сумской государственный университет, Сумы, Украина*
e-mail: myronovych@ua.fm

Кипячением цианоуксусного эфира с 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилтио-1,2,4-триазин-5-оном (**1**) в среде пиридина с хорошим выходом получен 7-амино-3-*трет*-бутил-8-карбэтокси-1,4-дигидропиразоло[5,1-c][1,2,4]триазин-4-он (**2**) [1]. Исследована реакционная способность соединения **2.**

7-амино-3-*трет*-бутил-8-карбэтокси-1,4-дигидропиразоло[5,1-c][1,2,4]триазин-4-тион (**3**) с выходом 87 % получен замещением оксогруппы на тиоксогруппу при кипячении пиразолотриазина **2** в среде пиридина с избытком пентасульфида фосфора. В ИК спектре соединения **3** появляется полоса поглощения при 1230 см$^{-1}$ (C=S), отсутствующая в ИК спектре соединения **2** и исчезает полоса поглощения при 1680 см$^{-1}$, отнесенная к карбонильной группе в положении 1 пиразолотриазина. Масс-спектр подтверждает структуру соединения **3** (295 [M^{+}]).



Кипячение соединения **2** в спиртовой щелочи приводит к калиевой соли **4**, хорошо растворимой в воде. Подкисление соли **4** HCl до pH 5-6 с хорошим выходом (93%) приводит к 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-1,4-дигидропиразоло[5,1-c][1,2,4]триазин-8-карбоновой кислоте (**5**). 7-Амино-3-*трет*-бутил-4-тиоксо-1,4-дигидропиразоло[5,1-c][1,2,4]триазин-8-карбоновая кислота (**6**) с выходом 86 % получена при кипячении соединения **2** в среде 2-пропанола в присутствии щелочи. Выделить калиевую соль соединения **6** в условиях эксперимента не удалось. В спектрах ^{1}H ЯМР соединений **5,6** появляется синглет протона карбоксильной группы при 12,5 – 12,7 м.д., отсутствующий в соединениях **2-4**. Синглет протонов аминогруппы расположен при 6,15-6,28 м.д., а *трет*-бутильной группы находится при 1,3-1,35 м.д. Полученные соединения представляют собой кристаллические вещества, нерастворимые в воде (кроме соединения **4**), плохо растворимы в большинстве органических растворителях.

Литература

[1] Л.М.Миронович, М.В.Костина. Синтез производных 8-R-7-амино-6-*трет*-бутилпиразоло[5,1-c][1,2,4]триазин-4(6H)-онов. *ХГС*. **2011**, *10*, 1555-1559.

ПРЕВРАЩЕНИЯ *гем*-ДИХЛОРАРИЛЦИКЛОПРОПАНОВ В РЕАКЦИИ С $NOCl{\cdot}2SO_3$: СИНТЕЗ 3-АРИЛ-5-ХЛОРИЗОКСАЗОЛОВ

Д.С. Муродов, О.Б. Бондаренко, А.Ю. Гаврилова, Н.В. Зык, Н.С. Зефиров

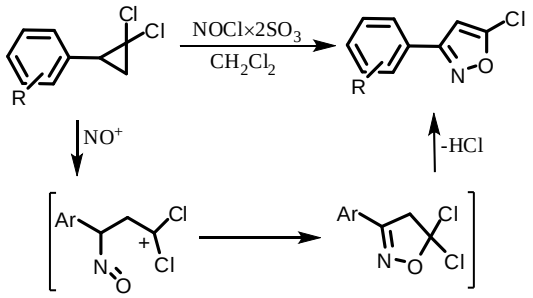
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Российская Федерация 119991Москва, Ленинские горы, 1.
Факс: (095) 939 4652; E-mail: bondarenko@org.chem.msu.ru

гем-Дихлорциклопропаны являются исключительно доступными соединениями благодаря применению методов межфазного катализа, однако, они достаточно мало реакционноспособны и с трудом поддаются функционализации. Поиск реагентов, позволяющих трансформировать циклопропановый фрагмент *гем*-дихлорциклопропанов, представляется перспективным и актуальным.

Ранее мы использовали нитрозилхлорид, активированный триоксидом серы, для получения изоксазолов из *гем*-дихлоралкилциклопропанов [2]. Этот процесс является довольно редким примером функционализации дихлорциклопропанов и заслуживает детального изучения. Отметим, что производные изоксазола находят всё более широкое применение в качестве объектов для фармакологических исследований, являются важными структурными элементами ряда лекарственных препаратов и удобными синтонами [1].

В настоящей работе изучено поведение моноарил-*гем*-дихлорциклопропанов в реакции с комплексом $NOCl{\cdot}2SO_3$, с целью выяснения синтетических возможностей реагента и перспективы использования его для синтеза арилизоксазолов.

Было показано, что нитрозирование *гем*-дихлорарилциклопропанов, содержащих акцепторные заместители в ароматическом кольце, комплексом $NOCl{\cdot}2SO_3$ протекает хемо- и региоселективно и приводит к образованию 3-арил-5-хлоризоксазолов с высокими выходами. Наличие донорных заместителей осложняет реакцию протеканием конкурирующих процессов. Обсуждаются факторы, влияющие на хемо- и региоселективность реакции.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00707-а) и Президиума РАН (программа фундаментальных исследований «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

Литература

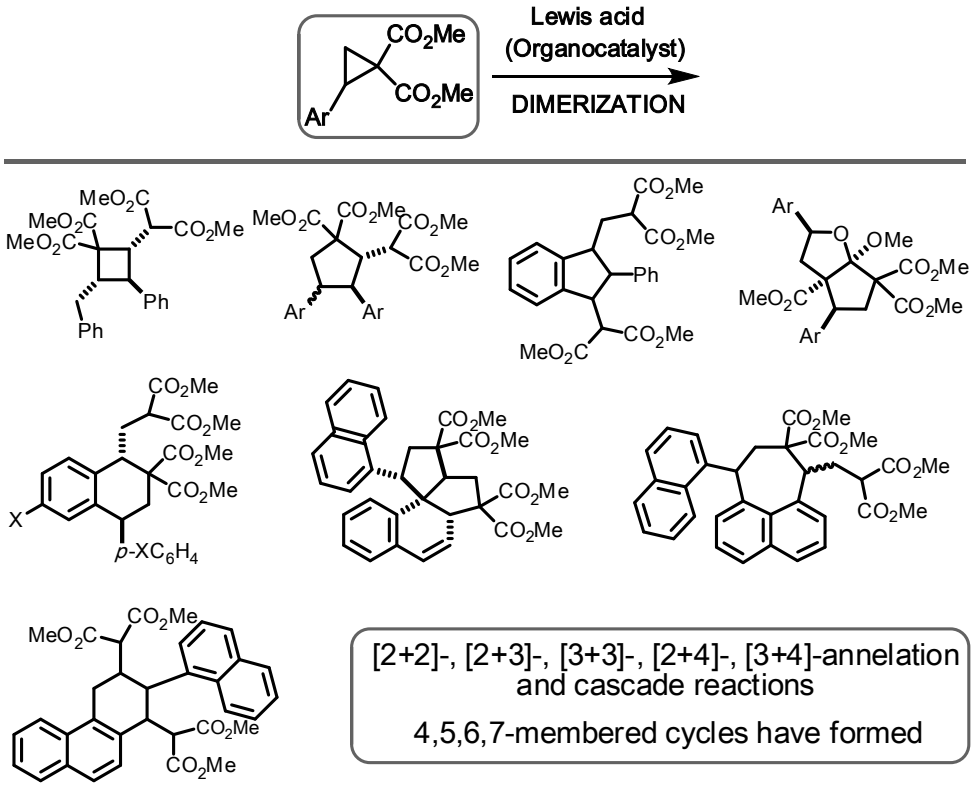
1. Sanders S., Harisdangkul V. *Am. J. Med. Sci.* **2002**, *323*, 190
2. Н. В. Зык, О. Б. Бондаренко, А. Ю. Гаврилова, А. О. Чижов, Н. С. Зефиров, *Известия РАН. Сер. хим.*, **2011**, 321.

НОВЫЕ РЕАКЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

Р. А. Новиков, В. П. Тимофеев, Ю. В. Томилов

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

Впервые обнаружены оригинальные процессы димеризации и олигомеризации донорно-акцепторных циклопропанов (2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов) в присутствии кислот Льюиса или в условиях двойного катализа кислотами Льюиса и органокатализаторами. На сегодняшний день нами получено 8 различных типов димеров, каждый из которых можно получать селективно. Обнаруженные процессы циклодимеризации протекают по типу [2+2]-, [2+3]-, [3+3]-, [2+4]- и [3+4]-аннелирования, а также каскадных циклизаций, в ходе которых происходит образование 4-х, 5-ти, 6-ти и 7-ими членных карбо- и гетероциклов.



Работа выполнена при финансовой поддержке Гос. контракта № 02.740.11.0258, Гранта Президента РФ НШ-8242.2010.3 и Программ фундаментальных исследований ОХНМ РАН (ОХ-1 и ОХ-9).

Литература

[1] Yu. V. Tomilov, R. A. Novikov, O. M. Nefedov, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 9151–9158.
[2] R. A. Novikov, E. V. Shulishov, Yu. V. Tomilov, *Mendeleev Commun.*, **2012**, *2*, (in press).
[3] R. A. Novikov, V. A. Korolev, V. P. Timofeev, Yu. V. Tomilov, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 4996–4999.

МЕТАТЕЗИС АЗОМЕТИНИМИНОВ В РЕАКЦИИ 6-АРИЛ-1,5-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКСАНОВ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И АРИЛИДЕНМАЛОНОНИТРИЛАМИ

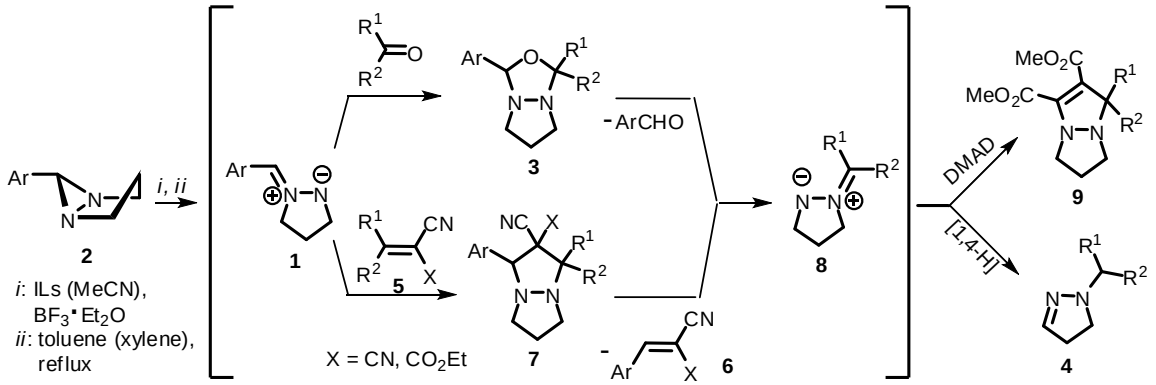
М.И. Плещев, В.Ю. Петухова, В.В. Качала, В.В. Кузнецов, Н.Н. Махова

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: michele.chem@gmail.com

В последние годы в нашей лаборатории проводятся исследования реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения различных диполярофилов к азометиниминам **1**, генерированным путем каталитического раскрытия диазиридиновго цикла в 6-арил-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексанах **2** в ионных жидкостях (ILs) в присутствии $BF_3{\cdot}Et_2O$ [1].

В настоящей работе исследована возможность получения новых конденсированных гетероциклических систем на основе взаимодействия азометиниминов **1** с карбонильными соединениями и арилиденмалононитрилами. Реакция с карбонильными соединениями, проведенная на примере изатинов, вместо ожидаемых бициклических соединений **3** привела к образованию пиразолинов **4**, причем во всех случаях с высокими выходами были выделены ароматические альдегиды, которые использовались для получения исходных соединений **2**. Однако ввести в реакцию различные ароматические и гетероароматические альдегиды не удалось, за исключением 4-нитробензальдегида [2].

Эту проблему удалось решить при введении в реакцию арилиденмалононитрилов **5**. В этом случае в реакцию были введены бензальдегид, 2(3,4)-нитро-, 4-бромбензальдегиды, фурфурол и 5-нитрофурфурол. Наряду с образованием пиразолинов **4** были выделены новые арилиденмалононитрилы **6**. Было предположено, что в обеих реакциях на первой стадии образуются ожидаемые бициклические системы **3** и **7**, которые генерируют азометинимины **8** (метатезис). Азометинимины **8** были уловлены в виде аддуктов **9** 1,3-диполярного циклоприсоединения с DMAD, либо трансформировались в пиразолины **4** вследствие 1,4-H сдвига.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-01091а).

Литература

[1] Н.Н. Махова, А.В. Шевцов, В.Ю. Петухова. Превращения диазиридинов и их коденсированных аналогов под действием электрофильных реагентов. *Успехи химии*, **2011**, *80*, 1087 – 1118.

[2] V.Yu. Petukhova, M.I. Pleshchev, L.L. Fershtat, V.V. Kuznetsov, V.V. Kachala, and N.N. Makhova, *Mendeleev Commun.*, **2012**, *22*, 32 – 34.

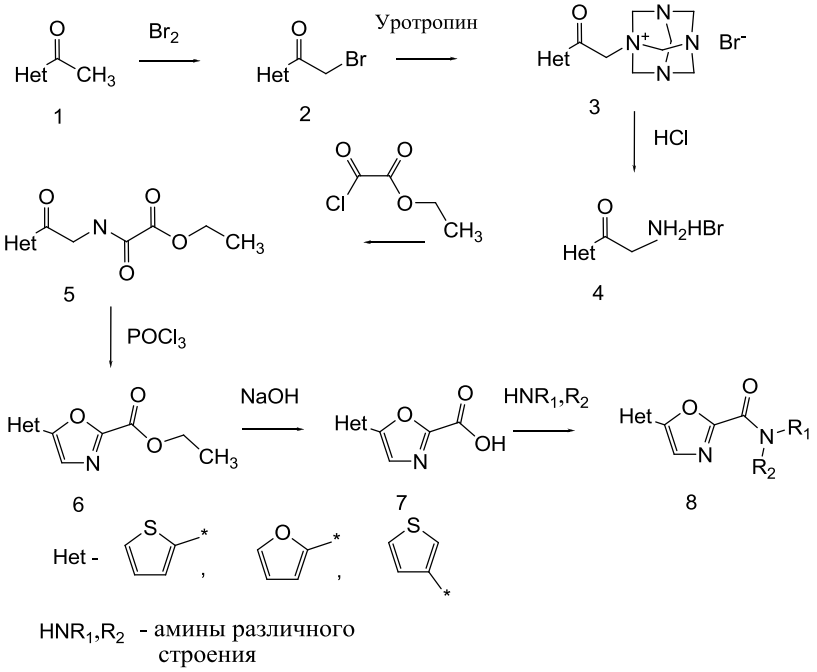
СИНТЕЗ 5-ГЕТЕРИЛ-ОКСАЗОЛ-2-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ АМИДОВ

В.А. Постнов[1], М.К. Корсаков[1], М.В. Дорогов[1]

[1]*ФГБОУ ВПО Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, Ярославль, Россия, e-mail: v.postnov@mail.ru*

В настоящее время в медицинско-химической литературе описаны активные фармацевтические оксазолосодержащие субстанции, проявляющие различные типы физиологической активности. Благодаря ряду свойств производные оксазола представляют интерес для поиска новых биологически активных соединений.

Нами был разработан новый подход к многостадийному синтезу ранее не описанных 5-гетерил-оксазол-2-карбоновых кислот 7 и их амидов 8 путем последовательного проведения ряда химических реакции.



Чистота и строение полученных соединений подтверждено совокупностью методов физико-химического анализа.

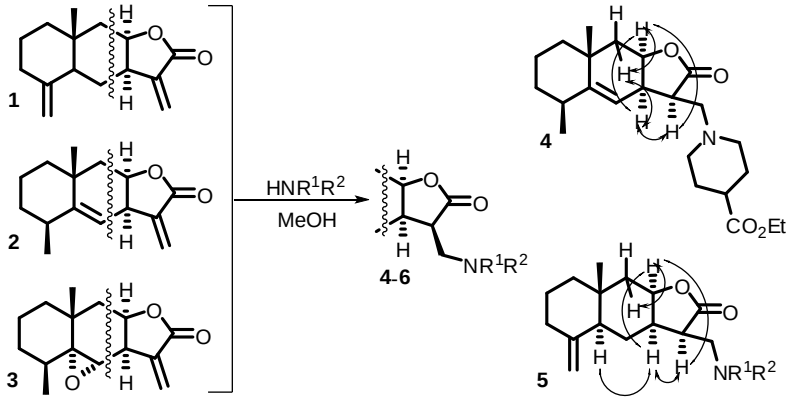
С помощью разработанного подхода были комбинаторно синтезированы библиотеки структурных аналогов 8, соответствующих требованиям медицинской химии к потенциально биологически активным соединениям для биологического скрининга.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ НОВЫХ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ АЛАНТОЛАКТОНОВ

С.А. Пухов, С.Г. Клочков, С.В. Афанасьева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, Россия
e-mail: pukhov.sergey@gmail.com

Природные сесквитерпеновые *α*-метилен-*γ*-лактоны обладают различными видами биологической активности [1] и их использование в качестве скаффолдов представляет один из кратчайших путей создания оптически активных молекул с новыми биологическими свойствами. Нами синтезированы неизвестные ранее гидрированные 3-аминометилнафто[2,3-*b*]фуран-2-оны взаимодействием природных алантолактонов **1-3** (выделенных из корней *Inula helenium)* с фармакофорными аминами. Реакция лактонов с первичными и вторичными аминами протекает по типу реакции Михаэля [2] в метаноле при комнатной температуре, образуя с высокими выходами продукты присоединения по экзоциклической двойной связи лактонного цикла. Во всех случаях в реакционной смеси зафиксирован только один диастереомер. Структура полученных соединений доказана спектральными методами, включая двумерную спектроскопию ЯМР (COSY, NOESY, HSQC). Стереоконфигурация нового асимметрического центра установлена на основании NOE-корреляций и для отдельных соединений подтверждена рентгено-структурными данными (РСА выполнен сотрудником ИНЭОС РАН И.В. Ананьевым).



R^1 - R^2 = $CH_2CH_2CH(CO_2Et)CH_2CH_2$;
R^1 = H, R^2 = 3,4$(MeO)_2C_6H_3$; R^1 - R^2 = $CH_2CH_2C(OH)(C_6H_4Cl\text{-}4)CH_2CH_2$; etc.

Вследствие хиральности исходной молекулы лактона sp^3-гибридизованный атом C(11) также становится хиральным и приобретает *R*-конфигурацию. Пространственное строение аминометилпроизводных **4-6** позволяет сделать заключение о стереохимии аза-реакции Михаэля в ряду природных лактонов: ее стереоспецифичность определяется образованием наименее стерически затрудненного и наиболее термодинамически выгодного изомера.

Литература

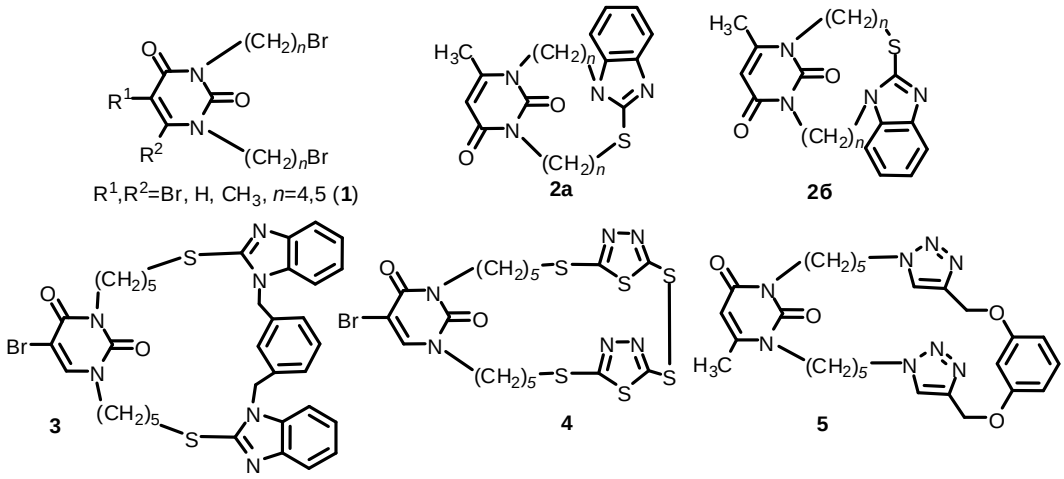
[1] B.M. Fraga. Natural sesquiterpenoids. *Natural Product Reports*. **2006**, *23*, 943-972.
[2] С.М. Адекенов, А.Т. Кулыясов. В кн. *Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов*, под ред. В.Г. Карцева, IBS-Press, Москва, **2003**, т. 2, с. 7.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОФАНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА

В.Э. Семенов, И.В. Галяметдинова, Е.С. Крылова, А.С. Михайлов, А.Е. Николаев, В.С. Резник

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Россия, 420088, г. Казань, ул. Арбузова,8, e-mail: sve@iopc.ru

1,3-Бис(бромалкил)-5(6)-замещенные урацилы (**1**) представляют собой удобную синтетическую платформу для получения гетероциклофанов, содержащих помимо урацилового цикла различные гетероциклические фрагменты [1,2]. Рассматриваются несколько возможностей для синтеза гетероциклофанов на примере производных 1,3,4-тиадиазола, имидазола, 1,2,3-триазола. Взаимодействие соединений (**1**) с 2- меркаптобензимидазолом приводит к изомерным гетероциклофанам (**2а,б**) и 1,3-бис[5-(5-меркаптобензимидазол-2-илтио)алкил]-5(6)-замещенным урацилам, которые далее реакцией с подходящим алкилирующим реагентом переводятся в макроциклы, в частности в соединение (**3**). Гетероциклофан (**4**), содержащий два 2,5-дитиа-1,3,4-тиадиазольных фрагмента, синтезирован окислением соответствующего ациклического соединения. Методом click-химии в состав алкильных цепочек при урациловом цикле вводятся 1,2,3-триазол-4-замещенные фрагменты - гетероциклофан (**5**).



Обсуждаются детали синтеза и некоторые физико-химические и биологические свойства, в частности взаимное расположение структурных фрагментов и антимикробная активность полученных макроциклических и ациклических соединений.

Работа поддержана грантами РФФИ №10-03-00365 и МК-5936.2012.3.

Литература

[1] Е.С. Крылова, В.Э. Семенов, И.В. Галяметдинова, В.Д. Акамсин, Д.Р. Шарафутдинова, В.С. Резник. *ЖОХ,* **2011**, 741-747.

[2] V.E. Semenov, E.S. Krylova, I.V. Galyametdinova, A.V. Chernova, S.V. Kharlamov, S.K. Latypov, V.S. Reznik. *Tetrahedron*, **2011**, *38*, 7370-7378.

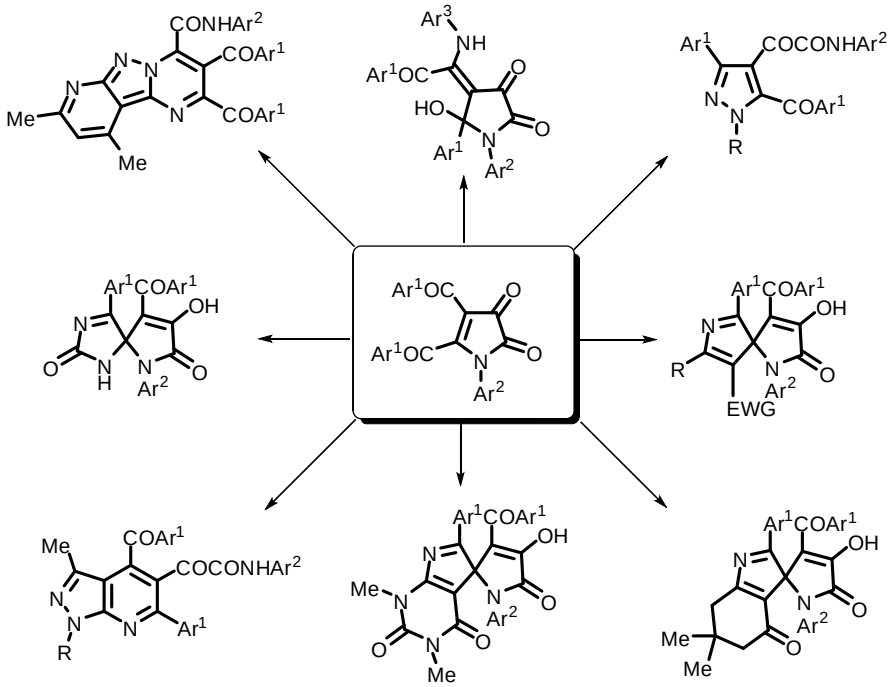
НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4,5-ДИАРОИЛ-1*H*-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ

П.С. Силайчев[1,2], А.Н. Масливец[1,2]

[1]*ГОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия;*
[2]*Естественнонаучный институт ГОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия*
e-mail: koh2@psu.ru

В продолжение изучения нуклеофильных превращений моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов (см. например [1-5]) исследованы рециклизации и спиро-гетероциклизации 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием NH-нуклеофильных, 1,2-NH,NH-, 1,3-CH,NH- и 1,3-NH,NH-бинуклеофильных реагентов.

В докладе представлены результаты этих исследований.



Структуры ключевых продуктов подтверждены данными РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Литература

[1] Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, **2009**, *45*, 130.
[2] Силайчев П.С., Дмитриев М.В., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, **2010**, *46*, 1173.
[3] Дмитриев М.В., Силайчев П.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, **2011**, *47*, 1147.
[4] Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, **2011**, *47*, 1682.
[5] Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, **2012**, *48*, 114.

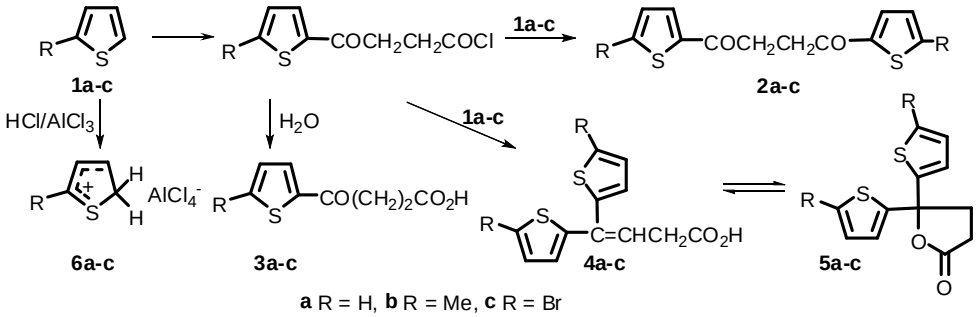
ОСОБЕННОСТИ АЦИЛИРОВАНИЯ ТИОФЕНОВ СУКЦИНИЛХЛОРИДОМ.

В. И. Смирнов[1], А. В. Афанасьев[1], И. С. Простакишин[1], Л. И. Беленький[2]

[1] *Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия*
[2] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: libel@ioc.ac.ru

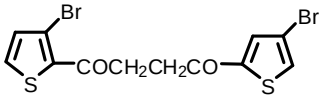
Описано ацилирование тиофенов **1a-c** хлорангидридом янтарной кислоты, приводящее к дикетонам **2a-c** с выходами до 30-60% неочищенного продукта [1-3]. Эти реакции изучены нами в различных условиях: варьировались катализаторы ($AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$) и их количество, продолжительность реакции, температура.

Основными продуктами при использовании $SnCl_4$ и $TiCl_4$ являются кетокислоты **3a-c**. В присутствии $AlCl_3$ образуются также ранее неизвестные таутомерные продукты **4a-c** и **5a-c**, причем в ряде случаев кислота типа **4** была основным продуктом, а ожидаемый дикетон **2a-c** не образовывался. Таким образом, имеет место конкуренция между ацилированием и гидроксиалкилированием с последующей дегидратацией.



Предложено объяснение зависимости выхода продукта **2** от природы заместителя в тиофеновом ядре. Снижение выхода дикетонов в ряду **2a** > **2c** > **2b**, по-видимому, связано с более легким образованием в случае последнего соединений типа **4** и **5**, а также σ-комплекса **6b** и, следовательно, дезактивацией до 50% исходного 2-метилтиофена.

Изучено также поведение 3-бромтиофена в подобных реакциях. Ввиду наличия двух различных свободных α-положений в исходном тиофене при этом наблюдается образование большего числа изомерных продуктов типов **2, 4, 5.** При этом основным дикетоном оказывается не соответствующий правилам ориентации 3,3'-дибром-2,2'-[ди(2-теноил)этан], а его несимметричный 3,4'-изомер **7**, что обусловлено, по-видимому, стерическими эффектами.



7

Литература

[1] A. Merz, F. Ellinger, *Synthesis*, **1991**, 462
[2] P. E. Just, K. I. Chahe-Ching, P. C. Lacaze, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 3467.
[3] S. E. Ellinger, *Neue Synthesestrategie zu α- und α,ω-substituierten Oligo- und Polythiophenen und deren Selbstorganisation*, Diss., Ulm, **2006**.

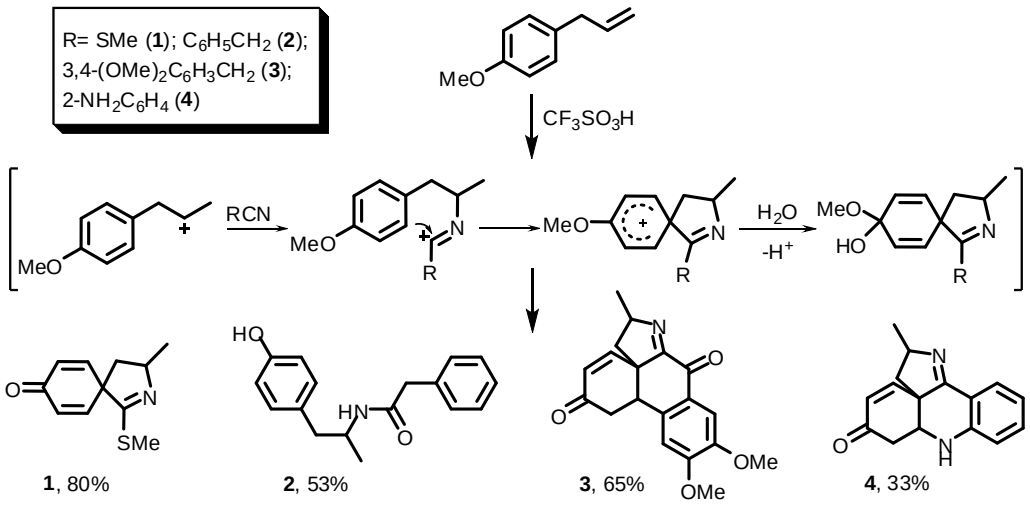
ЭСТРАГОЛ В СИНТЕЗЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО РЕАКЦИИ РИТТЕРА

А.А. Смоляк, Ю.В. Шкляев, А.А. Горбунов

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия
e-mail: smolyak.andrew@gmail.com

Ранее было показано, что взаимодействие 2-метил-1-(*n*-метоксифенил)пропан-1-ола, либо α–циклогексил-*n*-метокси-бензилового спирта с нитрилами в концентрированной серной кислоте приводит к 1-*R*-3,3-диалкил-2-азаспиро[4.5]дека-1,6,9-триен-8-онам [1]. Исходя из этого, можно было с большой долей уверенности предположить для эстрагола (4-метоксиаллилбензола) в реакции с нитрилами образование спиросоединений.

При использовании в качестве катализатора двух эквивалентов трифторметансульфокислоты, реакция эстрагола с нитрилами по реакции Риттера протекает через образование ипсо-σ-комплекса. В результате, при использовании метилтиоцианата образуется соединение **1**. Для бензилцианида получен продукт диенон-фенольной перегруппировки **2**. Взаимодействие с 3,4-диметоксифенилацетонитрилом позволило получить неописанный ранее [2] неоспиран - 10,11-диметокси-6-метил-1,5,6,12b-тетрагидродибензо[*d,f*]индол-2,8-дион **3**. Реакция эстрагола с нитрилом антраниловой кислоты приводит к образованию новой гетероциклической системы – 2-метил-2,3,7a,8-тетрагидропирроло[3,2-*l*]акридин-6(7*H*)-она **4**.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00138а)

Литература

[1] Аушева О.Г., Глушков В.А., Шуров С.Н, Шкляев Ю.В. Спироциклогексадиеноны. Сообщение 4. Синтез и диенон-фенольная перегруппировка 1-R-3,3-диалкил-2-азаспиро[4.5]дека-1,6,9-триен-8-онов. *Изв. Акад. Наук.* **2001**, 1571-1579.

[2] Шкляев Ю.В., Ельцов М.А., Рожкова Ю.С., Харитонова А.В., Майорова О.А. Неоспироеноны. Синтез1,6,6-триметил-10,11-диметокси-5,6,8,12b-тетрагидробензо[*d,f*]индол-4(3H)-она и 6,6-диметил-10,11-диметокси-1,5,612b-тетрагидродибензо[*d,f*]индол-2(8H)-она. *Изв. Акад. Наук*. **2010**, 1222-1227.

СИНТЕЗ ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛГЛИКОЗИДОВ

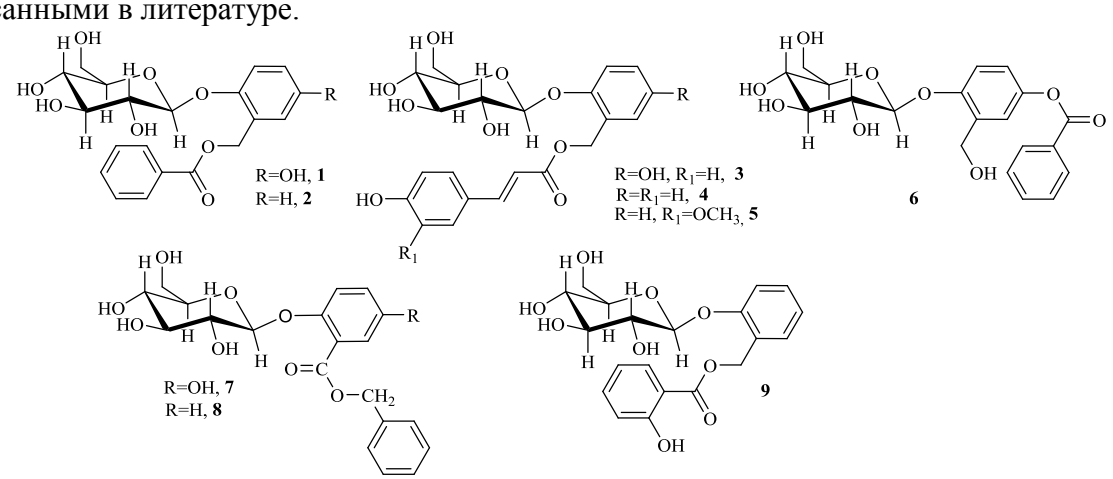
Е.В. Степанова, М.Л. Белянин

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

Фенолгликозиды производные 2-ацилокси салицилового спирта широко распространены в растениях семейства *Salicaceae* (Ивовые) [1]. Большинство фенолгликозидов содержат в своем составе остаток салицина (2-(β-D-глюкопиранозилокси)-бензилового спирта). Эти соединения обладают широким спектром биологической активности [2]. Фенолгликозиды являются одними из наиболее распространенных вторичных метаболитов в тканях растений, и играют важную роль в защите их от животных и насекомых [3].

Нами были синтезированы как природные, так и не описанные в литературных источниках фенолгликозиды: салирепозид **1**, *дезокси*-салирепозид **2**, популозиды А **3**, В **4** и С **5**, *изо*-салирепозид **6**, трихокарпин **7**, *дезокси*-трихокарпин **8**, салицилоил-салицин **9**.

Все синтезированные природные фенолгликозиды совпадают по физико-химическим свойствам с таковыми, выделенными из природных источников и описанными в литературе.



Также был проведен анализ экстракта коры растения *Populus tremula* (Осина обыкновенная) на содержание данных гликозидов методами ГХ-МС и ВЭЖХ. Было установлено, что в экстракте коры *P. tremula* содержатся все природные фенолгликозиды, в то время как синтезированные соединения **2**, **6**, **8**, не описанные в литературе, отсутствуют.

Литература

[1] Babst B.A., Harding S.A., Tsai C.J. Biosynthesis of Phenolic Glycosides from Phenylpropanoid and Benzenoid Precursors in Populus. *J. Chem. Ecol.* **2010**, *36*, 286.
[2] Zhang X.F., Thuong P. T., Min B.S. Phenolic Glycosides with Antioxidant Activity from the Stem Bark of Populus davidiana. *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 1370.
[3] Boeckler G.A., Gershenzon J., Unsicker S. B. Phenolic glycosides of the Salicaceae and their role as anti-herbivore defenses. *Phytochemistry* **2011**, *72*, 1497

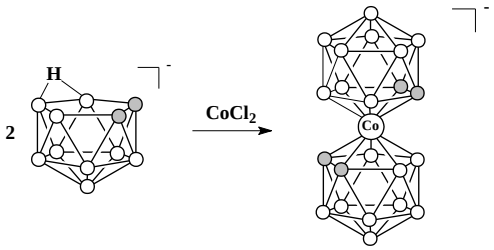
СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ КРАУН-ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 7,8-ДИКАРБА-*НИДО*-УНДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

М.Ю. Стогний[1], Г.С. Казаков[2], И.Б. Сиваев[1], В.И. Брегадзе[1]

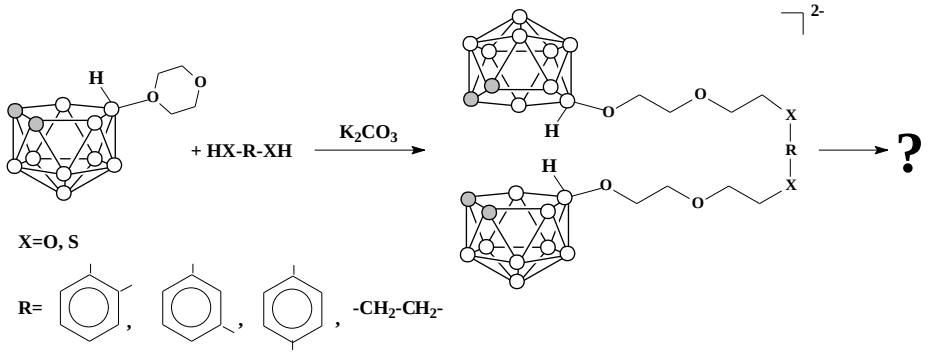
[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия*
[2]*Московская государственная академия тонкой химической технологи им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
e-mail: stogniymarina@rambler.ru

Краун-эфиры, благодаря своей способности образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов, широко используются в различных областях химии и промышленности. В связи с этим, является актуальным поиск новых путей синтеза краун-эфиров. В данной работе исследуется возможность получения прекурсоров краун-эфиров на основе диоксониевого производного 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона (*нидо*-карборана).

Известно, что *нидо*-карборан и его производные вступают в реакцию с солями кобальта, давая соответствующие соединения бис(дикарболлид) кобальта [1].



В то же время 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатный анион способен образовывать диоксониевое производное *нидо*-карборана, которое под действием различных нуклеофилов легко вступает в реакции раскрытия диоксанового кольца [2]. Нами было проведено раскрытие диоксониевого производного 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона соединениями, содержащими два нуклеофильных центра:



Таким образом, был получен ряд прекурсоров для получения краун и тиакраун-эфиров на основе 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00698)

Литература

[1] M.F. Hawthorne, D.C. Young, T.D. Andrews, D.V. Howe, R.L. Pilling, A.D. Pitts, M. Reintjes, L.F. Warren, P.A. Wegner. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 869.

[2] M.Yu. Stogniy, E. N. Abramova, I.A. Lobanova, I.B. Sivaev, V.I., Bragin, P.V. Petrovskii, V.N. Tsupreva, O.V. Sorokina and V.I. Bregadze, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2007**, *72*, 1676.

СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ, СОЧЕТАЮЩИХ АДАМАНТАНОВЫЙ И МОНОТЕРПЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ

Е.В. Суслов[1], Г.В. Теплов[1,2], К.П. Волчо[1], Д.В. Корчагина[1], А.А. Нефедов[1,2], Н.Ф. Салахутдинов[1]

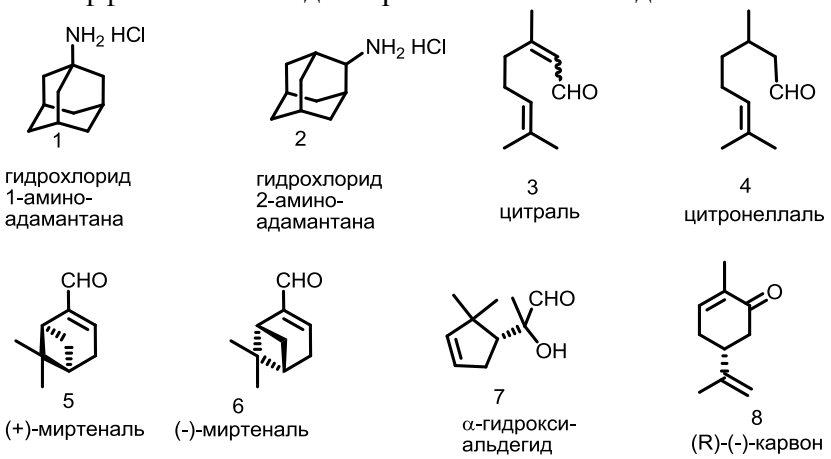
[1]*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*
e-mail: redfox@nioch.nsc.ru

Фармакофорными фрагментами, представляющими большой интерес для исследования, являются различные монотерпеноиды, у которых выявлен широкий спектр биологического действия.

Известно, что введение адамантильного фрагмента в молекулу уже известных лекарственных препаратов может значительно улучшить их терапевтический эффект, что связано с изменением пространственного строения, гидрофобности и липофильности соединений.

Целью настоящей работы стал направленный синтез новых азотсодержащих соединений, сочетающих адамантановый и монотерпеновый остовы, для последующего испытания на наличие биологической активности.

Нами начато изучение взаимодействия 1- (**1**) и 2-аминоадамантанов (**2**) с карбонильными соединениями монотерпенового ряда. На основе цитраля (**3**), цитронеллаля (**4**), (+)- (**5**) и (-)-миртеналя (**6**), α-гидроксиальдегида (**7**), (*R*)-(-)-карвона (**8**) и кето-альдегидов, полученных озонолизом некоторых доступных монотерпенов, синтезировано двадцать новых азотсодержащих соединений. В ряде случаев нам удалось выделить основания Шиффа в чистом виде с приемлемыми выходами.



Предварительные результаты, полученные в НИИ фармакологии им В.В. Закусова РАМН, показывают, что соединения синтезированные из 2-аминоадманатана, цитраля и (-)-миртеналя, обладают высокой анксиолитической активностью

Работа осуществлена при финансовой поддержке Правительства Новосибирской области.

РАЗРАБОТКА СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ДИГИДРО(АЗОЛО)ПИРИМИДИНОВ

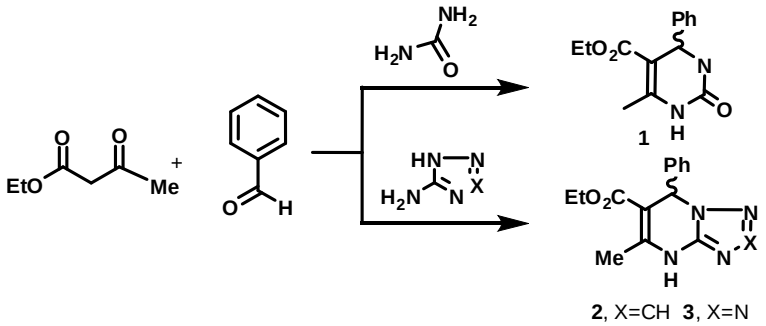
Ю.А. Титова[1] А.Ю. Вигоров[1], О.А. Алисиенок[2], А.С. Лавицкая[2], А.Н. Мурашкевич[2], О.В. Федорова[1] , Г.Л. Русинов[1], В.П. Краснов[1], В.Н. Чарушин[1]

[1] *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

[2]*Белорусский технологический университет, Минск, Белоруссия*

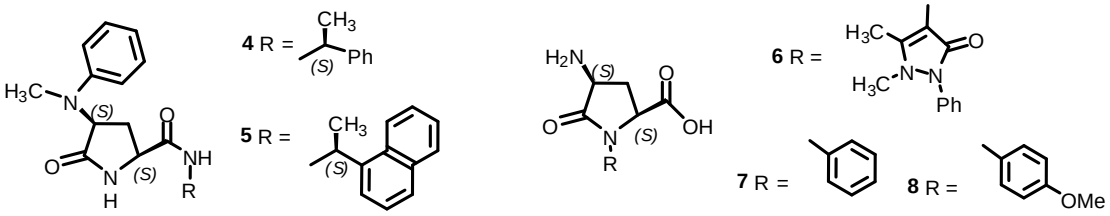
E-mail: titova@ios.uran.ru

Впервые показано, что наноразмерные оксиды металлов являются новым инструментом для увеличения стереоселективности реакции Биджинелли.



В качестве хиральных индукторов были исследованы коммерчески доступные хинин, *D*-цинхонидин, *L*-цинхонин, *L*-пролин и *L*-винная кислота, а катализаторами служили наноразмерные CuO, Al_2O_3, ZnO, NiO, MgO, SiO_2-TiO_2. Данные хиральные индукторы и катализаторы сами по себе не влияют на стереоселективность реакции Биджинелли. Однако *совместное* использование гетерогенного катализатора и хирального индуктора позволило изменить в некоторых экспериментах соотношение между стереоизомерами более чем на 20%. Лучшие результаты получены с использованием *L*-пролина как для соединения **1**, так и для соединений **2, 3**.

Поэтому далее были исследованы новые, более сложные каталитические системы «нанооксид металла – производные 5-оксопролина».



Показано, что в присутствие нанооксидов металлов эффективность хиральных индукторов **4-8** увеличивается более чем в 2,5 раза (до *ee* 73-88% (*R*)). Лучшие результаты получены при использовании двойных нанооксидов TiO_2 – SiO_2. Обнаружен интересный факт зависимости энантиомерных избытков в реакции Биджинелли (для соединения **1**) от соотношения Ti и Si в двойных нанооксидах, что однозначно указывает на участие поверхности нанооксида в стереоселективном синтезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №10-03-90026-Бел_а) и БРФФИ (грант №Х10Р-027-Рос.)

НОВАЯ ДОМИНО-РЕАКЦИЯ *N*-ЦИАНОМЕТИЛЬНЫХ ИЗОХИНОЛИНИЕВЫХ И ТИАЗОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ С САЛИЦИЛОВЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ

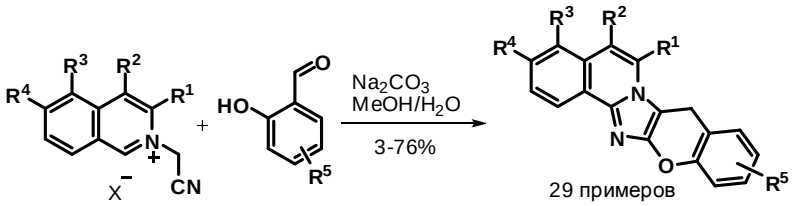
А.А. Феста[1], Е.А. Соколова[1], Le Tuan Anh[2], Л.Г. Воскресенский[1], А.В. Варламов[1]

[1]Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
[2]Vietnam National University, Hanoi
e-mail: faern@list.ru

Актуальной задачей современной органической химии является создание и изучение новых домино-процессов. Домино-реакции позволяют получать сложнодоступные органические соединения в минимальное число стадий и с максимальной экономической эффективностью.

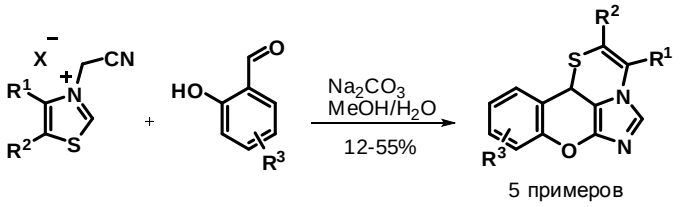
Основная часть доклада посвящена новому методу получения 8*H*-хромено[2’,3’:4,5]имидазо[2,1-*a*]изохинолинов на основе новой домино-реакции *N*-цианометилизохинолиниевых солей с *о*-гидроксибензальдегидами [1].

N-Цианометилизохинолиниевые соли могут быть получены с хорошими выходами алкилированием соответствующих изохинолинов хлор- или иодоацетонитрилом. Под действием основания, полученные четвертичные соли реагируют с различными *о*-гидроксибензальдегидами с образованием трех новых связей.



Использование других оснований или растворителей приводит к снижению степени конверсии исходных соединений или к осмолению реакционной смеси. Добавление воды в реакционную смесь также является необходимым. Также было показано, что взаимодействие альдегидов, имеющих электроноакцепторные заместители, протекает с большими выходами.

Данная методология была также применена к *N*-цианометилтиазолиниевым солям. В данном случае домино-реакция протекает с раскрытием тиазольного цикла и его последующим закрытием с образованием тиазинового фрагмента.



Все полученные соединения охарактеризованы данными ЯМР спектроскопии на ядрах ^{1}H и ^{13}C, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии. Структуры ключевых соединений подтверждены данными рентгено-структурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-93000-Viet_a)

Литература

[1] L.G. Voskressensky, L.N. Kulikova, A.V. Listratova, R.S. Borisov, M.A. Kukaniev, A.V. Varlamov. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 2269-2270.

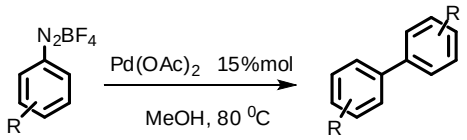
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРИЛДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ В ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЯХ ТИПА ГОМБЕРГА-БАХМАНА-ХЕЯ

А.Г. Фефелова, М.Е. Трусова, П.С. Постников, В.Д. Филимонов

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, Томск, Россия
e-mail: FeAnastasia@tpu.ru

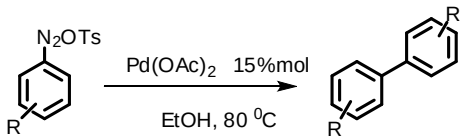
Синтез симметричных бифенилов – это важная составляющая органического синтеза, так как бифенилы входят в состав большого количества природных соединений, фармацевтических препаратов, полимеров и оптически активных лигандов [1].

В статье было предложено использовать соли диазония, а именно тетрафторбораты для получения симметричных бифенилов под действием ацетата палладия в количестве 15 мольных процентов при нагревании [1].



Изученный в 2008 г. научным коллективом новый тип солей диазония - арилдиазоний тозилаты, показал ряд преимуществ, в том числе высокую химическую активность перед широко известными тетрафторборатными солями диазония [2]. В связи с этим целью данной работы является исследование реакционной способности арилдиазоний тозилатов в палладий катализируемых реакциях.

Арилдиазоний тозилаты являются стабильными соединениями и обладают высокой растворимостью во многих органических растворителях, в том числе и в воде [2].



В ходе исследований арилдиазоний тозилаты показали высокую реакционную активность в указанной реакции, время реакции сократилось до 15 минут. Аналитические выходы целевых продуктов в реакции с арилдиазоний тозилатами соизмеримы с аналитическими выходами в случае использования тетрафторборатов.

Литература

[1] Monique K. Robinson, Vasilina S. Kochurina. Palladium-catalyzed homocoupling of arenediazonium salts: an operationally simple synthesis of symmetrical biaryls. Tetrahedron Letters **2007**, 48, 7687-7690

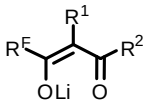
[2] Filimonov V. D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H. and Ki-Whan Chi. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability // Org.Lett. – 2008. – 10. – 18. – 3961-3964

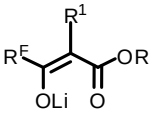
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЕНОЛЯТОВ И АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

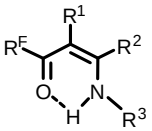
В.И. Филякова, Н.С. Болтачева, Д.Л. Чижов, Д.С. Ячевский, П.А. Слепухин, И.Г. Овчинникова, О.В. Федорова, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин

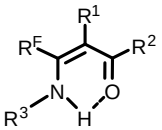
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: vif@ios.uran.ru

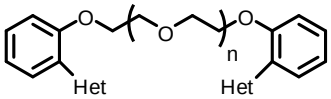
Рассмотрено использование литиевых енолятов фторалкилсодержащих 1,3-дикетонов **1**, 3-кетоэфиров **2**, региоизомерных енаминокетонов **3**, **4** как ключевых соединений в синтезе производных фурана, пиррола, пиразола, изоксазола, пирана, пиридина, пиримидина, хинолина, 1,5-диазепина, фенантридина, кумарина, 1,8-нафтиридина, пиразоло- и триазолопиримидина**,** триазолопиридазина, триазолоциннолина, имидазопиримидина, имидазохиназолина, фуропиразина, а также гетероциклов с полиэфирными фрагментами **5** - **10**.


1

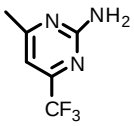

2

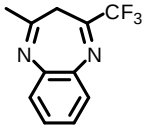

3

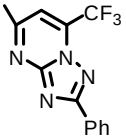

4

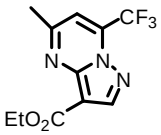


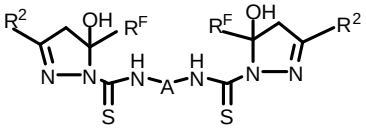
Het =


5

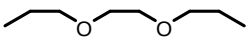

6

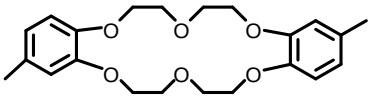

7


8



A =


9


10

$R^F = CF_3$, ..., C_4F_9, HCF_2, $H(CF_2)_2$; $R^1 = H$; $R^2 = Me$, *t*-Bu, Ar;
$R^1 + R^2 = -(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$; $R^3 = H$, Ph, 1-нафтил; $R = OCH_3$, OC_2H_5; n= 1,2

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Государственная поддержка ведущих научных школ» (Грант № НШ-65261.2010.3).

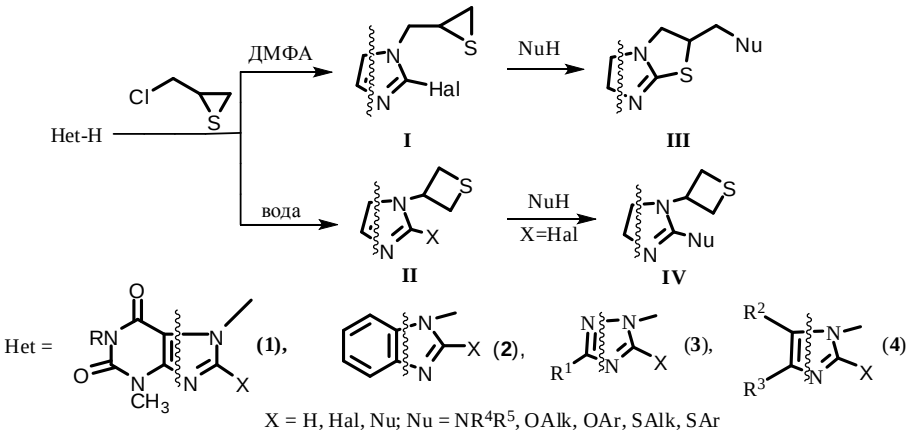
СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ *N*H-ГЕТЕРОЦИКЛОВ С 2-ХЛОРМЕТИЛТИИРАНОМ

Ф.А. Халиуллин, Е.Э. Клен, Ю.В. Шабалина, Г.Ф. Магадеева

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации, Уфа, Россия,
e-mail: khaliullin_ufa@yahoo.com

Одним из перспективных направлений поиска новых биологически активных веществ является исследование реакций NH-гетероциклов с новыми реагентами, приводящими к образованию неизвестных рядов соединений.

На кафедре фармацевтической химии БГМУ проводятся систематические исследования реакций NH-гетероциклов с 2-хлорметилтииираном. Установлены некоторые закономерности, определяющие направление реакций и структуру конечных продуктов [1, 2]. Реакции ксантинов, бензимидазолов, 1,2,4-триазолов и имидазолов с 2-хлорметилтииираном приводят к образованию двух типов продуктов, структура которых зависит от природы применяемого растворителя и соотношения реагентов. В апротонных растворителях – ДМФА или ацетоне - образуются *N*-(тииран-2-илметил)азолы **I**, а в водной среде протекает тииран-тиетановая перегруппировка, и образуются *N*-(тиетан-3-ил)азолы **II**.



Исследована реакционная способность *N*-(тииран-2-илметил)азолов **I** и *N*-(тиетан-3-ил)азолов **II**, содержащих легко уходящие группы, в реакциях нуклеофильного замещения. Установлено, что тииранилметилазолы **I** реагируют с аминами, тиолятами и фенолятами с образованием дигидротиазолоазолов **III**, а тиетанилазолы **II** реагирует с алкоголятами, фенолятами, тиолятами щелочных металлов, аминами и гидразингидратом с образованием соответствующих производных **IV**.

Результаты фармакологических испытаний синтезированных соединений показали перспективность поиска среди них потенциальных антиагрегантов, бронхолитиков и антидепрессантов.

Литература

[1]. Ф.А. Халиуллин, В.А. Катаев, Ю.В. Строкин. Алкилирование производных ксантина и бензимидазола эпитиохлогидрином. *Химия гетероцикл. соедин.* **1991**, 516–518.

[2]. Ф.А. Халиуллин, Е.Э. Клен. Тиетановый цикл – новая защитная группа. *Журн. орган. химии.* **2009**, 138–141.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ [3+3]-ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦИКЛИЧЕСКИХ ЕНАМИНОКЕТОНОВ К 4,5-БИС(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)-1*H*-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНАМ

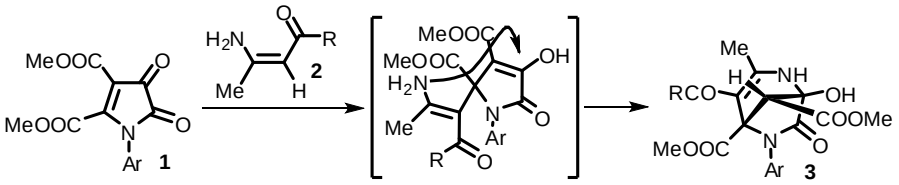
М.А. Чудинова[1], П.С. Силайчев[1,2], А.Н.Масливец[1,2]

[1]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;*
[2]*Естественнонаучный институт ГОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия*
e-mail: koh2@psu.ru

Ранее описано взаимодействие 4,5-бис(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 3-ариламино-5,5-диметил-2-циклогекс-2-ен-1-онами, приводящее к образованию метил 1,1'-диарил-4'-гидрокси-6,6-диметил-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилатов [1,2].

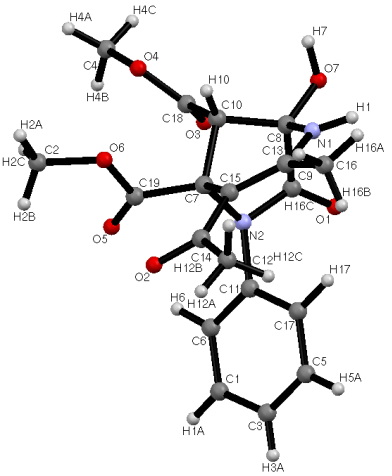
Реакции этих 1*H*-пиррол-2,3-дионов с ациклическими енаминокетонами в литературе не описаны.

При взаимодействии 1-арил-4,5-бис(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов (**1**) с 4-аминопент-3-ен-2-оном (**2**) и 3-амино-1-фенилбут-2-ен-1-оном (**2**) в соотношении 1:1 с хорошими выходами получены диметил (4-ацетил- и 4-бензоил)-6-арил-1-гидрокси-3-метил-7-оксо-2,6-диазабицикло[3.2.1]окт-3-ен-5,8-дикарбоксилаты (**3**).



Ar = Ph, C_6H_4Me-4, C_6H_4OMe-4, C_6H_4Cl-4, C_6H_4Br-4; R = Me, Ph.

Структура соединений **3** подтверждена РСА.



Образование продуктов реакции происходит, по-видимому, вследствие последовательного нуклеофильного присоединения группы β-CH и аминогруппы енаминофрагмента ациклических енаминокетонов **2** соответственно к атомам углерода в положениях *5* и *3* 1*H*-пиррол-2,3-дионов **1**.

Описанная реакция представляет собой первый пример нуклеофильного [3+3]-присоединения ациклических енаминов к моноциклическим 1*H*-пиррол-2,3-дионам, а также удобного метода синтеза малодоступной мостиковой гетероциклической системы 2,6-диазабицикло[3.2.1]октана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Литература

[1]. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, **2011**, *47*, 1570.
[2]. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. *ЖОрХ*, **2011**, *47*, 1682.

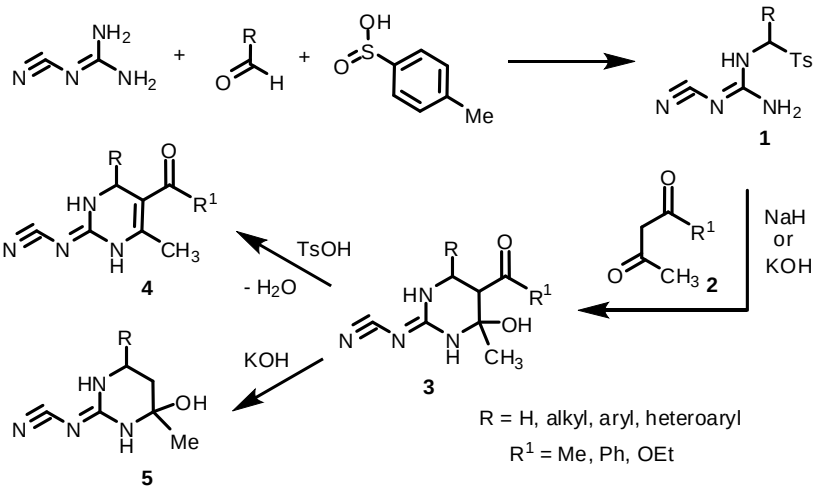
GUANIDINOALKYLATION IN THE SYNTHESIS OF 5-ACYL-4-HYDROXYHEXAHYDROPYRIMIDIN-2-IMINES AND 5-ACYL-1,2,3,4-TETRAHYDROPYRIMIDIN-2-IMINES

P. A. Solovyev, A. A. Fesenko, A. D. Shutalev

Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia
e-mail: paulnighti@gmail.com

The abundance of pyrimidin-2-imine natural alkaloids (e.g. tetrodotoxin, ptilocaulin, saxitoxin, batzelladine, crambescin B and so on) which exhibit a broad range of biological properties has stimulated the development of various methods for their synthesis as well as synthesis of their analogs. However, these methods suffer from their low versatility. Really, they allow to synthesize only specific compounds rather than series of related compounds for biological screening. Thus, the need for the development of new and general methods for heterocyclic guanidines synthesis, particularly hydrogenated pyrimidin-2-imines is of considerable importance. Here, we report a new convenient method for the synthesis of 5-acyl-substituted hydrogenated 2-cyaniminopyrimidines.

The synthesis started with preparation of α-tosyl substituted *N*-cyanoguanidines **1** by reaction of *N*-cyanoguanidine with aldehydes and *p*-toluesulfinic acid in water. We have found that guanidines **1** readily reacted with various β-oxoesters and 1,3-dicarbonyl compounds **2** in the presence of bases to give the corresponding α-substituted products which spontaneously undergo heterocyclization into 5-acyl-4-hydroxyhexahydropyrimidin-2-imines **3** in good yields.



Elimination of water from the pyrimidines **3** in the presence of TsOH led to formation of 5-acyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-2-imines **4** in high yields. These compounds were also obtained directly from **1** without isolation of the intermediate 4-hydroxypyrimidines **3** in good overall yields. Treatment of 5-acetyl substituted hydroxypyrimidines **3** (R^1 = Me) with aqueous KOH gave 5-unsubstituted hexahydropyrimidines **5**.

СЕКЦИЯ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

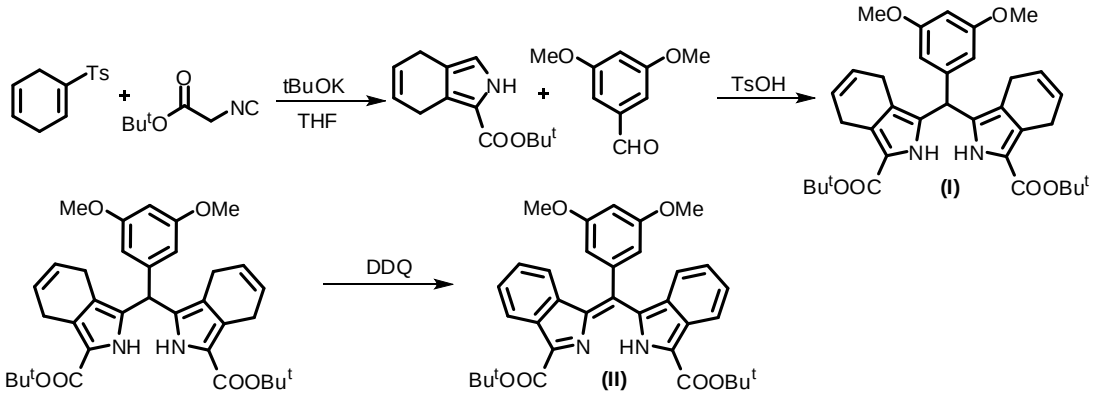
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЛЮОРОГЕННЫХ ДИБЕНЗОДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Д.С. Андрианов, А.М. Скабеев, А.В. Чепраков

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
e-mail: andrianovchem@mail.ru

Соединения группы π-расширенных дипиррометенов (дипирринов) нашли широкое применение в области медицины в качестве биосенсоров благодаря наличию уникальных оптических свойств в видимом и ближним ИК диапазонах. Однако подходы к синтезу подобных соединений до недавнего времени были недостаточно развиты.

Нами предложен удобный путь синтеза дипиррометенов (**II**), через промежуточное образование 4,7-дигидроизоиндола реакцией Бартона-Зарда [1].



Важно, что в рамках данного подхода получаемые дипиррометены (**II**) являются 1,9-дикарбоксизамещенными, что делает возможным варьирование заместителей по этим положениям, например, за счет использования различных амидов. Это, в свою очередь, позволяет в широких пределах менять оптические свойства полученных дипирринов. Нами также показано, что соединение (**I**) по химическим свойствам подобно карбоксизамещенным пирролам. Так, в среде трифторуксусной кислоты удается провести декарбоксилирование. Последующее взаимодействие с триметоксиметаном позволяет получать 1,9-дикарбонилпроизводные дипиррины, обладающие уникальной синтетической ценностью.

Нами также получен и изучено строение гомолептического комплекса состава $\mathbf{ML_2}$ дипиррина (**II**) с ионом Zn^{2+}. Показано, что комплекс имеет геометрию искаженного тетраэдра. Отметим, что представленные ранее в литературе комплексы дипирринов с ионом цинка всегда имеют идеально тетраэдрическую геометрию.

Проведены спектрофотометрические исследования как лиганда (**II**), так и его комплекса с ионом цинка. Показано, что гомолептический комплекс $\mathbf{ML_2}$ в растворе находится в равновесии с гетеролептической формой состава **MLX** (**X** – молекула растворителя или противоион).

Литература

[1] M.A. Filatov, A.Y. Lebedev, S.N. Mukhin, S.A. Vinogradov A.V. Cheprakov. π-Extended dipirrins capable of highly fluorogenic complexation with metal ions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9552-9554.

ОЦЕНКА ЛИПОФИЛЬНОСТИ С-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАЗОЛОВ С ПОМОЩЬЮ ИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

К.А. Андрончик[1], В.А. Назаров[1], В.В. Егоров[2], С.В. Войтехович[1], Ю.В. Григорьев[1]

[1]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
e-mail: kandronchyk@gmail.com

Липофильность субстанции – одна из важнейших характеристик, принимаемых во внимание при разработке нового лекарственного препарата, в известной мере определяющая его биодоступность. Существует множество критериев для оценки липофильности соединения, наиболее распространенным из которых является величина константы распределения молекулярной формы вещества между водой и н-октанолом. Однако экспериментальное определение констант распределения довольно трудоемко и не всегда точно (в случае высокогидрофобных веществ). Поэтому получили распространение расчетные алгоритмы априорной оценки величин констант распределения. Следует отметить, что для веществ, существующих при биологических значениях pH преимущественно в ионной форме, предсказание биодоступности на основании значений констант распределения молекулярных форм соответствующих веществ недостаточно обосновано.

Нами предложен экспрессный метод оценки липофильности анионов замещенных тетразолатов, основанный на измерении коэффициентов селективности ионселективных электродов с пластифицированными полимерными мембранами, содержащими высшую четвертичную аммониевую соль в качестве анионообменника. Исследовано влияние природы пластификатора и наличия в мембране нейтрального переносчика анионов – гептилового эфира п-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ) на вид корреляций между значениями логарифмов коэффициентов селективности электродов, обратимых к незамещенному тетразолату, относительно других изученных тетразолатов и логарифмами константы распределения, рассчитанными с помощью ALOGPS.

Установлено, что для мембран, не содержащих ГЭ, экспериментально определенные коэффициенты селективности хорошо коррелируют с расчетными значениями констант распределения только в случае тетразолатов с углеводородными заместителями. В случае же заместителей, способных вызывать значительное изменение электронной плотности тетразольного кольца (амино-, диметиламиногруппа, фенил-, хлорметилен-, пиридил- и др.), наблюдается сильное (до 1,2 порядка) отклонение коэффициентов селективности от указанной корреляции, обусловленное влиянием электронных факторов на липофильность замещенных тетразолатов, не учитываемых в используемом алгоритме расчета констант распределения из воды в октанол.

В присутствии ГЭ корреляция между коэффициентами селективности и константами распределения для всей совокупности изученных тетразолатов существенно улучшается (отклонение в подавляющем большинстве случаев не превышает 0,3 логарифмических единиц). Это объясняется тем, что влияние электронных факторов на липофильность тетразолат-ионов компенсируется соответствующим изменением констант комплексообразования с ГЭ. Поскольку же наиболее вероятный механизм комплексообразования предполагает наличие водородных связей между анионами и гидратированной формой ГЭ, такая мембрана с хорошим приближением моделирует свойства октанольной фазы и коэффициенты селективности удовлетворительно характеризуют липофильность замещенных тетразолов в системе вода – октанол.

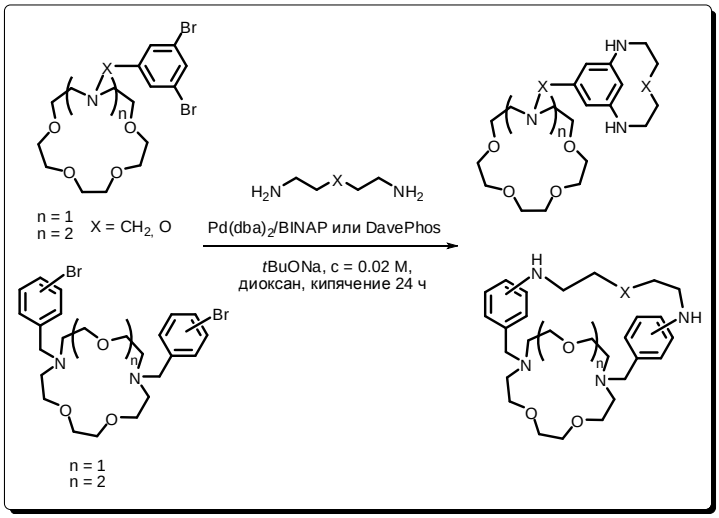
С-4

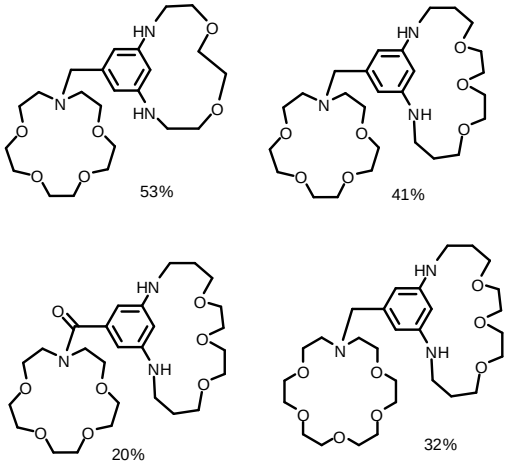
БИСМАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТЫ АЗА- И ДИАЗАКРАУН-ЭФИРОВ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

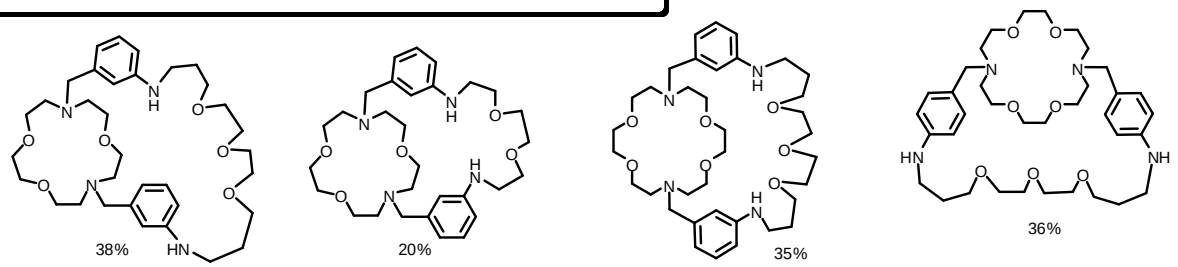
М.В. Анохин, О.А. Малошицкая, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
e-mail: anokhinmv@gmail.com

С использованием реакций палладий-катализируемого аминирования синтезирован ряд бисмакроциклических соединений, исходя из *N*-(3,5-дибромбензил)замещенных азакраун-эфиров. Посредством каталитического аминирования *N,N'*-бис(бромбензил)замещенных диазакраун-эфиров получены криптанды, содержащие оксадиаминовые линкеры. Показано, что выходы макроциклов зависят от строения исходных производных аза- и диазакраун-эфиров и оксадиаминов, при этом в целом они весьма высоки для реакций макроциклизации и достигают 53%.







С помощью ЯМР титрования изучено связывание ряда катионов металлов синтезированными бисмакроциклами, а в целях сравнения – также и исходными аза- и диазакраун-эфирами и оксадиаминами. Для этого использованы нитраты цинка, кадмия, свинца, ртути; титровании проводили в CD_3OD, $(CD_3)_2CO$, CD_3CN, $(CD_3)_2SO$, D_2O. В результате установлена стехиометрия образующихся координационных соединений в растворе, для некоторых комплексов рассчитаны константы устойчивости. Продемонстрирована зависимость стехиометрии комплексов и их стабильности от строения бисмакроциклических соединений, а в ряде случаев – и от используемого растворителя.

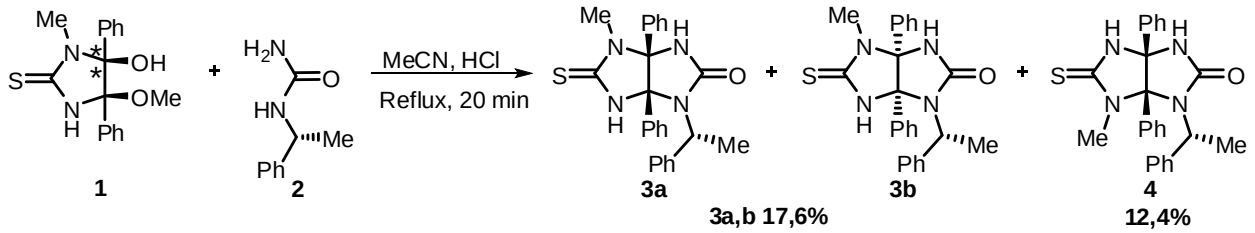
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00735)

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ (4*R**,5*S**)-5-ГИДРОКСИ-1-МЕТИЛ-4-МЕТОКСИ-4,5-ДИФЕНИЛИМИДАЗОЛИДИН-2-ТИОНА И (*R*)-1-(1-ФЕНИЛЭТИЛ)МОЧЕВИНЫ

М.М. Антонова, В. В. Баранов, А. Н. Кравченко

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: antonova-iox@mail.ru

В настоящей работе впервые изучена конденсация (4*R**,5*S**)-5-гидрокси-1-метил-4-метокси-4,5-дифенилимидазолидин-2-тиона **1** с (*R*)-1-(1-фенилэтил)мочевиной **2** и получены дизамещённые тиогликольурилы **3a,b** и **4**. На основании РСА показано, что *транс*-тиогликольурилы **3a** и **3b** выделены в виде сокристаллизата между собой и с ацетонитрилом (соотношение гликольурилов 1:1). Кроме того, выявлено образование лишь одного из двух возможных *цис*-продуктов - (3*aS*,6*aR*)-6-метил-3a,6a-дифенил-1-((*R*)-1-фенилэтил)-5-тиоксогекса-гидроимидазо[4,5-*d*]имидазол-2(1*H*)-она.



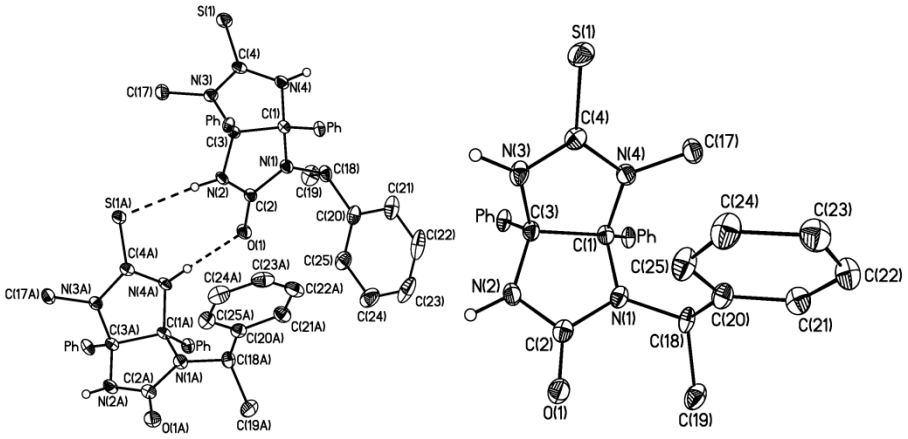


Рис. Общий вид молекул сокристаллизата **3a,b** и **4**.

Продукты разделяли дробной кристаллизацией из ацетонитрила. Соотношение *транс*-продуктов к *цис*-гликольурилу составило (5:5):7.

Строение полученных соединений **3a,b** и **4** подтверждено методами ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Благодарность

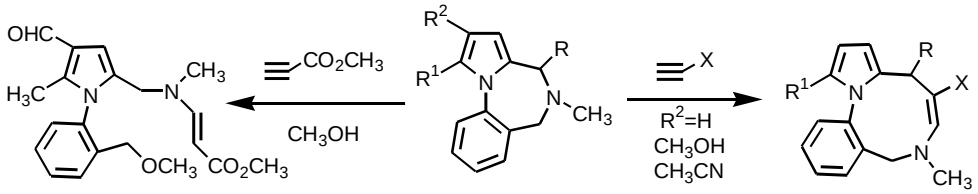
Авторы выражают благодарность Нелюбиной Ю.В. (ИНЭОС РАН) за выполнение РСА

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРРОЛО[1,2-*a*][1,4]БЕНЗОДИАЗЕПИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АКТИВИРОВАННЫХ АЛКИНОВ

М.И. Бабаханова, Т.М. Червякова, А.А. Титов

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: mar_yanka@mail.ru

Реакции тандемной трансформации 5,6-дигидро-4*H*-пирроло[1,2-*a*][1,4]бензодиазепинов под действием активированных алкинов (метилпропиолата и ацетилацетилена) проходят с образованием многокомпонентных смесей и требуют разделения с помощью колоночной хроматографии. Из реакций пирролобензодиазепинов **1** и **2** в метаноле и ацетонитриле выделены продукты расширения диазепинового кольца - пирроло[1,2-*a*][1,6]бензодиазонины **5-8** с выходами 5-28%. При взаимодействии формильного производного пирролобензодиазепина **3** с метилпропиолатом в метаноле получен пирролиламиноакрилат **4** - результат расщепления диазепинового фрагмента с выходом 7%.



4

1-3

1 R=CH_3, Ph; R^1=CH_3; R^2=H
2 R=Ph; R^1=H; R^2=H
3 R=H; R^1=CH_3; R^2=CHO

5-8

5 R^1=H; R=Ph; X=CO_2CH_3
6 R^1=H; R=Ph; X=$COCH_3$
7 R^1=CH_3; R=CH_3; X=CO_2CH_3
8 R^1=CH_3; R=Ph; X=CO_2CH_3

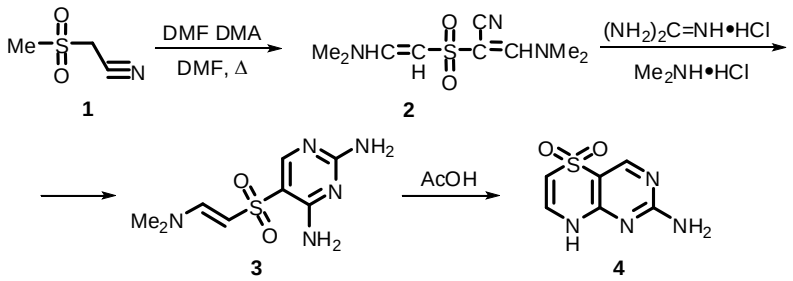
Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК – 182.2012.3)

ПРОСТОЙ ПОДХОД К ПОСТРОЕНИЮ ПИРИМИДО[5,4-*b*]ТИАЗИНОВОЙ СИСТЕМЫ. СИНТЕЗ 6-АМИНО-4*H*-ПИРИМИДО[5,4-*b*]ТИАЗИН-1,1-ДИОКСИДА ИЗ МЕТИЛСУЛЬФОНИЛАЦЕТОНИТРИЛА

С. В. Баранин, М. А. Презент, Л. С. Васильев, В. А. Дорохов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.
119991 Москва, Ленинский проспект, 47. E-mail: vador@ioc.ac.ru

Производные пиримидо[5,4-*b*]тиазина, являющиеся тиааналогами соответствующих птеридинов, вызывают интерес как объекты исследований в области медицинской химии [1]. Нами применён новый подход к построению пиримидотиазиновой системы, основанный на использовании коммерчески доступного метилсульфонилацетонитрила (**1**) в качестве исходного соединения. Найдено, что нитрил **1** реагирует с избытком диметилацеталя диметилформамида (DMF DMA) не только по метиленактивной группе, но также и по метильной, с образованием *бис*-енамина **2**. Под действием гуанидина соединение **2** превращается в сульфонилпиримидин **3**, из которого в результате внутримолекулярной циклизации легко получается 6-амино-4*H*-пиримидо[5,4-*b*]тиазин-1,1-диоксид **4**.



Гетариламин **4** может быть использован для синтеза других производных пиримидотиазиндиоксида.

Литература

[1] Barazarte A., Lobo G., Charris J.E., Gamboa N., Rodrigues J.R., Capparelli M.V., Alvarez-Larena A., Lopez S.E. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 1303.

РЕАКЦИИ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА (P_4) И СЕРЫ С ПРОТОНОДОНОРНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Э.С. Батыева, Е.К. Бадеева, Е.В. Платова, О.Г. Синяшин

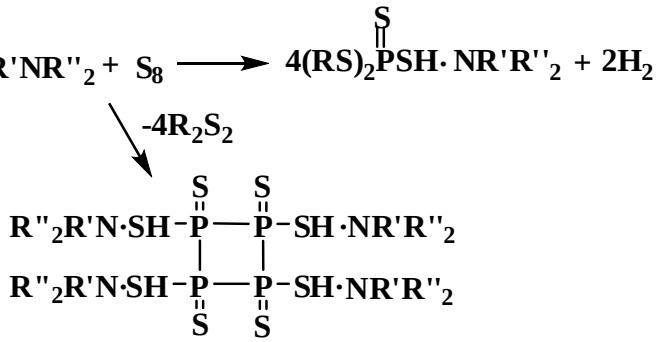
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия
e-mail: batyeva@iopc.ru

Современные методы фосфорилирования органических соединений основаны, как правило, на хлорангидридных и других технологиях, сопровождающихся выделением хлористого водорода, сероводорода и других побочных продуктов, что сдерживает их практическое использование, не говоря уже о том, что перевод элементного фосфора путем хлорирования в хлорид фосфора добавляет еще одну технологическую стадию для получения целевого продукта.

В связи с этим актуальной задачей нашего исследования в соответствии с требованиями «зеленой химии» является направленный синтез фосфорорганических соединений, в том числе и практически полезных, на основе реакции элементного фосфора - первого промышленного продукта и элементной серы, запасы которой не находят достаточного применения, с протонодонорными соединениями (спирты, фенолы, меркаптаны и гликоли). Реакции проходят в присутствии третьих реагентов – аминов, способствующих раскрытию фосфорного тетраэдра. Реакции сопровождаются выделением водорода, а не других токсичных продуктов, имеющих место в используемых в настоящее время технологиях. В результате проведенных исследований разработан технологичный (one pot) метод синтеза аммониевых солей *O,O*-диалкилдитиофосфорных солей из элементного фосфора (P_4), серы, спиртов или фенолов в присутствии аминов и установлено, что полученные соли являются эффективными ингибиторами углекислотной и сероводородной коррозии.

$$P_4 + S_8 + 8ROH + R'R''_2N \rightarrow 4(RO)_2P(S)SH\ HNR'R''_2 + 2H_2$$

В отличие от этого реакции меркаптанов с P_4 и серой протекают в двух направлениях - с образованием аммониевых солей S,S-диалкилтетратиофосфорных кислот (78-80%) и циклических октатиотетрафосфетанов (выход 20-22%).



Интересно, что октатиотетрафосфетаны образуются и в реакции элементного фосфора (P_4) и серы с гликолями (этилен- и пропиленгликоли), что дает возможность при необходимости заменить токсичный меркаптан для получения целевых октатиотетрафосфетанов, обладающих биологическими свойствами.

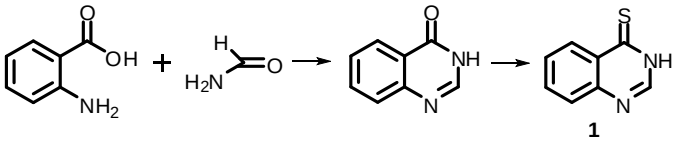
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00006*).*

СИНТЕЗ И ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПРОПАРГИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХАНАЗОЛИН-4-ТИОНА

Бахтеева Е.И., Фролова Т.В., Ким Д.Г.

Южно-уральский государственный университет,
г. Челябинск, проспект. Ленина 76, e-mail: evgesheck@mail.ru

Нами впервые синтезирован 4-пропаргилтиохиназолин (2) алкилированием бромистым пропаргилом хизалолин-4-тиона (1), полученного взаимодействием антраниловай кислоты с формамидом, с дальнейшим замещением кислорода карбонильной группы на серу под действием P_2S_5.

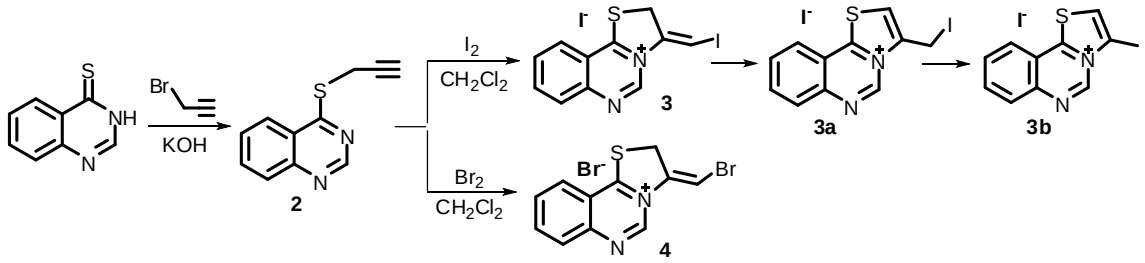


Из литературных данных известно, что галогенирование 2-пропаргилтио-4*(3H)*-пиримидинона протекает с образованием тиазоло[3,2-*a*]пиримидинонов с эндоциклической двойной связью в результате изомеризации соединения с экзоциклической связью [1].

Ранее нами было установлено, что 4-аллилтиохиназолин претерпевает галогенциклизацию под действием брома и иода с образованием 2,3-дигидротиазоло[3,2-*c*]хиназолинов. С помощью ЯМР ^{1}H установлено, что происходит смещение 5-H тиазоло[3,2-*c*]хиназолина в более слабое поле по сравнению с 2-H протоном исходного 4-аллилтиохиназолина [2].

Нами изучено взаимодействие соединения **2** с галогенами (Br_2, I_2) и методом ЯМР ^{1}H установлено, что происходит галогенциклизация с образованием тиазоло[3,2-*c*]хиназолинов. Об этом свидетельствует отсутствие протонов пропаргильной группы и смещение 5-H в более слабое поле.

К нашему удивлению, иодирование соединения **2** не останавливается на образовании продукта циклизации **3a**, а происходит восстановление иодметильной группы в метильную с образованием соединения **3b**. Об этом свидетельствует наличие метильной группы в спектре ЯМР ^{1}H продукта иодциклизации.



Литература

[1] Фрлова Т.В., Ким Д.Г. Исследование 2-пропаргилтио-6-метил-5-этил-4-пиримидинона, IV *Всероссийская конференция «Енамины в органическом синтезе»: тез.док. Пермь 2007*, с 160-163.

[2] Е.И. Бахтеева, Т.В. Фрлова, Д.Г. Ким. Бромирование 4-аллилтиохиназолинов. *XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. Докл. Волгоград, 2011,* 117.

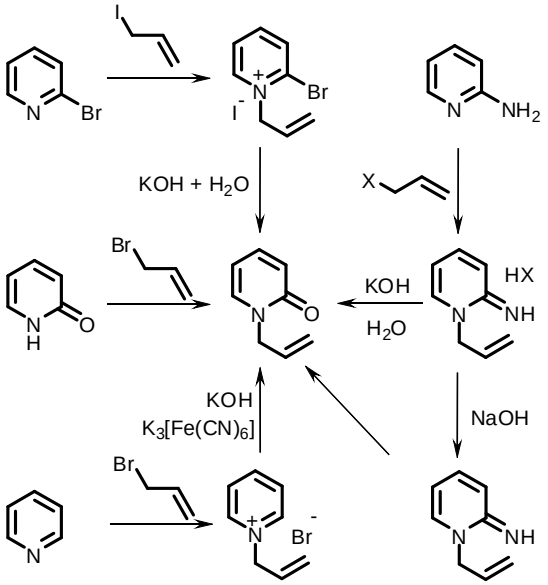
СИНТЕЗ 1-АЛЛИЛ-2-ПИРИДОНА

Е.В. Бердникова, Д.Г. Ким

НИУ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
e-mail: berdnik_lena@mail.ru

Азотсодержащие гетероциклы, и прежде всего пиридины и их частично или полностью гидрированные аналоги, являются ключевыми структурными элементами многих биоактивных молекул природного и синтетического происхождения, включая фармацевтические препараты, и играют исключительно важную роль в процессах жизнедеятельности. Актуальной задачей является разработка новых методов их синтеза, равно как и всестороннее изучение их свойств.

В настоящей работе нами 5 способами получен 1-аллил-2-пиридон. По первому способу 2-пиридон подвергают взаимодействию с хлористым аллилом в присутствии щелочи. По второму способу бромид 1-аллил-2-иминопиридина гидролизуют в присутствии щелочи. Третий способ заключается во взаимодействии бромида 1-аллилпиридиния с КОН и последующим окислением гексацианоферратом калия (III). Четвертый способ основан на щелочном гидролизе иодида 1-аллил-2-галогенпиридиния. По пятому способу соединение получено взаимодействием 2-пиридона с бромистым аллилом в диметилформамиде в присутствии карбоната калия.



1-Аллил-2-пиридон также получен нами однореакторным синтезом из 2-аминопиридина. При охлаждении проводят диазотирование 2-аминопиридина, затем к реакционной смеси прибавляют концентрированный раствор КОН (образуется калиевая соль 2-оксипиридина), а затем добавляют тетрабутиламмоний бромид и бромистый аллил.

При фрагментации молекулярного иона 1-аллил-2-пиридона образуются ионы с *m/z* 134, 120, 107, 79, 67, соответствующие пикам $[M–H]^+$, $[M–CH_3]^+$, $[M–CO]^{+\cdot}$, $[M–CO–C_2H_4]^{+\cdot}$, $[M–CO–C_3H_4]^{+\cdot}$. Пик $[M–H]^+$ соответствует катиону 2-метилоксазоло[3,2-*a*]-пиридиния, пик $[M–CH_3]^+$ – катиону оксазоло[3,2-*a*]пиридиния, пик $[M–CO]^{+\cdot}$ – катион-радикалу 1-винилпиррола, пик $[M–CO–C_2H_4]^{+\cdot}$ – катион-радикалу пиридина, пик $[M–CO–C_3H_4]^{+\cdot}$ – катион-радикалу пиррола.

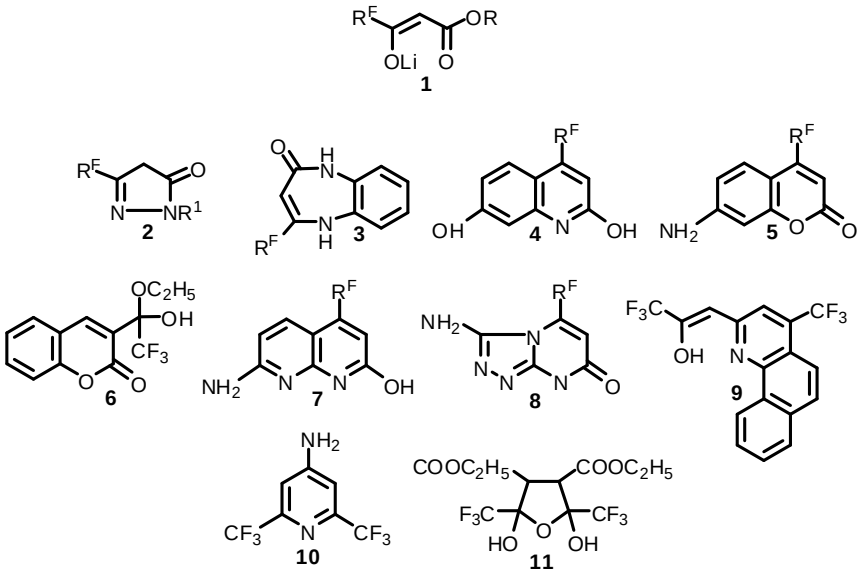
ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИЕ β-КЕТОЭФИРАТЫ ЛИТИЯ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Н.С. Болтачева, П.А. Слепухин, В.И. Филякова, В.Н. Чарушин.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: vif@ios.uran.ru

На основе фторалкилсодержащих β-кетоэфиратов лития **1** получены производные пиразола **2**, бензодиазепина **3**, диоксихинолина **4**, кумарина **5** и **6**, 1,8-нафтиридина **7,** триазолопиримидина **8.**

Выявлены необычные реакции этил 4,4,4-трифтор-3-оксибутеноата лития с 1-аминонафталином, ацетатом аммония и ацетатами марганца (II) и (III), приводящие к 2-[(*Z*)-1,1,1-трифторпроп-1-ен-2-ол-1-ил]-4-(трифторметил)-бензо[*h*]хинолину **9**, 2,6-*бис*-(трифторметил)-4-аминопиридину **10** и диэтил-2,5-дигидрокси-*бис*(трифторметил)-тетрагидро-3,4-фурандикарбоксилату **11** соответственно.



$R^F = CF_3, C_4F_9, HCF_2$; $R = OCH_3, OC_2H_5$, R^1 = H, Ar;

Строение соединений **1** - **11** доказано методами ИК, ЯМР ^{1}H, ^{19}F спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии. Для соединений **1**, **6**, **9, 11** методом РСА определены особенности молекулярной и кристаллической структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Государственная поддержка ведущих научных школ» (Грант № НШ-65261.2010.3).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНИНОВ

Е.М. Варанкина[1], Д.В. Будина[1], Д.С. Метелева[2], С.В. Хитрин[2], А.С. Ярмоленко[1]
[1]*Вятский государственный гуманитарный университет, Киров, Россия*
[2]*Вятский государственный университет, Киров, Россия*
e-mail.ru: d.s.metelyova@live.ru

Актуальной проблемой многих городов, в том числе города Кирова, являются неутилизированные отходы гидролизного лигнина, которые негативно сказываются на окружающей среде и качестве жизни горожан. Большое содержание углерода в лигнине, высокоразвитая внутренняя поверхность служат предпосылкой для получения на его основе сорбентов. Цель работы: изучение адсорбционных свойств гидролизного лигнина Кировского биохимического завода для получения в дальнейшем новых сорбентов.

Изучены адсорбционные свойства гидролизного лигнина (ГЛ) и его модификации: карбоксиметилированный (КГЛ), графитизованный (ГГЛ) лигнин и лигнинформальдегидные смолы (ЛФС) на их основе. Свойства сорбентов оценивали по их способности поглощать вещества – маркеры, рекомендуемые фармакопейными нормативами для тестирования энтеросорбентов: метиленовый синий, имитирующий среднемолекулярные токсиканты, и желатин. Дополнительно оценивали сорбционную активность сорбентов в отношении йода согласно ГОСТ 6217-74.

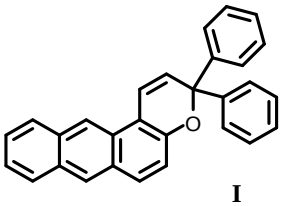
Проведенными исследованиями установлено, что адсорбционная активность по желатину, йоду и метиленовому синему КГЛ и ГГЛ повышается по сравнению с немодифицированным ГЛ. Сделано предположение, что при адсорбции ГГЛ йода идет химическая адсорбция, а метиленового синего – физическая адсорбция. Это свидетельствует о высоком содержании углерода в ГГЛ, и взаимодействие с йодом могло пройти по двойным связям. В результате карбоксиметилирования и графитизации образуются продукты с повышенной сорбционной активностью как по отношению к неорганическим, так и органическим сорбатам.

Изучение адсорбционной активности ЛФС по йоду показало, что с увеличением времени конденсации с 60 до 120 минут адсорбционная активность уменьшается. Значительное снижение активности по йоду для смол на основе ГГЛ возможно обусловлено менее развитой системой микропор, связанной с тем, что при высоких температурах происходит уплотнение графитизованных образцов и сокращение активной поверхности. Адсорбционная активность ЛФС по метиленовому синему с увеличением времени конденсации с 60 до 120 минут увеличивается незначительно. Возможно, это связано с увеличением молекулярной массы синтезированных ЛФС. При определении адсорбционной активности по желатину для ЛФС закономерностей не выявлено.

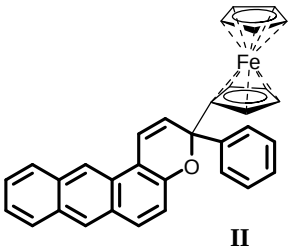
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ АНТРОПИРАНОВ

О.В. Венидиктова, А.М. Горелик, В.А. Барачевский, А.О. Айт
Центр фотохимии Российской академии наук,
119421, Москва, ул. Новаторов 7а, корп.1
e-mail: wolga@photonics.ru

С целью расширения спектрального диапазона фотоиндуцированного поглощения впервые были синтезированы и исследованы спектрально-кинетические свойства новых фотохромных антропиранов: 3,3-дифенил-3*H*-антро[2,1-*b*]пиран (**I**) и 3-ферроценил-3-фенил-3*H*-антро[2,1-*b*]пиран (**II**). Соединения **I** и **II** были получены при взаимодействии 2-антрола и соответствующих пропаргиловых спиртов.

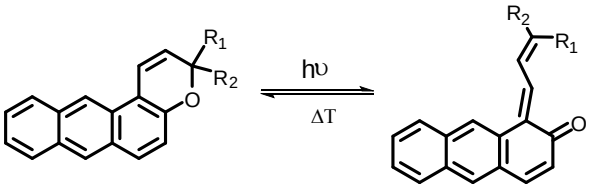


I



II

Исследования проводили в растворах ацетонитрила в присутствии хлорной кислоты и без нее. Спектрально-кинетические характеристики соединений **I** и **II** измеряли до и после облучения УФ светом. Как правило, для фотохромных хроменов характерно фотоиндуцированное поглощение в диапазоне 400-500 нм, а фотоиндуцированное раскрытие гетероциклического пиранового цикла проходит по схеме:



В результате исследований установлено, что в присутствии хлорной кислоты в растворе появляется новая интенсивная полоса в длинноволновой области спектра, которая не наблюдалась у того же соединения в растворе без кислоты.

Следует отметить, что у соединения с ферроценильным заместителем (**II**) новая полоса располагается в ближнем инфракрасном диапазоне электромагнитного спектра.

Таким образом, расширение спектрального диапазона фотоиндуцированного поглощения может быть достигнуто путем использования хроменов в присутствии хлорной кислоты.

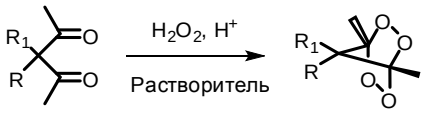
СИНТЕЗ МОСТИКОВЫХ 1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНОВ ПО РЕАКЦИИ β-ДИКЕТОНОВ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

В.А. Виль[1], И.А. Яременко[2], А.О. Терентьев[2]

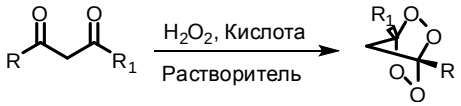
[1]*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, Москва, Россия*
e-mail: vera_vill@mail.ru

В последние годы было установлено, что органические пероксиды (1,2,4,5-тетраоксаны, озониды, 1,2-диоксаны и 1,2,4-триоксаны) обладают выраженной противомалярийной активностью, в некоторых случаях сравнимой или превосходящей артемизинин. А также у триоксоланов обнаружена высокая, сравнимая с празиквантелом (широко используется для лечения шистосомозов и внекишечных трематодозов), антигельминтная активность по отношению к трематодам (Trematoda). Таким образом, органические пероксиды представляют собой перспективные соединения для дальнейшего применения в качестве лекарственных веществ и изучение их свойств является актуальной задачей, а 1,2,4,5-тетраоксаны – один из наиболее многообещающих классов органических пероксидов, который проявляет различные виды биологической активности и в связи с этим существует необходимость в развитии новых методов синтеза для получения более широкого ряда структур 1,2,4,5-тетраоксанов.

Ранее был разработан метод синтеза мостиковых 1,2,4,5-тетраоксанов на основе β-дикарбонильных соединений с использованием пероксида водорода [1]. Основной проблемой данного метода являются жесткие условия синтеза - высокая концентрация сильных минеральных кислот (H_2SO_4, $HClO_4$ и HBF_4).



В настоящей работе предложен модифицированный метод получения 1,2,4,5-тетраоксанов, который позволяет получать ранее неизвестные незамещенные по α-положению 1,2,4,5-тетраоксаны с удовлетворительными выходами.



Исследования проводились в рамках Программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», гранта РФФИ №11-03-00857-а и средств государственного контракта №11.519.11.2038.

Литература

[1] A.O. Terent'ev, D.A. Borisov, V.V. Chernyshev, G.I. Nikishin. Facile and selective procedure for the synthesis of bridged 1,2,4,5-tetraoxanes; strong acids as cosolvents and catalysts for addition of hydrogen peroxide to beta-diketones. *J. Org. Chem*, **2009**, *74*, 3335-3340.

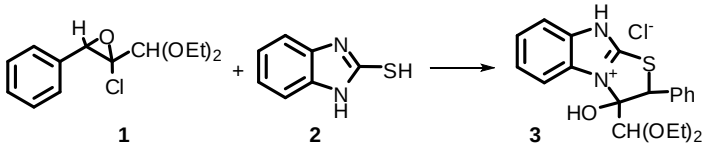
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЦЕТАЛЬСОДЕРЖАЩИХ α-ХЛОРОКСИРАНОВ В МОЛЕКУЛЯРНОМ ДИЗАЙНЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ОБЛАДАЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

М.И. Гарифулин, Ф.И. Гусейнов, М.Ф. Писцов, О.М. Лаврова, Ф.Ф. Залальтдинов

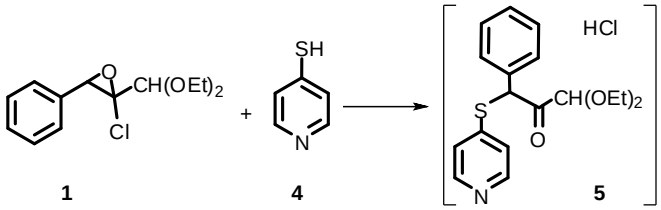
Казанский национальный исследовательский технологический университет (ФГБОУ ВПО "КНИТУ"), Казань, Россия, e-mail: mihail.p.f@mail.ru

Ранее нами показано, что в реакциях ацетальзамещённых хлороксиранов с азотсодержащими биснуклеофилами типа 2-аминопиридона, 2-меркаптопиридина а также этаноламина, реализуется необычное направление протекающее с образованием новой С-С связи и сложных бисгетероциклических систем[1;2]. Для более подробного исследования этих реакций нами изучено взаимодействие хлороксирана с 2-меркаптобензимидазолом и 4-меркаптопиридином.

Реакция хлороксирана (**1**) с 2-меркаптобензимидазолом (**2**) протекает при комнатной температуре с образованием с высокими выходами тиазолбензамидазольной соли (**3**).



Реакция хлороксирана с 4-меркаптопиридином (**4**) не приводит к гетероциклизации, а останавливается на стадии *S*-алкилирования, продуктом данной реакции является 1,1 диэтилокси-3-фенил-3-(пиридин-4)тио пропан-2-он (**5**).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 10-03-00528-а (Россия).

Литература

[1] F. N. Guseinov, R. N. Burangulova, E. F. Mukhamedzyanova, B. P. Strunin, O. G. Sinyashin, I. A. Litvinov, and A. T. Gubaidullin. Synthesis and molecular structure of 3,7-dimethyl-2-[n-(4-methylpyridyl-2)-4-hydroxy-3-methyl-5-oxopyrrolen-3-yl-2]imidazo[1,2-*a*]pyridine. *Chem. Heterocyclic Compounds*, **2006**, *42*, 943-947.

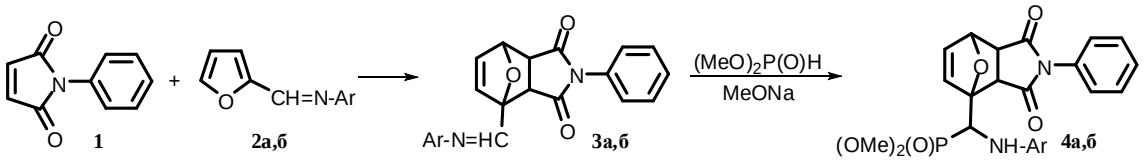
[2] F.I. Guseinov and N. A. Yudina. Reactions of acetal-containing a-chloroketones with ethanolamine and mercaptoethanol. *Chem. Heterocyclic Compounds*, **1997**, *33*, 1001.

РЕАКЦИИ *N*-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФУРАНОВ С *N*-ФЕНИЛМАЛЕИНИМИДОМ

И.В. Гордеева[1], Ю.Н. Митрасов[1], О.В. Кондратьева[1], Л.М. Садикова[1], О.А. Колямшин[2]

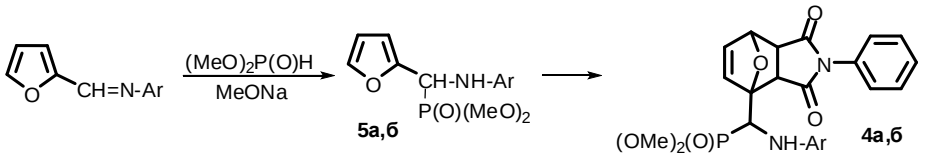
[1]ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева», Чебоксары, Россия
[2]ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова», Чебоксары, Россия
e-mail: gordeeva_iren@mail.ru

В продолжение работ [1] нами показано, что 4-аза-10-окса-3,5-диоксо-1-(толилиминометил)-4-фенилтрицикло[5,2,1,$0^{2,6}$]-дец-8-ены (**3а,б**), полученные взаимодействием *о*- и *п*-толил-α-фурилметиленаминов (**2а,б**) с *N*-фенилмалеинимидом (**1**) при эквимольном соотношении реагентов в среде 1,4-диоксана или бензола при температуре от 25 до 80 °С, легко фосфорилируются диметилфосфитом по Пудовику.



везде: Ar = *о*-$CH_3C_6H_4$ (**а**), *п*-$CH_3C_6H_4$ (**б**)

К фосфонатам (**4а,б**) приводит также конденсация *N*-фенилмалеинимида с α-[(*O,O*-диметилфосфорил)-*N*-толиламинометил]фуранами (**5а,б**).



Строение синтезированных соединений подтверждено данными тонкослойной хроматографии, ИК, ЯМР и хромато-масс-спектров, состав – элементным анализом.

Выявлено росторегулирующее действие фосфонатов (**4а,б** и **5а,б**) на всхожесть семян злаковых и бобовых культур.

Литература

[1] Ю.А. Ценева, Ю.Н. Митрасов, О.В. Кондратьева, И.В. Гордеева, О.Б. Полякова, О.А. Колямшин. Синтез и фосфорилирование 1-гидрокси-4-фенил-4-аза-10-оксо-3,5-диоксотрицикло [5.2.1.$0^{2,6}$] дец-8-ена. Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXI Рос. Молодеж. науч. конф., посвящённой 150-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского. Екатеринбург, Изд-во Урал. ун-та, **2011**, 84–85.

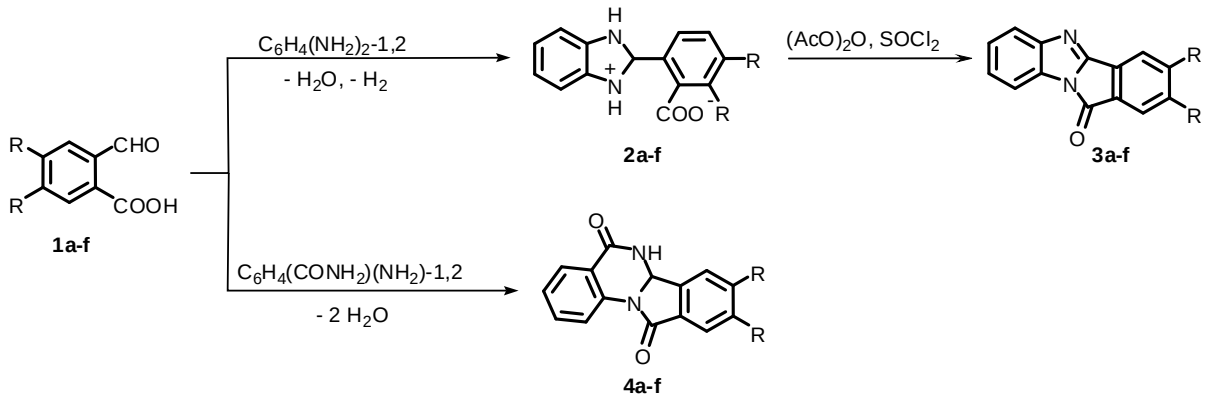
СИНТЕЗ ИЗОИНДОЛО[2,1-*a*]- БЕНЗИМИДАЗОЛОНОВ И -ХИНАЗОЛИНДИОНОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ФОРМИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Е. В. Громачевская [1] , К. С. Пушкарева [2] , М. А. Осташко [2] , Г.Д. Крапивин [1]

[1]*НИИ ХГС Кубанского государственного технологического университета, Краснодар, Россия*
e-mail: voi2006@rambler.ru
[2]*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*

Реакции *о*-формилбензойных кислот (ФБК) с бинуклиофилами, имеющими хотя бы одну первичную аминогруппу, позволяет получать аннелированные гетеросистемы, содержащие изоиндолоновый фрагмент [1], который встречается в некоторых физиологически активных природных соединениях (например, в алкалоидах) [2].

Взаимодействие замещенных ФБК **1** с *о*-фенилендиамином в уксусной кислоте протекает как последовательность реакций циклизации и дегидрирования, приводящих к соответствующим 2-(1*H*-бензимидазол-2-ил) – бензойным кислотам **2**, находящимся в цвиттер-ионной форме. Последующее замыкание пятичленного кольца с образованием 11*H*-изоиндоло [2,1-*a*]бензимидазол-11-онов **3** происходит в более жестких условиях с применением сильных водоотнимающих агентов (уксусного ангидрида или хлористого тионила).



a R=R^1=H; **b** R=Cl, R^1=H; **c** R=NO_2, R^1=H; **d** R=H, R^1=Br; **e** R=R^1=OCH_3; **f** R=H, R^1=Cl

Реакции ФБК с антраниламидом в уксусной кислоте непосредственно дают замещение 5*H*-изоиндоло [2,1-*a*]хиназолин -5,11(6,6а*H*)дионы **4**.

Литература

[1] Е. В. Громачевская, А. С. Пилиненко, А. В. Бутин, Е. В. Заводник, Г.Д. Крапивин. Тандемные гетероциклизации с участием 2-формилбензойной кислоты: синтез изоиноло[1,2-*b*][1,3]- и -[2,1-*a*][3,1]бензоксазинов. *Химия гетероциклических* соединений. **2010**, 125-136.

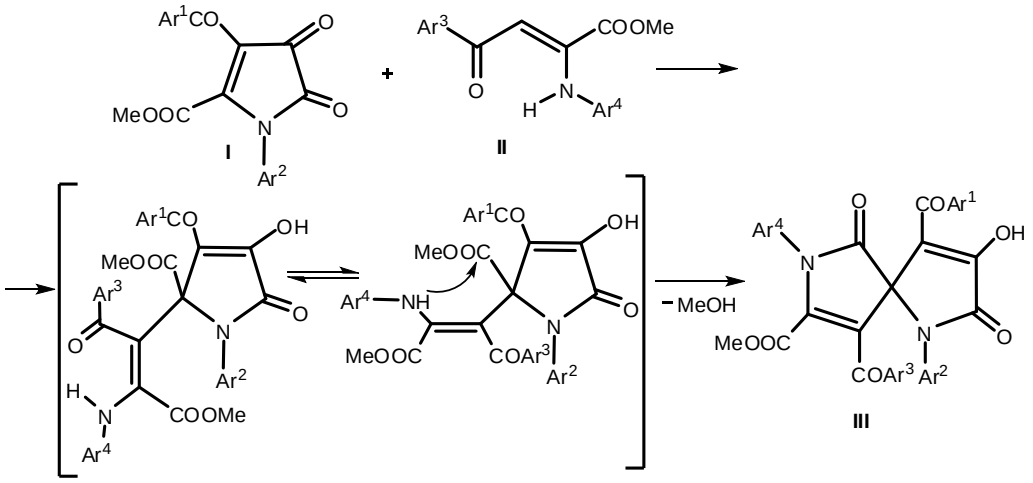
[2] Е. В. Болтухина, Ф. И. Зубков, А. В. Варламов. Методы построения [1,2]изоиндолоконденсированных бензазепинов, бензазоцинов, хиназолинов и изохинолинов (обзор). *Химия гетероциклических соединений*. **2006**, 7, 963-994; 8, 1123-1157.

СПИРО-БИС-ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 5-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-1*H*-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЦИКЛИЧЕСКИХ ЕНАМИНОЭФИРОВ

Е.С. Денисламова[1], А.Ю. Дубовцев[2], А.Н. Масливец[2]
[1]*Пермский институт экономики и финансов, Пермь, Россия*
[2]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
e-mail: katherin85@rambler.ru

Ранее изучены реакции 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов (**I**) с 1,3 CH,NH-бинуклеофилами [1] – карбоциклическими енаминами, существующими в форме E-изомеров с расположением групп β-CH и NH енаминофрагмента по одну сторону от двойной связи, что благоприятствует их участию в реакциях в качестве бинуклеофилов.

Ациклические енаминоэфиры (**II**) существуют в форме (Z)-изомеров с внутримолекулярной водородной связью между группой NH и кетонной карбонильной группой и расположением групп β-CH и NH енаминофрагмента по разные стороны от двойной связи, что должно препятствовать их участию в реакциях в качестве бинуклеофилов. Тем не менее, при взаимодействии пирролдионов (**I**) с метиловыми эфирами 4-арил-2-ариламино-4-оксо-2-бутеновых кислот (**II**), взятыми в соотношении 1:1, проводимом путем кипячения в среде абсолютного м-ксилола при температуре 139-140°C в течение 8-10 ч образуются 1-арил-3-ароил-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-спиро-3'-(1′-арил-4′-ароил-5′-метоксикарбонил-2′-оксо-2′,5′-дигидро-1′*H*-пирролы) (**III**).



Таким образом, можно сделать вывод о том, что геометрическое строение молекул ациклических енаминоэфиров (**II**) не препятствует их взаимодействию с пирролдионами (**I**), а только несколько увеличивает время реакции. По-видимому, после первоначального присоединения группы β-CH енаминофрагмента енаминоэфиров (**II**) к соединениям (**I**) происходит (*Z*)-(*E*) изомеризация енаминофрагмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке АНО ВПО Пермский институт экономики и финансов

Литература

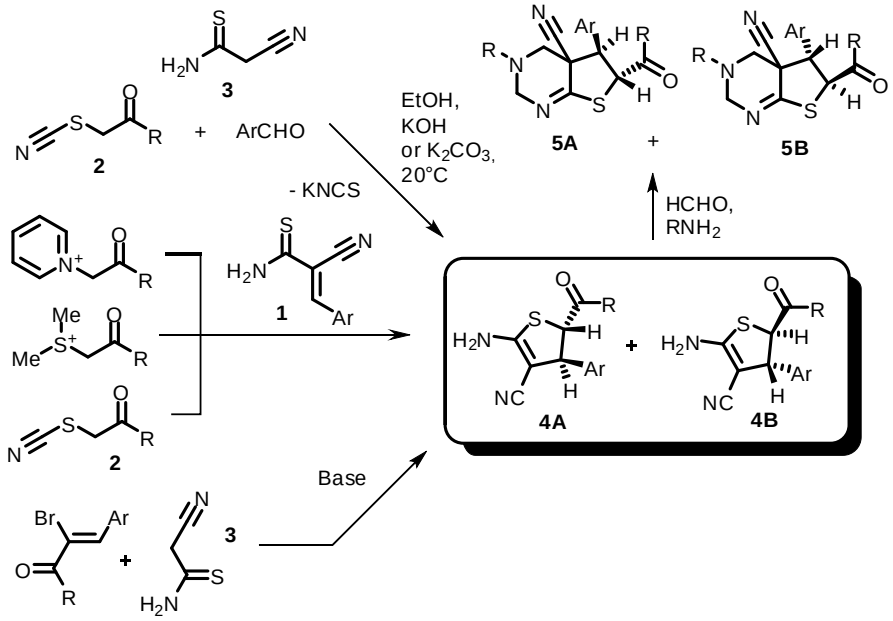
[1] Ю.Н. Банникова, А.Н. Масливец, З.Г. Алиев. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы XLIX. Взаимодействие 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов с замещенными 3-амино-5,5-диметил-2-циклогексен-1-онами. *ЖОрХ* **2004**, *40*, 1840-1845.

СИНТЕЗ И АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИГИДРОТИОФЕНА

В.В. Доценко, С.Г. Кривоколыско

НИЛ ХимЭкс, Восточноукраинский национальный университет им. В.Даля, Луганск
e-mail: victor_dotsenko@bigmir.net

Известно, что реакция тиоамидов (**1**) с илидами пиридиния [1], сульфония [2] или с α-роданокетонами (**2**) [3] приводит к образованию 2-амино-4-арил-5-ароил-4,5-дигидротиофен-3-карбонитрилов (**4**) в виде смеси *транс*-изомеров **4A** и **4B**. Тиофены **4** являются перспективными реагентами для тонкого органического синтеза; однако, описанные выше методы не лишены недостатков. Методы, основанные на использовании илидов пиридиния, как правило, дают невысокие выходы и не являются строго селективными. Реакция с илидами сульфония сопровождается параллельным образованием циклопропанов и выделением диметилсульфида. Мы усовершенствовали методику получения соединений **4** – поликомпонентной реакцией альдегидов, роданокетонов и цианотиоацетамида **3** в присутствии поташа или 10% КОН (способ А) или реакцией тиоамида **3** с α-бромхалконами (способ Б). Соединения **4** образуются с выходами 30-70% в виде смеси изомеров **4A** и **4B** в соотношении ~1:1. Дигидротиофены **4** использованы для получения новых производных тиенопиримидина **5** в условиях модифицированной реакции Манниха. Данная реакция демонстрирует принципиально новый подход к построению тиено[2,3-*d*]пиримидиновой системы.



Литература

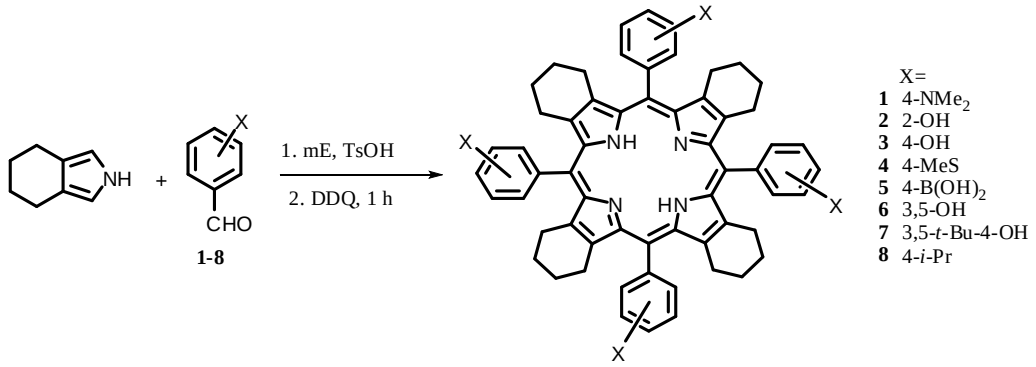
[1] A.M. Shestopalov, O. P. Bogomolova, V. P. Litvinov. Stereoselective synthesis of trans-2,3-disubstitutid 5-amino-4-cyano-2,3-dihydrithiophenes. *Synthesis*, **1991**, *4*, 277-278.
[2] A. V. Samet, A. M. Shestopalov, V. N. Nesterov, M. M. Semenov. An Improved Stereoselective Synthesis of 5-Acyl-2-amino-4-aryl-3-cyano-4,5-dihydrothiophenes. *Synthesis*, **1997**, *6*, 623-625.
[3] В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, А. Н. Чернега, В. П. Литвинов. Новый стереоселективный синтез производных 2-амино-4,5-дигидротиофен-3-карбонитрила. *Известия РАН. Серия химическая*, **2007**, *7*, 1379-1383.

СИНТЕЗ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ В ВОДНЫХ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩИХ СРЕДАХ

А. В. Дубровский, А. В. Чепраков

Химический факультет Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: avdubr@gmail.com

Традиционные методы синтеза мезо-замещенных порфиринов предполагают использование больших объемов дихлорметана в качестве растворителя (метод Линдсея, [1]), что является неэкологичным и накладывает ограничения на количества исходных реагентов. Вместо этого в качестве реакционной среды нами предложено использование микроэмульсии, образующейся в системе, содержащей воду, толуол, ПАВ и спирт. За основу была взята реакция тетраконденсации тетрагидроизоиндола с различными производными бензальдегида (**1-8**) с последующей ароматизацией продукта с помощью 2,3-дициано-5,6-дихлорбензохинона (DDQ).



Соответствующие порфирины являются предшественниками для синтеза производных тетрабензопорфиринов (ТВР), широко используемых в химии, медицине [2]. Следует отметить, что альдегиды (**1-4, 6, 7**) не вступают в реакцию Линдсея и соответствующие порфирины получены впервые. Важное синтетическое значение имеет получение борного производного (альдегид **5**) в силу возможности применения реакций кросс-сочетания для модификации *мезо*-положения порфириновой системы. Методика успешно применима и для других пирролов, в частности, нами получено производное октаэтилпорфирина (OEP) из соответствующего 2,3-диэтилпиррола. Выходы реакции с альдегидами 1-8 достигают 80% (**1**), что еще более увеличивает интерес к микрогетерогенным средам в порфириновом синтезе.

Литература

[1] Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827

[2] A. Cheprakov in *Handbook of Porphyrin Science*, K. M. Kadish et al., vol. 13, World Scientific, **2011**, 1-150

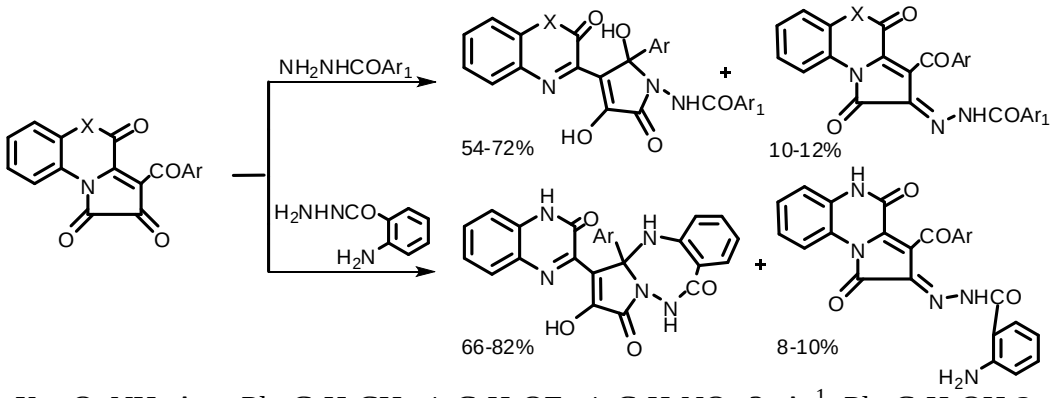
НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕТАРЕНО[*e*]ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРАЗИДОВ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ (НОВЫЕ ДАННЫЕ)

Д.И. Дульцева[1], Н.В. Сучкова[1], Л.В. Куслина[1], И.В. Машевская[2], А.Н. Масливец[2]

[1]*Пермская государственная сельскохозяйственная академия, Пермь, Россия,*
[2]*Пермский государственный университет, Пермь, Россия*
e-mail: koh2@psu.ru

Взаимодействие гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов с гидразидами бензойных кислот было изучено ранее [1,2]. Однако при исследовании этого взаимодействия были обнаружены только продукты реализации одного направления первоначального нуклеофильного присоединения реагента - к атому углерода в положении *1* молекулы гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов и их последующих рециклизаций.

Нами впервые выделены минорные продукты этих реакций, образующиеся в результате присоединения первичной аминогруппы реагента к атому углерода в положении 2 молекулы гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов.



X = O, NH; Ar = Ph, $C_6H_4CH_3$-4, C_6H_4OEt-4, $C_6H_4NO_2$-3; Ar^1=Ph, C_6H_4OH-2, $C_6H_4NO_2$-3, $C_6H_4NO_2$-4

При исследовании фармакологической активности новых соединений у них обнаружена анальгетическая активность на уровне вольтарена при низкой токсичности.

Выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Литература

[1] И.В. Машевская, И.Г. Мокрушин, Л.В. Куслина, З.Г. Алиев, А.Н Масливец. Рециклизация 3-ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов под действием гидразидов бензойных кислот. Кристаллическая и молекулярная структура *N*-[2,4-дигидрокси-5-оксо-3-(3-оксо-4*H*-хиноксалин-2-ил)-2 фенилпиррол-1-ил]бензамида. *ЖОрХ,* **2009**, *45, 424-427.*

[2] И.В. Машевская, Л.В. Куслина, И.Г. Мокрушин, П.А. Слепухин, А.Н. Масливец Внутримолекулярная циклизация триазепинового цикла в реакции 3-ароилпирроло[1,2-*a*]хиноксалин-1,2,4(5*H*)-трионов под действием гидразида антраниловой кислоты. *ЖОрХ,* **2011**, *47, 617-619.*

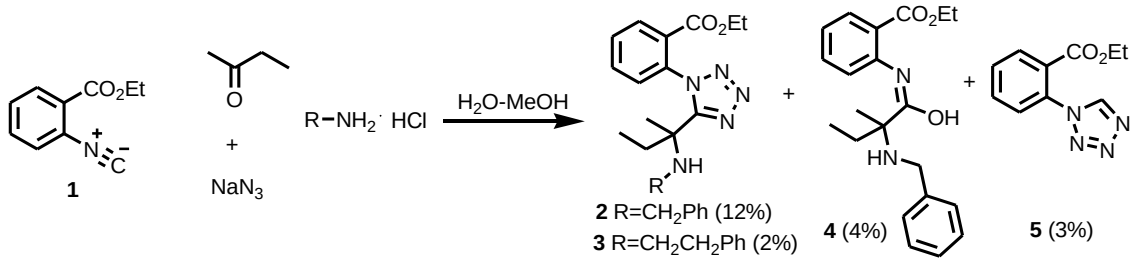
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛОБЕНЗАЗЕПИНОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ АЗИДНОЙ РЕАКЦИИ УГИ

М.А. Ершов, Л.Г. Воскресенский, А.В. Варламов

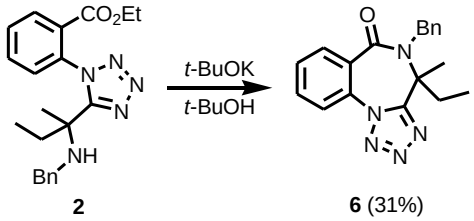
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: ershov.mihail88@gmail.com

Ранее было показано, что тетразоло[1,5-*a*][1,4]бензодиазепины могут быть легко получены в результате четырехкомпонентной пятицентровой (U-5C-4CR) азидной реакции Уги используя в качестве исходных соединений разнообразные кетоны, азид натрия, хлорид аммония и соответствующие изоцианиды [1]. При этом было обнаружено, что при замене хлорида аммония на гидрохлорид метиламина реакция протекает с образованием нециклического тетразольного аминопроизводного.

Нами были изучены закономерности протекания данной реакции при использовании гидрохлоридов других аминов. При проведении реакции изонитрила **1** с гидрохлоридами бензиламина и фенэтиламина идут два конкурирующих процесса на стадии присоединения азид-аниона к интермедиату конденсации аминной, кетонной и нитрильной компоненты: образование нециклического тетразольного аминопроизводного **2**, **3** и образование нециклического производного имидиновой кислоты **4**. В случае реакции с гидрохлоридом фенэтиламина производное имидиновой кислоты было обнаружено с помощью спектральных методов, однако его выделение с помощью колоночной хроматографии оказалось неудачным, в силу близкой хроматографической подвижности с другими побочными продуктами реакции. Также необходимо отметить, что в случае реакции с гидрохлоридом фенэтиламина также был выделен продукт циклоприсоединения азид аниона к изонитрилу **1** – фенилтетразол **5**.



Далее нами была проведена реакция циклизации *трет*-бутилатом калия в *трет*-бутаноле нециклического аминопроизводного **2** для получения желаемого циклического тетразоло[1,5-*a*][1,4]бензодиазепина **6**.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00243-а).

Литература

[1] R. S. Borisov, A. I. Polyakov, L. A. Medvedeva, V. N. Khrustalev, N. I. Guranova, L. G. Voskressensky. Concise approach toward tetrazolo[1,5-*a*][1,4]benzodiazepines via a novel multicomponent isocyanide-based condensation. *Organic Lett.*, **2010**, *12*, 3894-3897.

ФОСФОРНОЕ ПРОИЗВОДНОЕ 1,3-ДИАЗИНА – ПИРАФЕН И УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОРОСТКОВ ГОРОХА К НЕДОСТАТОЧНОМУ УВЛАЖНЕНИЮ

Жигачева И.В[1], Бурлакова Е.Б[1], Фаттахов С.Г[2].

[1] *Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля, Москва, Россия*
[2] *Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского Научного центра РАН*
e-mail: zhigacheva@mail.ru

В настоящее время особый интерес представляет синтез и исследование свойств производных диазина в качестве биологически активных соединений (БАВ), среди которых наиболее биологически значимы производные пиримидина (1,3-диазина). Наличие у некоторых из них антиоксидантных свойств рассматривается как одно из важнейших свойств, позволяющих использовать данные соединения для защиты растений от стрессовых воздействий т.е. применять их в качестве регуляторов роста и развития растений [1]. В модельных экспериментах было показано, что производное пиримидина Пирафен (соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты 2,4,6-триаминопиримидина) обладает способностью снижать содержание продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) в мембранах митохондрий. Цель нашей работы состояла в исследовании защитных свойств препарата в условиях водного дефицита, снижающего функциональную активность митохондрий. Недостаточное увлажнение приводило к активации свободно радикального окисления в мембранах митохондрий 6 дневных проростков гороха (Pisum sativum), о чем свидетельствует 3-кратный рост интенсивности флуоресценции продуктов ПОЛ. Замачивание семян гороха в $2{,}5\times10^{-9}$ М растворе пирафена снижало образование продуктов ПОЛ в мембранах митохондрий проростков почти до контрольных значений. При этом недостаточное увлажнение вызывало 1.5- кратное снижение максимальных скоростей окисления NAD-зависимых субстратов и эффективности окислительного фосфорилирования. Падение максимальных скоростей окисления NAD-зависимых субстратов в условиях недостаточного увлажнения связано с 40% снижением скоростей транспорта электронов на конечном цитохромоксидазном участке дыхательной цепи. Обработка пирафеном оказывала защитный эффект как на максимальные скорости окисления NAD-зависимых субстратов, так и на скорости транспорта электронов на цитохромоксидазном участке дыхательной цепи. При этом возрастала и эффективность окислительного фосфорилирования. Антистрессорные свойства препарата отразились и на физиологических показателях. Обработка семян гороха Пирафеном приводила к стимуляции роста корней: в условиях недостаточного увлажнения длина корней у обработанных препаратом проростков увеличивалась в 1.75 раз. Обнаруженная стимуляция роста корней проростков в условиях засухи имеет большое адаптивное значение.

Литература

[1] И. В. Жигачева, Е. Б. Бурлакова, И. П. Генерозова,А. Г. Шугаев, С. Г. Фаттахов, А. И. Коновалов. Регуляторы роста растений мелафен и пирафен предотвращают вызванную временным водным дефицитом дисфункцию митохондрий. *ДАН* **2011**, 441.

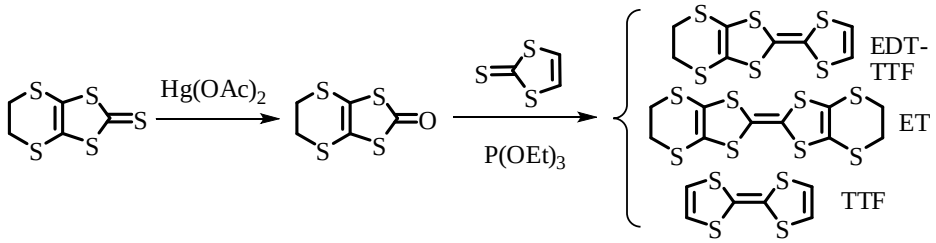
СИНТЕЗ EDT-TTF И НОВЫХ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ С МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ

Е.И. Жиляева, К.А. Дзюба, А.М. Флакина, Р.Н.Любовская

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московской обл., Россия
e-mail: zhilya@icp.ac.ru

Создание новых органических проводников является одним из актуальных направлений современной химии. В связи с этим важно совершенствовать методики синтеза электронодонорных соединений класса тетратиафульвалена, являющихся исходными для получения органических проводников. Недавно было показано [1,2], что сочетание симметричного бис(этилендитио)тетратиафульвалена (ET) и двухзарядных анионов тетраэдрической геометрии $[M\mathrm{Br}_4]^{2-}$ позволяет получать слоистые структуры с различным направлением стопок в соседних проводящих слоях и/или с различным строением соседних проводящих слоев. В подобных структурах возможны новые электронные эффекты. Это делает органические проводники с двухвалентными тетраэдрическими анионами потенциальными материалами для молекулярной электроники.

В работе проведен синтез несимметричного этилендитиотетратиафульвалена EDT-TTF и новых катион-радикальных солей с двухзарядными анионами тетраэдрической геометрии $[M\mathrm{Br}_4]^{2}$ на его основе. EDT-TTF синтезирован взаимодействием 4,5-этилендитио-1,3-дитиол-2-она и 1,3-дитиол-2-тиона в триэтилфосфите при 110ºС в атмосфере аргона. Разделение продуктов реакции (EDT-TTF, ET и TTF) проводили методом жидкостной хроматографии на колонке, заполненной силикагелем, с применением CS_2 в качестве растворителя-элюента. EDT-TTF получен с выходом 23%.



При электрохимическом окислении EDT-TTF в присутствии электролитов $[\mathrm{Cation}]_2[M\mathrm{X}_4]$ (Cation = $\mathrm{Ph}_4\mathrm{P}^+$ или $\mathrm{Bu}_4\mathrm{N}^+$, M=Zn,Co, X=Br,Cl) получены катион-радикальные соли $(\mathrm{EDT\text{-}TTF})_m[M\mathrm{X}_4](\mathrm{Solv})_n$, m=3; 4. Установлен состав, изучена температурная зависимость проводимости. Показано, что полученные соединения проявляют проводимость металлического или полупроводникового типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-03-01039а).

Литература

[1] G. V. Shilov, E. I. Zhilyaeva, A. M. Flakina, S. A. Torunova, R. B. Lyubovskii, S. M. Aldoshin, R. N. Lyubovskaya. Phase transition at 320 K in new layered organic metal $(\mathrm{BEDT\text{-}TTF})_4\mathrm{CoBr}_4(\mathrm{C}_6\mathrm{H}_4\mathrm{Cl}_2)$. *CrystEngComm.* **2011**, *13*, 1467-1473.

[2] Zhilyaeva E.I., Bogdanova O.A., Flakina A.M., Shilov G.V., Yudanova E.I., Lyubovskii R.B., Pesotskii S.I., Lyubovskaya R.N. ET based conductors with different resistivity behavior along and across conducting layers. *Synthetic Metals*. **2011**, *161*, 799-805.

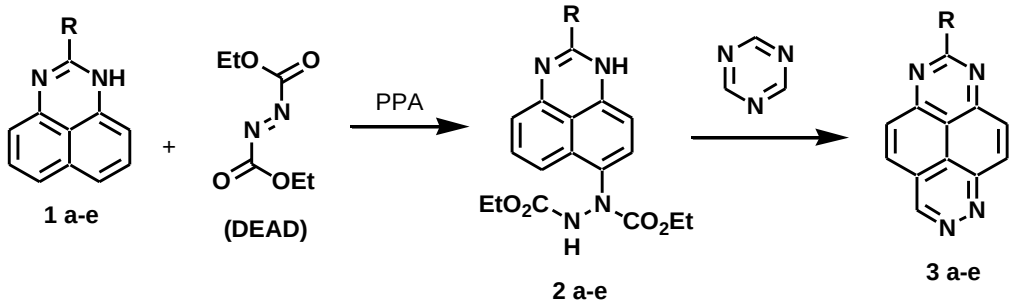
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ГИДРАЗИНОВ ПЕРИМИДИНОВОГО РЯДА И ИХ РЕАКЦИЯ С 1,3,5-ТРИАЗИНОМ

А.М. Жиров, А.В. Аксенов, А.С. Колесникова, И.В. Аксенова

Ставропольский государственный университет, Ставрополь, Россия
e-mail: k-biochem-org@stavsu.ru

Арилгидразины являются важными интермедиатами в синтезе различных азотсодержащих соединений, включая гетероциклические. До начала наших работ гидразины перимидинового ряда известны не были. Данная работа посвящена разработке метода синтеза таких соединений.

Оказалось, что реакция перимидинов **1a-e** с азадикарбоновым эфиром (DEAD) в полифосфорной кислоте (PPA) при 55-65 °C приводит к соответствующим гидразинам **2a-e** с выходом 72-79%:



R = H(a), Me(b), Ph(c), 3-$NO_2C_6H_4$(d), 4-Me2NC_6H_4(e)

Последующая обработка реакционной смеси 1,3,5-триазином и увеличение температуры до 90-100 °C приводит с суммарным выходом 34-37% к 1,2,6,8-тетраазапиренам **3a-e**.

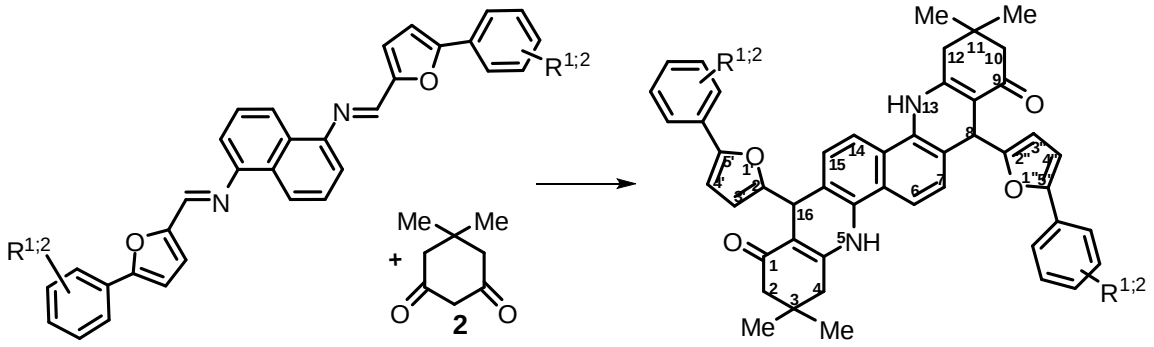
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00193а)

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ N^1,N^5-БИС((5-(R-ФЕНИЛ)ФУРАН-2-ИЛ)МЕТИЛЕН)НАФТАЛИН-1,5-ДИАМИНОВ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ю.Д. Жихарко[1], Н.Г. Козлов[1], Н.Д. Обушак[2]

[1]*Институт физико-органической НАН Беларуси, Минск, Беларусь*
[2]*Львовский национальный университет им.Ивана Франко, Львов, Украина*
e-mail: yurasz@yandex.by

Ранее нами было установлено, что при взаимодействии ароматических моноаминов, замещенных бензальдегидов и СН-кислот селективно образуются производные бензо[*a*]- и бензо[*c*]акридинона. Целью данной работы является синтез новых биядерных азагетероциклических производных акридино[4,3-*c*]акридиндиона (**3**). Для достижения поставленной задачи смесь азометина (**1**) и димедона (**2**) кипятили в бутаноле-1 в течение 60-80мин. Выходы продуктов реакции составили от 50 до 86%.



где **R^1=2-NO_2, R^2=4-OMe (1а, 3а), R^1= 2-Br, R^2=4-Me (1б, 3б), R^1=2-Cl, R^2=3-Cl (1в, 3в), R^1=H, R^2=4-$S(O_2)NH_2$(1г, 3г).**

Состав и строение полученных соединений (**3а-г**) подтверждены данными ЯМР ^{1}H и ИК спектроскопии.

В ИК спектрах соединений **3а-г** имеются характеристические полосы валентных колебаний атомов водорода, присоединенных к атомам N, при 3290-3250 см$^{-1}$, полосы валентных и деформационных колебаний групп С-$H_{аром.}$ при 2955-2864 и 814-800 см$^{-1}$ соответственно. Группа С-О-С дает полосу поглощения в области 1261-1233 см$^{-1}$ для валентных и 1025-1012 см$^{-1}$ для деформационных колебаний.

В спектрах ЯМР ^{1}H производных акридино[4,3-*c*]акридиндиона присутствует синглет в области 10.68 м.д., относящийся к протону NH-группы. Дублет при 7,22 м.д. следует приписать протонам при $C^{7;15}$ нафталинового ядра, протоны, связанные с $C^{6;14}$ проявляются в виде дублета при 6.91 м.д. Протоны двух фурановых колец проявляются в виде двух синглетных сигналов при 6.77 м.д. для $C^{4';4''}$-H и при 6.20 м.д. для $C^{3';3''}$-H. Синглет в области 5.14 м.д. соответствует протонам при $C^{8;16}$. Два сигнала в виде синглетов со значениями химсдвига 2.57 м.д. и 1.98 м.д. принадлежат протонам при $C^{2;10}$ и $C^{4;12}$ соответственно. Протоны четырех метильных групп проявляются в спектрах в виде синглета в сильном поле при 1.15 м.д.

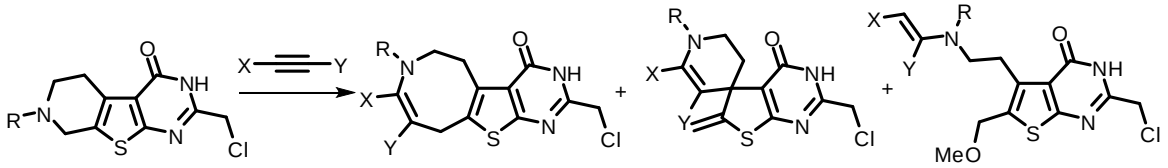
Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант №Х11К-028) и государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект №Ф41.3/008).

СИНТЕЗ ПИРИМИДО[5’,4’:4,5]ТИЕНО[3,2-*D*]АЗОЦИНОВ И СПИРО[ПИРИДИН-4,5’-ТИЕНО[2,3-*D*]ПИРИМИДИНОВ] 2-ХЛОРМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПО ПИРИМИДИНОВОМУ КОЛЬЦУ

С. А. Ковалева, В. А. Ивлев, Т. Н. Борисова, А. А. Титов

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: chemistron@mail.ru

Изучены трансформации 2-хлорметилзамещенных тетрагидропиридотиенопиримидинов **1** с различными радикалами у атома азота тетрагидропиридинового фрагмента под действием АДКЭ, метилпропиолата и ацетилацетилена в метаноле и ацетонитриле.



1 **2** **3** **4**

R=Me, Pr-*i*, Bn ; X=H, CO_2Me ; Y=CO_2Me, COMe

Основными продуктами трансформации являются пиримидотиеноазоцины **2** и спиро[пиридин-4,5’-тиено[2,3-*d*]пиримидины] **3**. Соотношение **2** и **3** в реакционных смесях зависит от радикала у пиперидинового атома, заместителей в алкине и растворителя. В метаноле реакции сопровождаются образованием 6-метоксиметилзамещенных тиенопиримидинов **4**. У *N*-изопропилзамещенного **1** в смесях преобладают спиросоединения **3**, а у *N*-метил и *N*-бензилзамещенных азоцины **2**. Обработка после отгонки метанола триметилсилилтрифлатом реакционной смеси *N*-изопропилзамещенного **1** с АДКЭ позволила увеличить выход соответствующего спирана **3** до 86%. Хлорзамещенные **2** и **3** действием первичных аминов превращены в соответствующие аминометилзамещенные.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК – 182.2012.2).

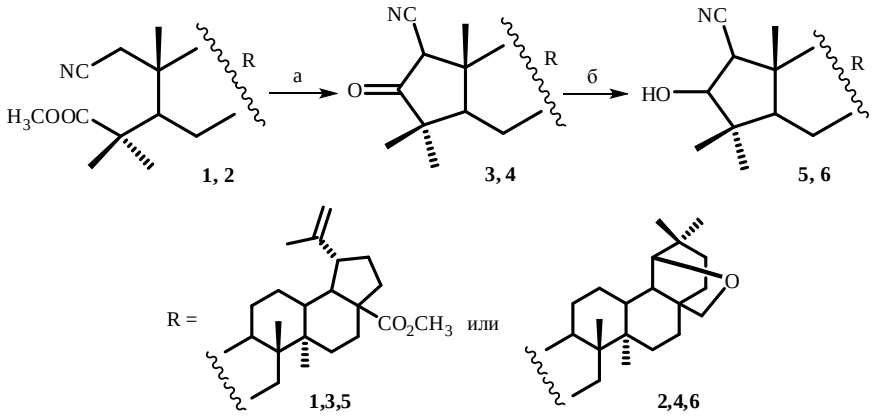
СИНТЕЗ А-ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ α-КЕТОНИТРИЛОВ НА ОСНОВЕ 2,3-СЕКОТРИТЕРПЕНОИДОВ

Е.В. Игошева, И.А. Толмачева, В.В. Гришко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3. E-mail: grishko@aport.ru

Ранее [1] внутримолекулярной циклизацией 2,3-секотритерпеновых альдегидонитрилов и их 1,4-динитрильных производных в условиях реакции Торпа [2] нами были получены цитотоксичные тритерпеноиды с 1-циано-1-еновым фрагментом в пентацикле А – структурные аналоги биологически активной цеанотовой кислоты [3].

В продолжение исследований в условиях основного катализа [2] циклизацией метиловых эфиров 2,3-секотритерпеновых С-3 карбоновых кислот **1**,**2** [4] синтезированы А-пентациклические кетонитрилы **3**,**4**, восстановление которых привело к образованию соответствующих 1-циано-3-гидроксипроизводных **5**,**6**. Изучена цитотоксическая активность полученных соединений.



Реагенты и условия реакции: (а) *t*-BuOH, *t*-BuOK (б) $NaBH_4$, CH_3OH

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Программы Президиума РАН «Фундаментальные науки - медицине» (№ 12-П-3-1009) и Молодежного проекта УрО РАН (№ 11-3-НП-570).

Литература

[1] Н.В. Галайко, И.А. Толмачева, В.В. Гришко. *Сборник докладов и тезисов IV Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ»*. С. Петербург. **2010**, 23-24.

[2] Fraiser F. Fleming, Brian C. Shook. Nitrile anion cyclizations. *Tetrahedron*. **2001**, *58*, 1-23.

[3] S. Suksamrarn, P. Panseeta, S. Kunchanawatta, T. Distaporn, S. Ruktasing, A. Suksamrarn. *Chem. Pharm. Bull*. **2006**, *54*, 535-537.

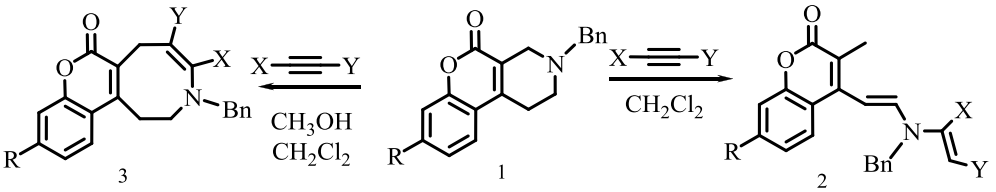
[4] И.А. Толмачева, А.В. Назаров, О.А. Майорова, В.В. Гришко. *Химия прир. соед*. **2008**, *46*, 491-494.

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КУМАРИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АКТИВИРОВАННЫХ АЛКИНОВ

В.В. Ильюшенкова, Л.Н. Куликова

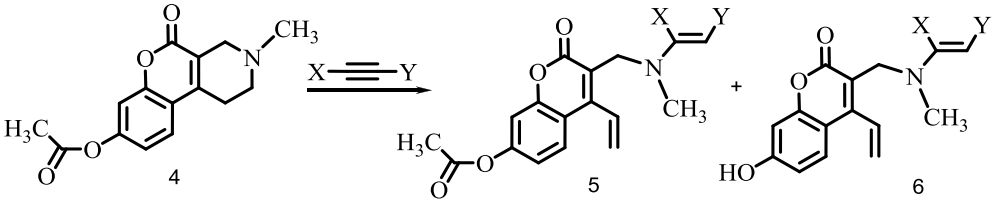
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: v.ilyushenkova@gmail.com

Ранее было показано [1], что при взаимодействии *N*-бензилтетрагидрохромено[3,4-*c*]пиридина **1** с метилпропиолатом и ацетилацетиленом в зависимости от используемого растворителя происходит образование замещенных кумаринов **2** или хромено[4,3-*d*]азоцина **3**.



X=H, Y=CO_2Me;
X=H, Y=COMe;
R=OCOMe

При проведении аналогичных реакций с *N*-метилтетрагидрохромено[3,4-*c*]пиридина **4** и метилпропиолатом или АДКЭ вместо ожидаемых продуктов были получены соответствующие винилы **5** и **6**. Причем при проведении реакции в дихлорметане образуется исключительно винил **5**, а при использовании смеси растворителей дихлорметан-метанол наряду с **5** всегда получается **6** в соотношении 1:1 вероятно в результате реакции переэтерификации.



X=H, Y=CO_2Me;
X=Y=CO_2Me;

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00164)

Литература

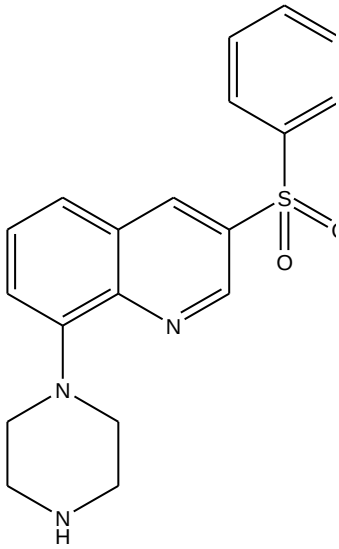
[1] L.V. Voskressensky, L.N. Kulikova, S.V. Gozun, V.N. Khrustalev, T.N. Borisova, A.V. Listratova, M.V. Ovcharov, A.V. Varlamov. *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 4189-4191

ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ SB-742457

А.В. Иващенко[1,2], М.Г. Кадиева[1], О.Д. Митькин[1]

[1]*Исследовательский институт химического разнообразия, Химки, Московская обл., Россия*
[2]*Avineuro Pharm., Inc., San Diego, USA*
E-mail: kadieva@iihr.ru

SB-742457 (8-пиперазин-1-ил-3-фенилсульфонил-хинолин), антагонист (pK_i^f = 9,2, pK_i^b = 9,6) серотониновых 5-HT_6 рецепторов в течение ряда лет исследуется компанией GlaxoSmithKline в качестве потенциального лекарственного препарата для лечения болезни Альцгеймера [1,2]. Мы синтезировали данное соединение и изучили его рецепторную активность при концентрации 10 μM и 1 μM в условиях конкурентного радиолигандного связывания на панели, включающей 33 рецептора (результаты представлены на рисунке). Обсуждается спектр его потенциального фармакологического действия и перспективы применения в терапевтической практике.



SB-742457

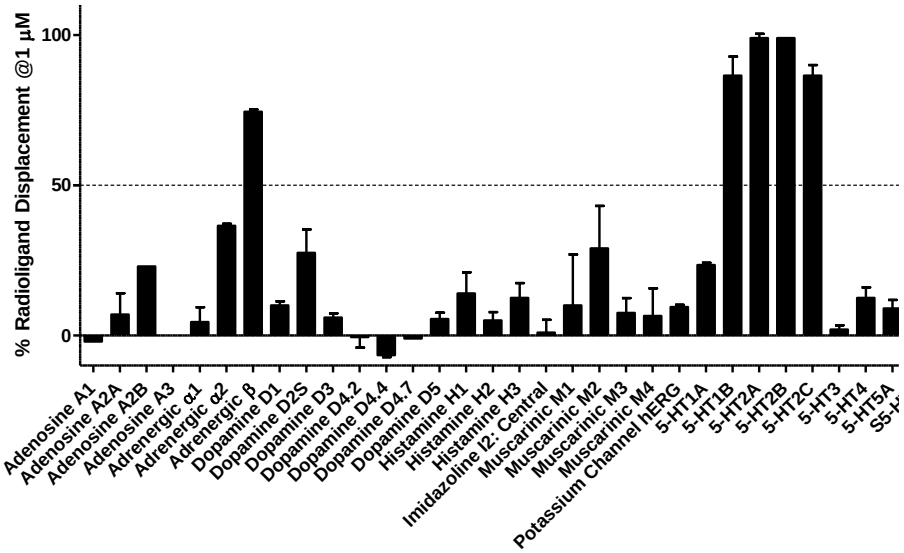


Рисунок. Спектр фармакологической активности 1μM 5-HT_6R антагониста **SB-742457** в условиях конкурентного радиолигандного связывания.

.

Литература

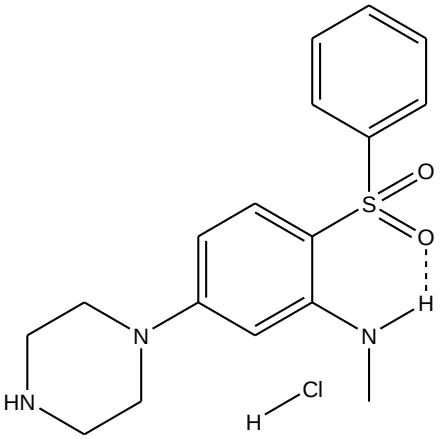
1. L. Osherovich. *BioCentury*, *The Bernstinn Report on Biobusiness*, Oct. 24, **2011**, A8-28.
2. Maher-Edwards G. et al. *Int. J. Geriatr. Psychiatry* **2011**, *26*, 536-544.

СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТИЛ-(3-ПИПЕРАЗИН-1-ИЛ-6-ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛФЕНИЛ)-АМИНА

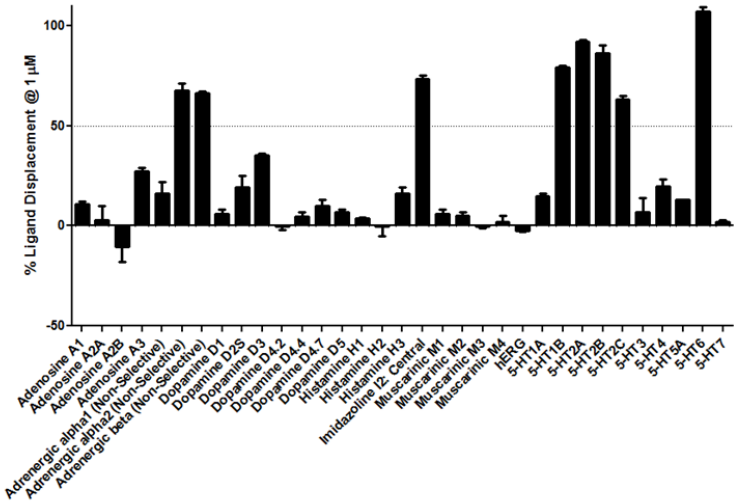
А.В. Иващенко[1,2], М.Г. Кадиева[1], О.Д. Митькин[1]

[1]*Исследовательский институт химического разнообразия, Химки, Московская обл., Россия*
[2]*Avineuro Pharm., Inc., San Diego, USA*
E-mail: kadieva@iihr.ru

В рамках разработки новых высокоэффективных лекарственных препаратов для лечения заболеваний центральной нервной системы нами был осуществлен синтез и изучен спектр рецепторной активности метил-(3-пиперазин-1-ил-6-фенилсульфонилфенил)-амина **AVN-561**. Связывание с белками-мишенями изучалось на панели включающей 33 рецептора [1].



AVN-561



Спектр фармакологической активности 1 µM AVN-561 на панели, включающей 33 рецептора в условия конкурентного радиолигандного связывания.

Было установлено, что **AVN-561** характеризуется высоким сродством к ряду рецепторов. Так, он является мощным лигандом 5-HT_6 рецепторов (K_i^b = 160 hM); при концентрации 1 µM связывание составляет 79% с серотониновыми 5-HT_{1B} рецепторами, 92% с 5-HT_{2A} рецепторами, 86% с 5-HT_{2B} рецепторами, 63% с 5-HT_{2C} рецепторами, 107% с 5-HT_6 рецепторами на 73% с центральными имидазолиновыми I_2 рецепторами, на 68% с α_2-адренорецепторами и 66% с неселективными β-адренорецепторами. Предполагается, что аффинность **AVN-561** обусловлена, в том числе и формированием внутримолекулярной водородной связи

Очевидно, что изучаемое соединение представляет несомненный фармакологический интерес и может служить для дальнейшей разработки новых лекарственных препаратов на его основе.

Литература

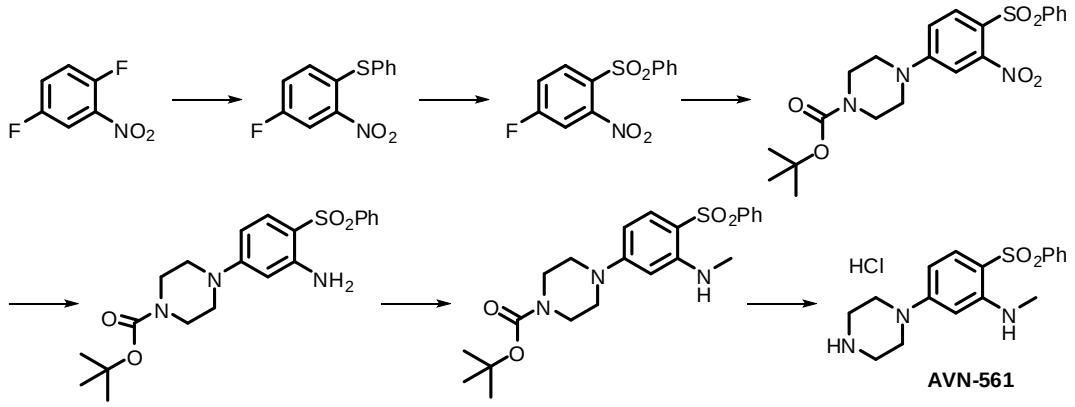
1. Иващенко А.В., Митькин О.Д., Кадиева М.Г. Замещенные метил-амины, антагонисты серотониновых 5-HT_6 рецепторов, способы получения и применения. Заявка на патент № 2010152052/04 от 21.12.2010.

СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТИЛ-(3-ПИПЕРАЗИН-1-ИЛ-6-ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛФЕНИЛ)-АМИНА

А.В. Иващенко[1,2], М.Г. Кадиева[1], О.Д. Митькин[1]

[1]*Исследовательский институт химического разнообразия, Химки, Московская обл., Россия*
[2]*Avineuro Pharm., Inc., San Diego, USA*
E-mail: kadieva@iihr.ru

В рамках разработки высокоэффективных лекарственных препаратов для лечения заболеваний центральной нервной системы, нами был существлен синтез нового производного дифенилсульфона - метил-(3-пиперазин-1-ил-6-фенилсульфонилфенил)-амина **AVN-561**, молекула которого стабилизирована за счет образования внутримолекулярной водородной связи [1], и изучен спектр его рецепторной активности и селективности на панели, включающей 33 рецептора .



Установлено, что **AVN-561** характеризуется сродством к серотониновым и адреналиновым рецепторам: при концентрации 1 μM наблюдается вытеснение 79% радиолиганда из активного сайта 5-HT_{1B} рецептора, 92% - из 5-HT_{2A} рецептора, 86% - из5-HT_{2B} рецептора, 63% - из 5-HT_{2C} рецептора и 107% - из 5-HT_6 рецептора (K_i^b = 160 nM). Что же касается других рецепторов, то при той же концентрации имеет место вытеснение 68% радиолиганда из активного сайта α_2 адренорецептора, 66: - из β адренорецептора и 73% - из центральных имидазолиновых I_2. Полученные результаты обусловливают целесообразность дальнейшего изучения фармакологического потенциала **AVN-561.**

Литература

[1] Иващенко А.В., Митькин О.Д., Кадиева М.Г. Замещенные метил-амины, антагонисты серотониновых 5-HT_6 рецепторов, способы получения и применения. Патент РФ по заявке 2010152052/04(075315) от 21.12.2010.

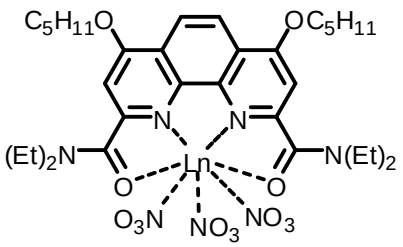
ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОИОНА НА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ФЕНАНТРОЛИНОВОГО КОМПЛЕКСА С СОЛЯМИ ЛАНТАНОИДОВ

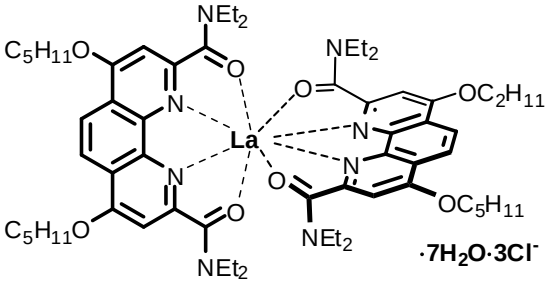
Е.Н. Кириченко, М.Д. Решетова, Н.Е. Борисова

Московский Государственный Университет им. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
e-mail: kirichenko_elena@mail.ru

Объектом наших исследований являются тетродентантные лиганды на основе бис-(*N*,*N*-дизамещенных) амидов производных фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты. Это перспективные соединения для экстракции ионов редкоземельных элементов и актинидов, поскольку они способны координировать металлы, имеющие большой радиус и высокие координационные числа.

В данной работе мы изучили комплексы с нитратами лантаноидов одного из таких лигандов, а именно, ди-(*N*,*N*'-диэтил)амида 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты. Полученные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР, ИК, ЭА и масс-спектрометрии.





Данные масс-спектрометрии

Соль	m/z (100%)	Найденный состав	Ln:L
$La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$	814	[La(L)(NO3)$_2$]+	1:1
$Eu(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$	827	[Eu(L)(NO3)$_2$]+	1:1
$Gd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$	832	[Gd(L)(NO3)$_2$]+	1:1
$Tb(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$	834	[Tb(L)(NO3)$_2$]+	1:1
$LaCl_3{\cdot}7H_2O$	1473	[La(L)$_2$(H2O)$_7$]Cl_3	1:2

Было установлено, что все комплексы с нитратами лантаноидов имеют состав металл:лиганд 1:1. Оказалось, что при замене противоиона стехиометрический состав комплекса может измениться. Так в масс-спектре комплекса рассматриваемого лиганда с хлоридом лантана основным детектируемым сигналом является кластер пиков, соответствующий составу $[La(L)_2(H_2O)_7]Cl_3$.

Исследование выполнено в рамках научно-образовательного центра «Супрамолекулярная химия переходных и пост-переходных металлов – новые материалы и приложения» при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и РФФИ 10-03-01163.

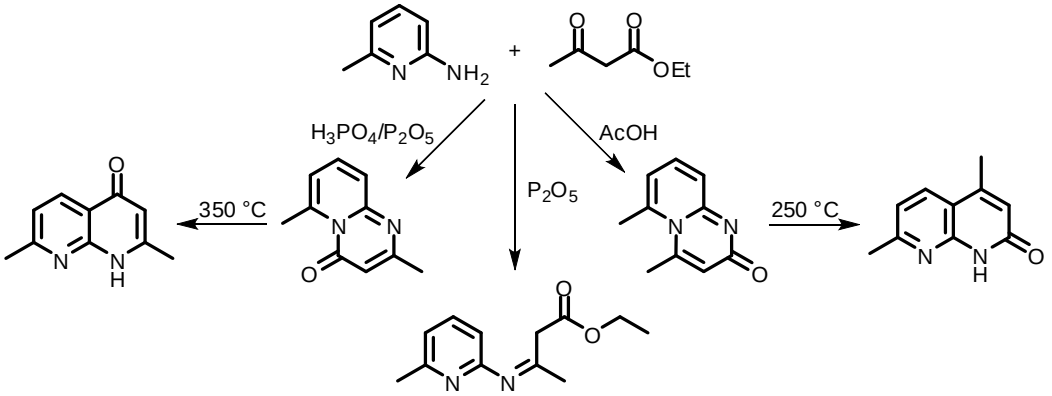
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОДУКТ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ 6-МЕТИЛ-2-АМИНОПИРИДИНА С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

Е.Н. Кириченко, М.Д. Решетова, Н.Е. Борисова

Московский Государственный Университет им. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
e-mail: kirichenko_elena@mail.ru

В настоящее время 1,8-нафтиридины, их предшественники и производные находятся в поле интересов эксперементальной химии. Такой интерес к этим соединениям обусловлен широким спектром их практического применения. Методы синтеза нафтиридиновых ядер содержат в своей основе процесс надстраивания шестичленного гетероцикла на пиридиновый фрагмент.

Реакция конденсации 6-метил-2-аминопиридина с ацетоуксусным эфиром представляет интерес, как возможность выхода на нафтиридиновые структуры. Используя для этой конденсации разные кислотные катализаторы, мы нашли, что структура продуктов реакции зависит от природы кислотного катализатора, который одновременно является также водоотнимающим агентом и растворителем.



В полифосфорной кислоте циклизация происходит по атому азота пиридина с образованием 2,6-диметил-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-4-она, который на следующей стадии при 320-350°С изомеризуется до циклической системы 1,8-нафтиридинона [1].

При конденсации 6-метил-2-аминопиридина с ацетоуксусным эфиром в уксусной кислоте происходит ацилирование экзоциклической аминогруппы с последующим замыканием цикла и образованием 4,6-диметил-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-2-она, который на второй стадии термически перегруппировывается в 4,7-диметил-1,8-нафтиридин-2-он. В присутствии оксида фосфора ацетоуксусный эфир с 6-метил-2-аминопиридином образует только азометиновое производное, которое не циклизуется при нагревании.

Исследование выполнено в рамках научно-образовательного центра «Супрамолекулярная химия переходных и пост-переходных металлов – новые материалы и приложения» при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и РФФИ 10-03-01163.

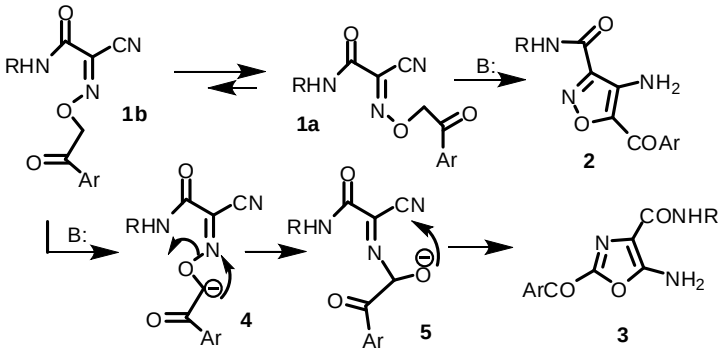
Литература

[1] Christopher J. Chandler, Leslie W. Deady, James A. Reiss, Vasilios Tzimos. *J. Heterocyclic Chem.* **1982**, *19*, 1017–1019.

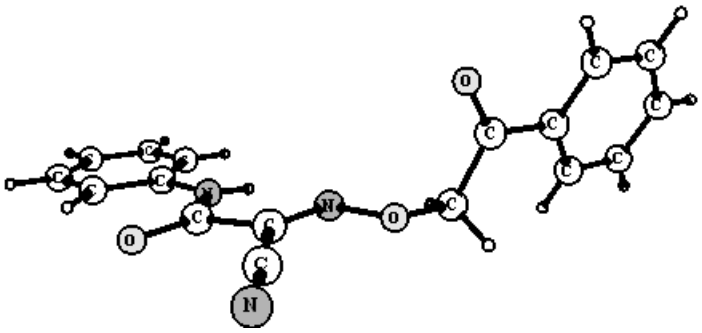
КООРДИНАЦИЯ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ 5-АМИНООКСАЗОЛОВ В ЦИКЛИЗАЦИИ ОКСИМИНОНИТРИЛОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИИ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ.

В.П. Кислый, Е.Б. Данилова
Институт Органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: vkislyi@yandex.ru

Ранее было установлено[1,2], что получение 4-аминоизоксазолов **2** из оксиминонитрилов **1** возможно только в присутствии ионов металлов (Li), проведение циклизации действием триэтиламина приводит к осмолению. В зависимости от строения соли и условий реакции побочно образуются 5-аминооксазолы **3**, строение которых было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа[2].



Методом функционала плотности (B3LYP/6-311++G(d,p)) были исследованы поверхности потенциальной энергии (PPE) объединенных молекулярных систем оксиминонитрил **1**–M; где M=Li, Na, Mg, Zn. Установлено, что в отсутствие ионов из нескольких конформационных форм оксиминонитрилов **1** наиболее стабильной является форма **1a** с приблизительно перпендикулярным разворотом двух фрагментов молекулы, весьма точно совпадающая со структурой вещества в кристалле (данные РСА).



Координация ионов металлов, предпочтительно протекающая по амидному кислороду, приводит к облегчению отрыва протона и активации нитрильной группы к присоединению карбаниона. Определены параметры переходного состояния для перегруппировки карбанион **4** -> анион **5**.

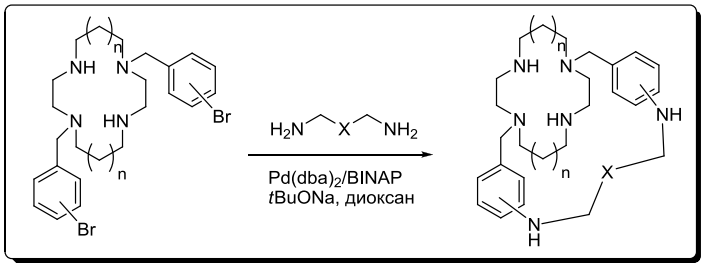
[1] K. Gewald, P. Bellmann and H.-J. Jänsch. 4-Aminoisoxazole durch Thorpe-Cyclisierung, *Liebigs Ann.Chem.* **1980**, *10*, 1623-1629
[2] В.П. Кислый, Е.Б. Данилова, В.В. Семенов, А.А. Яковенко, Ф.М. Долгушин. Конкурентное образование 4-аминоизоксазолов и 5-аминооксазолов в реакции циклизации О-алкилированных гидроксиминонитрилов. *Известия РАН, Серия химическая*, **2006**, *10*, 1773-1780.

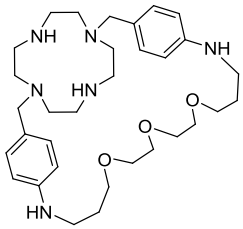
ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АМИНИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ МАКРОБИЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛЕНА И ЦИКЛАМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

С.М. Кобелев, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая

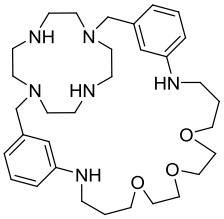
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
e-mail: sgkobelev@gmail.com

Макробициклические лиганды **L1-L6** синтезированы из соответствующих транс-бис(бромбензил)замещенных циклена и циклама методом палладий-катализируемого аминирования с использованием линейных диаминов.

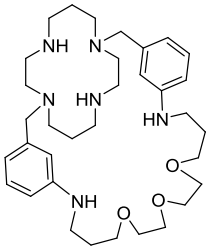




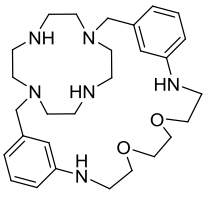
L1, 35%



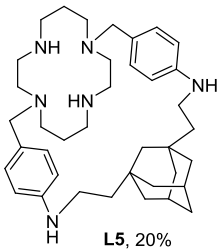
L2, 28%



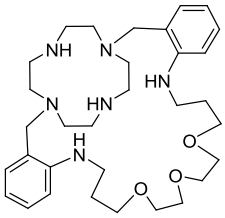
L3, 30%



L4, 16%



L5, 20%



L6, 39%

Проведено исследование связывания данными макробициклами следующих ионов: Zn(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), Ag(I). ЯМР-титрование растворов макробициклов (C = 0.02-0.05 M) проводили растворами нитратов металлов (C = 0.2 M), в качестве растворителей применяли CD_3OD и DMSO-d_6. Результаты ЯМР-титрования в сильной степени зависят от строения макробициклов, природы металлов и используемого растворителя. Во всех случаях образующиеся комплексы оказались кинетически устойчивыми, т.е. обмен металла между молекулами лиганда происходит медленно в шкале времени ЯМР, в результате чего возможно одновременное наблюдение сигналов исходного лиганда и комплексов, комплексообразование происходило быстро и не требовало дополнительного времени для установления равновесия. В подавляющем большинстве экспериментов наблюдалось образование комплексов состава лиганд/металл 1:1, для некоторых комплексов удалось рассчитать константы устойчивости. Титрование лиганда **L6** нитратами Zn(II), Cd(II) и Pb(II) проводили как при 25 °C, так и при 90 °C. Найдено, что устойчивость комплексов в очень сильной степени определяется природой макробицикла и металла, значения констант различаются на два порядка (lg*K* 2.04 - 4.03). В целом более устойчивые комплексы образованы макробициклами, содержащими оксадиаминовые цепи, *мета*- или *пара*-аминобензильные ароматические спейсеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00735).

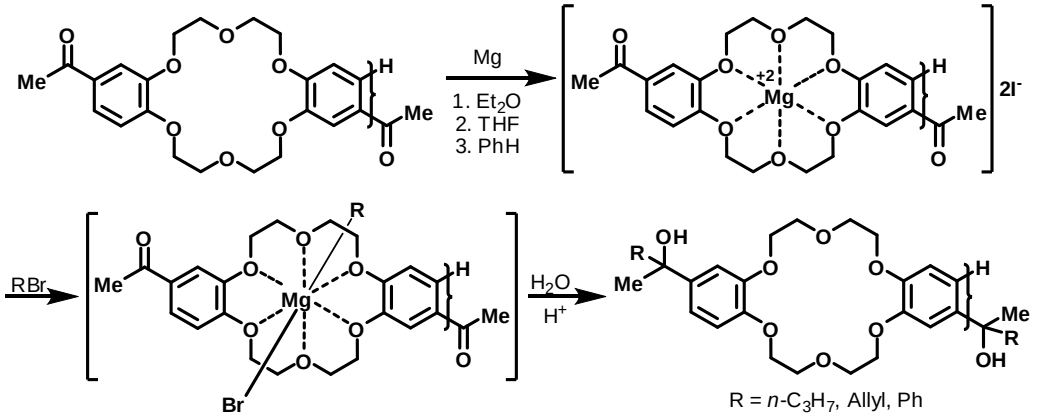
ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ СПИРТОВ РЕАКЦИЕЙ ГРИНЬЯРА НА ОСНОВЕ 4’,4”(5”)-ДИАЦЕТИЛДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Л.К. Козинская, Д.В. Кузнецов, А.К. Ташмухамедова

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, 100174, Ташкент, Вузгородок, химический факультет, e-mail: tas-ainisa@yandex.ru

Сэм и Симмонс продемонстрировали возможность применения краун-эфиров в качестве катализаторов фазового переноса в различных реакциях [1]. Богатский с сотр. получили комплексы дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) с алкил(арил)магний(кальций) галогенидами и использовали их в реакции Гриньяра для получения одноатомных жирных и жирноароматических спиртов [2].

Представлялось интересным использовать 4’,4”(5”)-диацетил-ДБ18К6 в реакции Гриньяра с *н*-пропил- , аллил- и фенил- бромидами, как в среде эфира (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран), так и условиях межфазного катализа (бензол). Синтезы третичных спиртов проводились по следующей схеме:



Образующийся комплекс магния с макроциклом и алкилбромидом, изображенный на схеме, согласуется с данными работ выше указанных авторов [2].

Увеличение выхода продукта, проведение реакции в более короткий срок за счет более высокой температуры кипения бензола по сравнению с эфирами, а так же упрощение выделения спиртов указывает, что методика проведения синтезов в бензоле более препаративная чем в эфирах.

Структуры полученных соединений были подтверждены химическими, спектральными и хроматографическими методами.

Литература

[1] D.J. Sam, H.E. Simmons. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 4024.

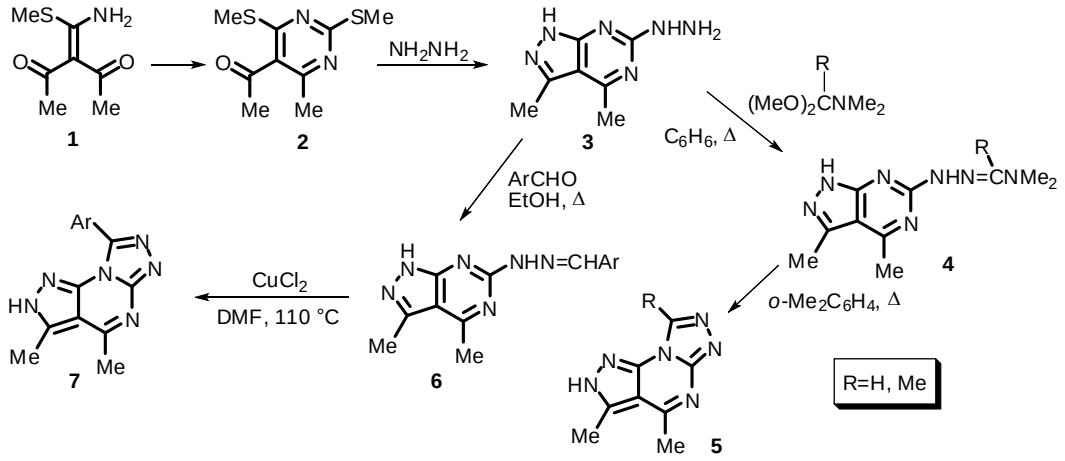
[2] А.В. Богатский, Т.К. Чумаченко, Н.Г. Лукьяненко, Л.Н. Лямцева, И.А. Старовойт, *ДАН СССР*, **1980**, *251*, 113-115.

ПОСТРОЕНИЕ ПИРАЗОЛО[4,3-*e*][1,2,4]ТРИАЗОЛО[4,3-*a*]ПИРИМИДИНОВОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ N,S-АЦЕТАЛЯ ДИАЦЕТИЛКЕТЕНА

Комков А.В., Баранин С.В., Дорохов В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.
119991 Москва, Ленинский проспект, 47. E-mail: vador@ioc.ac.ru

Пиразолотриазолопиримидины следует рассматривать как соединения, содержащие два изомерных пуринам фрагмента: пиразолопиримидиновый и триазолопиримидиновый, что делает их интересными в биологическом отношении. Нами разработан способ построения мало изученной пиразоло[4,3-*e*][1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пиримидиновой системы.



Найдено, что полученный ранее [1] из легко доступного *N,S*-ацеталя диацетилкетена **1** диметилсульфанилпиримидин **2** превращается под действием гидразингидрата в 6-гидразинопиразолопиримидин **3**. Конденсация последнего с ацеталями амидов или альдегидами приводит к пиразолопиримидинам **4** и **6**, из которых при кипячении в *о*-ксилоле или под действием окислителя ($CuCl_2$) образуются соответственно пиразолотриазолопиримидины **5** и **7**.

Структура соединений **3-7** подтверждена спектрами ЯМР ^{1}H и ^{13}C и масс-спектрами, а направление циклизации пиразолопиримидинов **4** и **6**, которое протекает по атому N(7), а не по атому N(5), было установлено на основании двумерных спектров ЯМР $^{1}H/^{15}N$ HMBC.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”.

Литература

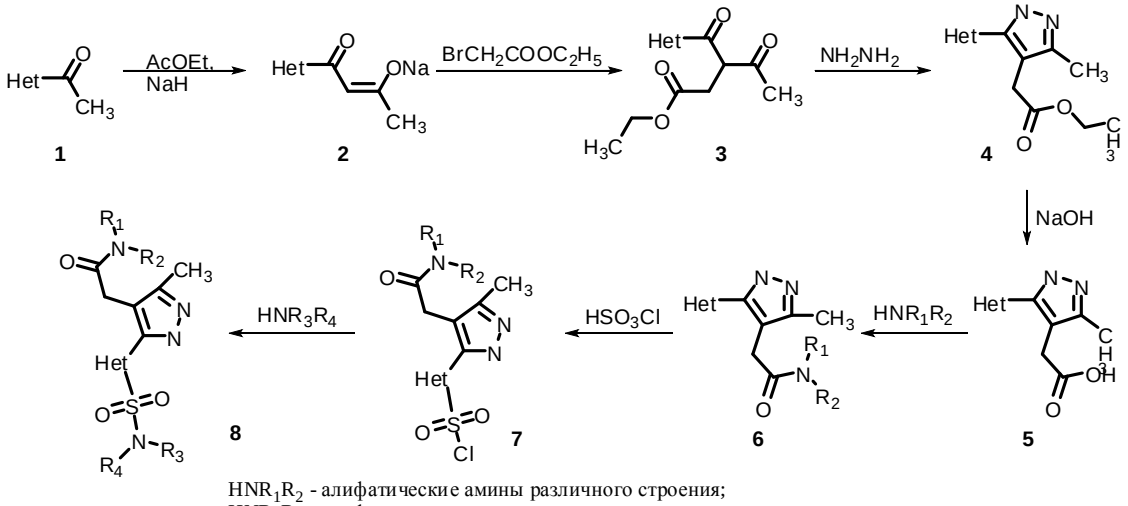
[1] V. Dorokhov, A. Komkov, S. Baranin. Diacetylketene *N,S*-acetals in synthesis of new functionalized 2(1*H*)-pyrimidinethiones. *ARKIVOC*, **2003**, xiv, 178-186.

СИНТЕЗ НОВЫХ СУЛЬФАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРИЛ-ПИРАЗОЛЬНЫХ СИСТЕМ

Н.Е. Шувагина, М.К. Корсаков, М.В. Дорогов

ФГБОУ ВПО “Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского”, Ярославль, Россия
e-mail: MKKors@mail.ru

В рамках работы по изучению биологической активности сульфаниламидных производных низкомолекулярных гетероциклов нами был разработан подход к синтезу гетерил-пиразолов, содержащих одновременно две периферические фармакофорные группы (сульфаниламидную и карбоксамидную). В качестве гетерильной составляющей билдинг-блока были использованы 5-тиофенил, 5-фуранил, 5-(5-метил-тиофенил) и 5-(5-метил-фуранил). С помощью компьютерного моделирования физико-химических свойств молекул было проведено синтетическое планирование для получения библиотеки структурных аналогов **8**, обладающих наибольшей вероятностью проявления высокой биологической активности.



HNR_1R_2 - алифатические амины различного строения;
HNR_3R_4 - алифатические и ароматические амины различного строения.

Многостадийная синтетическая схема включала две последовательные реакции амидирования карбоксильной и сульфохлоридной функциональной групп. При этом для исключения возможности получения изомерных продуктов сульфохлорирования соединений **6**, в качестве карбоксамидной компоненты были использованы только производные первичных и вторичных алифатических аминов. Для определения строения и чистоты всех синтезированных в рамках работы соединений была использована совокупность методов совмещенной ЖХ-МС и ЯМР-спектроскопии.

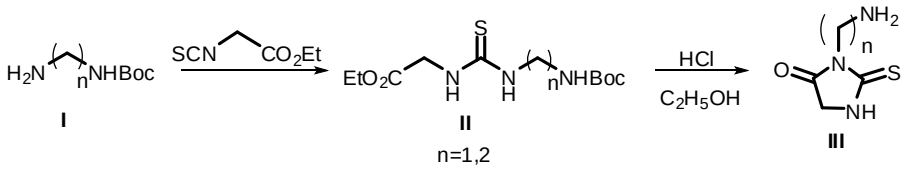
СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 2-ТИОГИДАНТОИНОВ СОДЕРЖАЩИХ АЛКИЛАМИННЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

О.О. Красновская, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык, Н.Л. Клячко, А.В. Кабанов

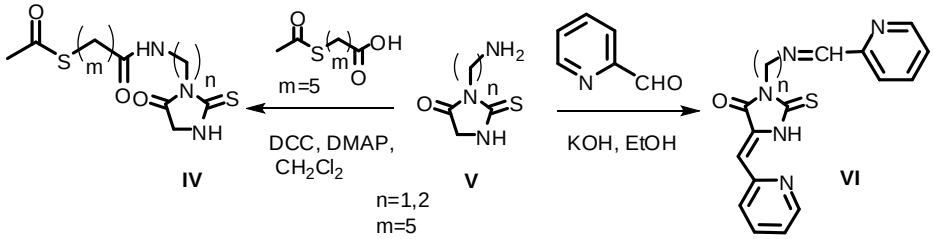
Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Ленинские годы, Москва, Россия, 119992
e-mail: krasnovskayao@mail.ru

Синтез координационных соединений на основе производных 2-тиоксо-имидазол-4-онов является актуальной задачей в связи с их потенциальной биологической и каталитической активностью. Ранее нами было показано, что производные 2-тиогидантоинов легко вступают в реакции комплексообразования с ионами переходных металлов, такими как Cu(II), Ni(II) и Co(II). В данной работе синтезированы органические лиганды на основе 2-тиогидантоинов, содержащие в 3-м положении реакционноспособную алкиламинную группировку.

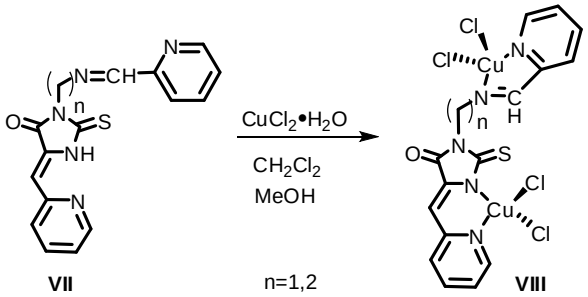
При взаимодействии изотиоционатэтилацетата с различными диаминами, защищенными по одному из аминных фрагментов BOC-группировкой, были получены тиогидантоины, содержащие в положении 3 алкиламинный заместитель:



Полученные соединения были введены в реакции конденсации с кислотами и 2-пиридинкарбальдегидом по приведенной схеме:



Лиганд **III** был изучен в реакциях комплексообразования с хлоридом меди(II):



Все полученные соединения охарактеризованы данными ЯМР и ИК-спектроскопии и элементного анализа.

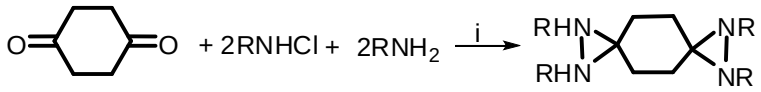
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №10-03-00667), Министерства образования и науки РФ (ГК 11.G34.31.0004, 16.740.11.0331, 16.740.11.0203), грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-2012).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЗИРИДИНА НА ОСНОВЕ 1,4-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНА

В.В. Кузнецов, С.Б. Гашев, В.Ю. Петухова, М.И Стручкова, Н.Н. Махова

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
e-mail: kuz@ioc.ac.ru

Ранее было установлено, что производные диазиридина обладают выраженной нейротропной активностью, и она выше у соединений с двумя диазиридиновыми циклами в молекуле [1]. В настоящей работе нами впервые осуществлен синтез производных диазиридина, содержащих в своем составе два диазиридиновых цикла на основе 1,4-циклогександиона по методике разработанной ранее нами [2].



i = $CHCl_2$, K_2CO_3, 22 °C, 12 ч. R = Me (34%), $-(CH_2)_3-$ (41%)

Строение полученных соединений было подтверждено совокупностью их физико-химических и спектральных характеристик. С помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C было установлено, что оба полученных соединения образуются в виде двух конформеров, предположительно различающихся кресловидной и ваннообразной конформацией циклогексанового фрагмента молекулы в соотношении конформеров 2 : 1.

Литература

[1] Р.Г. Костяновский, Г.В. Шустов, О.Г. Набиев, С.Н. Денисенко, С.А. Суханова, Э.Ф. Лаврецкая, “Синтез и психотропная активность функционально замещенных диазиридинов и бисдиазиридинов”, *Хим.-фарм. журнал,* **1986**, *20*, 671-674 [*Pharm. Chem. J.*, **1986**, *20*, 385-388 (Engl. Transl.)].

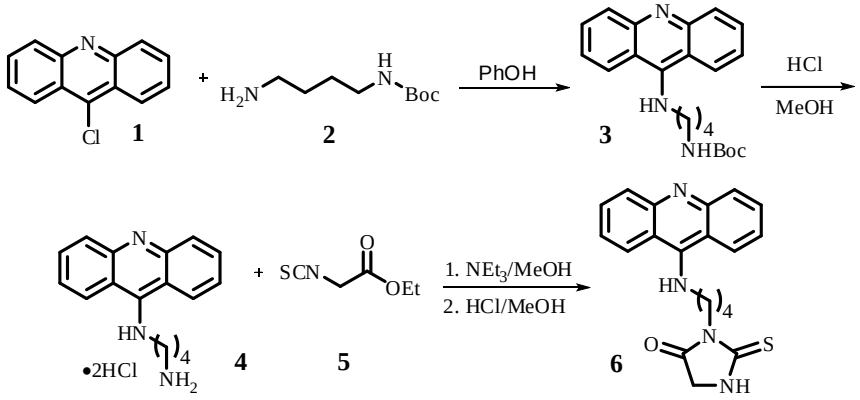
[2] N.N. Makhova, A. N. Mikhailyuk, V. V. Kuznetsov, S. A. Kutepov, P. A. Belyakov, “Effective synthesis of 1,2-di-, 1,2,3-tri-, 1,2,3,3-tetraalkyldiaziridines and 1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexanes”, *Mendeleev Commun.*, **2000**, 182-185.

СИНТЕЗ 2-ТИОКСО-ТЕТРАГИДРО-4*H*-ИМИДАЗОЛ-4-ОНА С ФЛУОРОФОРНЫМ ФРАГМЕНТОМ

О.Ю. Кузнецова, А. Г. Мажуга, Е. К. Белоглазкина, Н. В. Зык, Н. Л. Клячко, А. В. Кабанов

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,119991, Москва, Ленинские Горы, 1, стр. 3, e-mail: olyak1@mail.ru

2-Тиоксо-тетрагидро-4*H*-имидазол-4-оны обладают широким спектром биологической активности, в частности, противоопухолевой, противотромботической и противосудорожной. Недавно в нашей лаборатории было найдено, что производные 2-тиогидантоинов являются ингибиторами фермента теломеразы. Для удобства изучения механизма ингибирования, в структуре тиогидантоина необходимо наличие флуорофорной метки. Продолжая исследования в данной области, мы синтезировали производное 2-тиогидантоина содержащее флуорофорный акридиновый фрагмент по следующий схеме.



Акридин **4** был получен по модифицированному методу [1]. При перемешивании изотиоционата **5** с акридином **4** в присутствии двукратного избытка триэтиламина, и последующим кипячении в присутствии соляной кислоты в этаноле, был выделен тиогидантоин **6** с выходом 35%. В докладе будут приведены результаты биологических испытаний и физико-химических исследований полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК 11.G34.31.0004, 16.740.11.0331, 16.740.11.0203), грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-2012).

Литература

[1] R. Csuk et al. “Synthesis of pathogen inactivating nucleic acid intercalators”, *Eur. J. Med. Chem*, **2004**, *39*, 975-988.

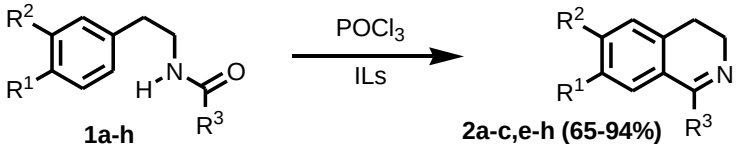
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА ПО РЕАКЦИИ БИШЛЕРА-НАПИРАЛЬСКОГО В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

А.С. Куликов, М.А. Епишина, М.И. Стручкова, Н.Н. Махова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии Наук (РАН), Москва, Россия
e-mail:mnn@ioc.ac.ru

В течение нескольких последних лет наши научные интересы связаны с использованием ионных жидкостей (ИЖ) в качестве реакционных сред и (или) катализаторов вместо обычных органических растворителей [1]. Проведение реакций в ИЖ относится к новой, быстро развивающейся области химии – «зеленой химии», поскольку ИЖ не горючи, не летучи, и могут быть регенерированы и многократно повторно использованы. Но главной особенностью ИЖ является их способность сольватировать различные диполярные интермедиаты, что приводит к ускорению многих проводимых в них реакций.

В настоящей работе исследована возможность осуществления реакции Бишлера-Напиральского в ИЖ: циклодегидратации *N*-ацил-2-ариламинов **1** в соответствующие 3,4-дигидроизохинолины **2** при использовании в качестве дегидратирующего реагента $POCl_3$. Известно, что для ускорения реакции Бишлера-Напиральского в ароматический фрагмент вводят активирующие MeO-группы, а отсутствие этих групп, или введение электроноакцепторных заместителей требует более жестких условий реакции. Можно было ожидать, что введение в реакцию амидов **1** в среде ИЖ позволит получить ожидаемые соединения **2** в более мягких условиях. В реакцию вводили серию ацетильных (R^3=Me) и бензоильных (R^3=Ph) производных 2-арилэтиламинов **1** с активирующими MeO-заместителями (**1a,b,e,f),** без заместителей (**1c,g)** и с электроноакцепторным Cl-заместителем в ароматическом цикле (**1d,h).**



1a-h **2a-c,e-h (65-94%)**

a $R^1 = R^2 = OMe$; **b** R^1= OMe, R^2 = H; **c** $R^1 = R^2$ = H; **d** R^1 = Cl, R^2 = H; R^3 = Me
e $R^1 = R^2 = OMe$; **f** R^1= OMe, R^2 = H; **g** $R^1 = R^2$ = H; **h** R^1 = Cl, R^2 = H; R^3 = Ph

Реакции проводили в нейтральной [bmim][PF_6] и «кислых» ИЖ - [emim][HSO_4], [emim][CF_3SO_3] и [bpyrr][CF_3SO_3]. Было показано, что ИЖ действительно имеют препаративные преимущества для проведения реакции Бишлера-Напиральского по сравнению с органическими растворителями. При введении в реакцию ацетильных производных **1a-c** удалось существенно уменьшить мольный избыток $POCl_3$ (2,5 вместо 9) по сравнению с литературными условиями при сохранении выхода выше 90%, причем наиболее эффективной оказалась «кислая» ИЖ [bpyrr][CF_3SO_3]. Аналогичная картина наблюдалась и для бензоильных производных **1e-h,** однако в этом случае потребовалось использование 9-мольного избытка $POCl_3$, а для амида **1h** с 4-ClC_6H_4-заместителем повышение температуры до 130 °C. Единственным исключением оказалось соединение **1d,** ацетильная защита в котором гидролизовалась в условиях реакции. ИЖ были во всех случаях регенерированы и многократно повторно использованы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке фирмы Merck KGA.

Литература

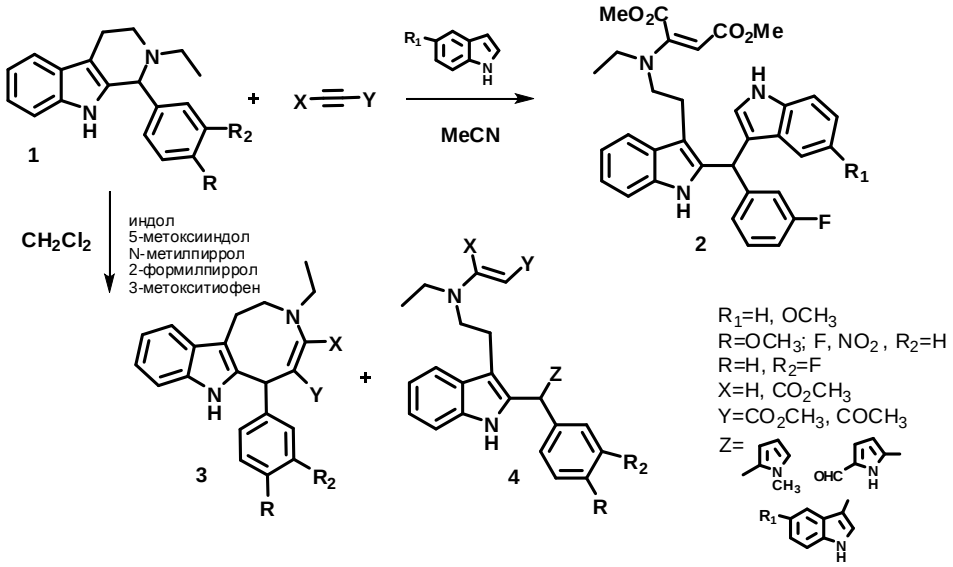
[1] S.G. Zlotin, N.N. Makhova, *Mendeleev Commun.*, **2010**, *20*, 63-71.

ТРАНСФОРМАЦИИ 1-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОЛИНОВ В ПРИСУТСТВИИ *π*-ИЗБЫТОЧНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ.

Л.Н. Куликова, А.С. Касаточкина, М.И. Бабаханова, А.А. Титов, Т.Н. Борисова

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: lnk1975@mail.ru

Изучены превращения 1-*п*-фторфенил(*п*-метоксифенил, *п*-нитрофнил)-2-этилтетрагидрокарболинов **1** с активированными алкинами в присутствии эквимолярных количеств индолов, *N*-метилпиррола, 2-формилпиррола и 3-метокситиофена.



Ранее было показано, что 1-*м*-фторфенилтетрагидрокарболин с АДКЭ и индолами образует в ацетонитриле триарилметаны **2** [1]. В дихлорметане карболины **1** с АДКЭ в присутствии индолов и пирролов образуют смеси **3** и **4**, состав которых зависит от радикала в арильном заместителе: при наличии незамещенного фенила соотношение продуктов составляет 1:2, в случае *п*-метоксифенилзамещенного – 1:1 и в случае *п*-нитрофенилзамещенного получено только 7% соответствующего азоцина. В присутствии 3-метокситиофена из 1-*п*-метоксифенилзамещенного карболина **1** в дихлорметане соответствующий азоцин выделен с выходом 96%. Полученные результаты дали основание к изучению превращений *м*-фторфенилзамещенного карболина **1** под действием метилпропиолата и ацетилацетилена в присутствии индола, *N*-метилпиррола, 2-формилпиррола. Во всех случаях образуются только соответствующие азоцины **3** с выходами 54%-76%, это на 20% выше, чем в случае проведения реакции без π-избыточных гетероциклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант (№ 11-03-90407 Укр-а)

Литература

[1] Л.Г. Воскресенский, Л.Н. Куликова, А.С. Касаточкина, А.В. Листратова, Флавьен А. Тозе, Т.Н. Борисова, А.В. Варламов. *ХГС* , **2010**, 1253-1255

ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ *N,S,O*-СОДЕРЖАЩИХ Р-ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ КИСЛОТ Р(III) В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ С МЕТАЛЛАМИ I и VIII ГРУПП

Л.И. Куршева, О.Н. Катаева, Д.Б. Криволапов, А.Т. Губайдуллин, Э.С. Батыева, И.А. Литвинов, О.Г. Синяшин

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия, ул. Арбузова 8, 420088, e-mail: kursheva@iopc.knc.ru

Структурные данные для комплексов на основе эфиров кислот P(III), $P(ER_n)_3$ (E = *O, N, S*; n=1 или 2), и металлов I и VIII групп представлены, в основном, на примере соединений со стерически загруженными лигандами с координацией металла только по атому фосфора. При этом связывающая способность второго донорного центра (*O, N, S*) в лиганде не рассматривается. Однако возможная конкуренция между атомами фосфора и элемента при связывании с металлом и число донорных атомов, участвующих в координации обусловливают их различное координационное поведение при комплексообразовании.

Нами на основе реакции *P*-лигандов – тиофосфитов, амидофосфитов и *P*-подандов - полиоксаалкилфосфитов, с галогенидами Cu(I), Cu(II), Co(II) синтезированы новые фосформеталлсодержащие комплексные соединения, и установлена их структура методом рентгеноструктурного анализа.

Найдено, что тиофосфиты существенно отличаются по своим координационным свойствам от фосфитов и амидофосфитов, главным образом благодаря участию в координации с металлом второго донорного центра - атома серы, а также возможных трансформаций лиганда в координационной сфере металла. В результате *P,S*-лиганды образуют с галогенидами Cu(I), Cu(II), Co(II) моно-, тетра- и полиядерные комплексы разнообразной структуры - полимерной циклической или кластерной, кубоподобной или ступенчатой, с различной координацией - от монодентатной через атом фосфора до би- или тридентатной через атомы фосфора и серы.

Напротив, *P,N*-лиганды как с Cu(I), так и с Cu(II) образуют только монодентатные Cu(I)- комплексы с координацией меди по атому фосфора, а с Co(II) - комплексы с координацией металла по атому кислорода через трансформацию амидофосфита в амидофосфат с последующим комплексообразованием.

P-поданды, несущие полиоксаэтиленовые цепочки различной длины, образуют два типа координационных соединений: первый - нейтральные комплексы полиоксаалкилфосфитов с Cu(I) с координацией металла по атому фосфора; второй- ионные соединения *O,P*-подандов с Cu(II) или Co(II), в которых металлический катион координирован со всеми атомами кислорода оксаалкильных цепочек по типу ионных каналов.

Полученные результаты демонстрируют, что изученные *P*-лиганды и *P*-поданды образуют новые структурные типы координационных соединений. Это открывает перспективы создания комплексов, которые могут служить прекурсорами для построения новых мостиковых (через металл) димеров, тримеров или координационных полимеров, а также для изучения различных аспектов их химических, магнитных и каталитических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-03-00479 а).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ФЕНОЛОВ С ХИНОНАМИ И ЕГО РОЛЬ В ИНГИБИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Л.И. Мазалецкая, Г.В. Карпухина

Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
e-mail:lim@sky.chph.ras.ru

Образование комплексов с переносом заряда вследствие донорно-акцепторного взаимодействия ароматических аминов различного строения и замещенных фенолов (InH) с соединениями класса хинонов (Q) наблюдали по изменению спектральных характеристик и появлению новых полос в электронных спектрах поглощения. Так, для смесей ароматических аминов с тетрахлор-*п*-бензохиноном (ТХХ) полосы переноса заряда обнаружены в области λ = 630-800 нм, а измеренные константы равновесия образующихся комплексов в зависимости от строения амина изменяются от 0.63 (дифениламин) до 2.5 л/моль (4,4□-диметоксидифениламин). Для смесей ТХХ с замещенными фенолами полосы поглощения сдвинуты в коротковолновую область и составляют λ = 608 нм для 4-метоксифенола и λ = 543 нм для 2,4,6-триметилфенола.

Известно, что ингибиторы класса ароматических аминов, фенолов и хинонов являются антиоксидантами и тормозят развитие цепного процесса окисления различных органических соединений. В результате взаимодействия InH с Q происходит усиление ингибирующего действия смесей (синергизм) по сравнению с аддитивным. Эффект синергизма для бинарных смесей антиоксидантов InH с Q наблюдали в процессе окисления углеводородов, термоокислительной полимеризации стирола и радикальной полимеризации метилметакрилата. Большой интерес представляют результаты, полученные в случае радикальной полимеризации метилметакрилата в отсутствие кислорода. В этой системе взятые по отдельности InH и Q не влияют на скорость процесса, концентрация InH остается неизменной. В присутствии смеси наблюдается весьма заметное торможение полимеризации, при этом происходит расходование InH. Установлен механизм ингибирующего действия смесей, заключающийся в активации InH за счет комплексообразования и последующего переноса атома H к растущему радикалу. Это подтверждается тем, что в присутствии ТХХ продуктом превращения дифенил-*п*-фенилендиамина является хинондиимин.

В качестве альтернативного механизма для ряда смесей, например, для смеси 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и соответствующего пирокатехина, может рассматриваться перенос атома водорода от InH к Q. В результате взаимодействия образуются зарегистрированные методом ЭПР феноксильные радикалы, на которых осуществляется гибель цепи.

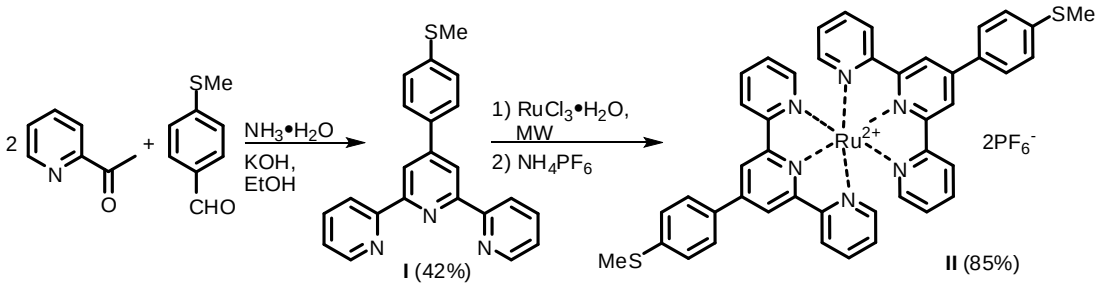
Таким образом, исследование промежуточных комплексов позволило установить механизм ингибирующего действия бинарных смесей ароматических аминов и фенолов с хинонами в процессах окисления и полимеризации.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ Ru (II) С 4-(4'-МЕТИЛТИОФЕНИЛ)ТЕРПИРИДИНОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Е.А. Манжелий, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, А.А. Моисеева, Н.В. Зык

МГУ имени М.В. Ломоносова Химический факультет, 119991, Москва, Россия
Ленинские Горы, 1, стр. 3. e-mail: evgenmanz@mail.ru

Получен серосодержащий терпиридиновый лиганд **I** конденсацией Крёнке из 2-ацетилпиридина и *п*-метилтиофенилкарбальдегида в присутствии гидроксида калия и водного аммиака в этаноле. Синтез комплексного соединения проведён при микроволновом облучении мощностью 325 Вт смеси лиганда **I** и трихлорида рутения в диглиме в течение 10 минут. Затем образовавшаяся смесь была обработана водным раствором гексафторфосфата аммония с получением целевого комплекса **II**.



В электронном спектре водного раствора наночастиц золота (10 нм) при добавлении раствора комплекса **II** в смеси ДМФА-вода (рис 1*а*) наблюдалось увеличение интенсивности полос поглощения, смещение полосы поглощения при 520 нм до 500 нм и появление новой полосы поглощения при 640 нм, что свидетельствует о взаимодействии соединения **II** с поверхностью наночастиц и их агрегации. Данные электрохимического исследования комплекса **II** (рис 1*б*) подтверждают обратимость его восстановления на золотом электроде, что делает перспективным дальнейшее изучение его каталитической активности.

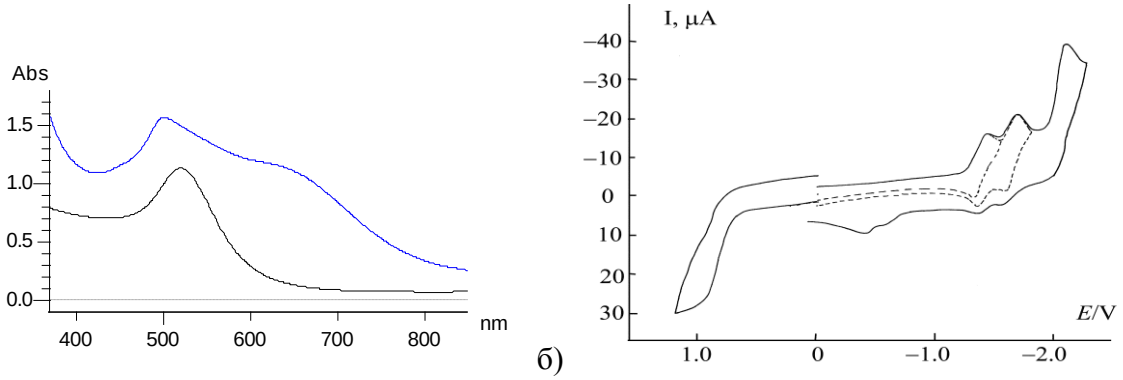


Рисунок 1. (*а*) Электронный спектр исходных наночастиц золота (нижний спектр) и наночастиц золота через 20 минут после добавления 10^{-3} М раствора комплекса **II**; (*б*) циклическая вольтамперограмма комплекса **II** (ДМФА, $5 \cdot 10^{-4}$ М, 0.1 М Bu_4NClO_4).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00667), Министерства образования и науки РФ (ГК 11.G34.31.0004, 16.740.11.0331, 16.740.11.0203), грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-2012).

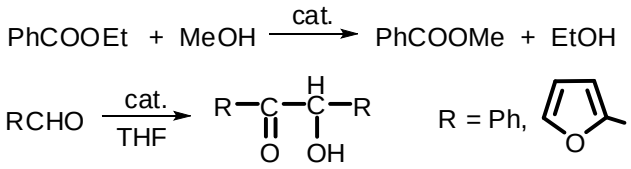
СТАБИЛЬНЫЕ КАРБЕНЫ В КАТАЛИЗЕ БЕНЗОИНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ И ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ

К.А. Маричев, Н.И. Коротких, А.В. Киселев, А.В. Книшевицкий, О.П. Швайка

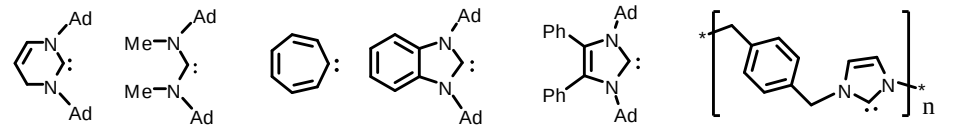
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины; ул. Р.Люксембург, 70, Донецк, 83114, Украина; E-mail: marichev1985@mail.ru

Со времен выделения Ардуэнго первого представителя нуклеофильных гетероциклических карбенов [1] применение стабильных карбенов в органическом синтезе и катализе получило новый импульс. Обнаружено, что они катализируют реакции трансэтерификации, бензоиновой и формоиновой конденсации, конденсации Кляйзена [2] и др. Однако эффективность известных в литературе карбенов во многих реакциях невысока. Реакция бензоиновой конденсации, катализируемая карбенами, важна для проведения стереоселективных синтезов, а трансэтерификация является удобным методом получения сложных эфиров, имеет значение в производстве биодизельного топлива, а также парфюмерных добавок.

В настоящей работе были изучены каталитические свойства монокарбенов **1-5** и поликарбена **6** в трансэтерификации этилбензоата в метилбензоат в избытке метанола [3]. Наибольшую эффективность проявили монокарбены **4** (TON 2600, TOF 650 $ч^{-1}$), **5** (TON 4300, TOF 1075 $ч^{-1}$) и поликарбен **6** (TON 4000, TOF 1000 $ч^{-1}$) при концентрации карбенового катализатора 0.01 мол %.



Модельными реакциями бензоиновой конденсации были превращения фурфурола в фуроин и бензальдегида в бензоин. В реакции бензоиновой конденсации фурфурола в присутствии 5 мол % катализаторов **4**, **5** достигаются высокие выходы фуроина (до 77%). При применении 1 мол % карбена **5** получены наивысшие показатели TON и TOF (58 и 6.5 $ч^{-1}$). Для превращения бензальдегида в бензоин в присутствии 5 мол % карбена **5** эффективность катализа ниже (TON 7.6, TOF 0.5 $ч^{-1}$).



Катализатор	1	2	3	4	5	6
TON, TOF (0.04% cat.)	(2100, 525)	(2213, 553)	(2250, 563)	(2338, 584)	(2350, 588)	(2350, 588)
TON, TOF (0.01% cat.)				(2600, 650)	(4300, 1075)	(4000, 1000)

[1] Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M. *J. Am. Chem. Soc*. **1991**, *113*, 361-363.
[2] Enders D., Niemeier O., Henseler A. *Chem. Rev*. **2007**, *107*, 5606.
[3] Марічев К.О., Короткіх М.І., Кисельов А.В. та ін. Карбеновий каталіз реакції трансестерифікації. *Доповіді НАН України*. **2011**, 133-137.

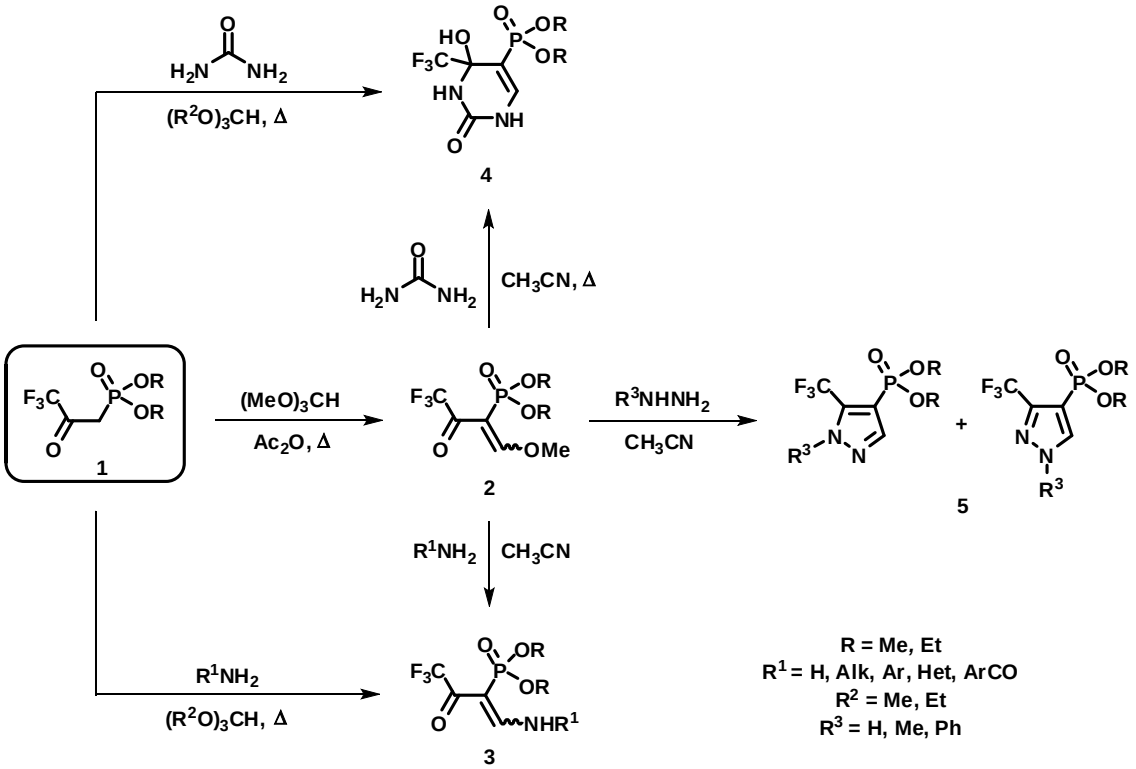
1,1-ДИГИДРО-2-ОКСО-2-ТРИФТОРМЕТИЛ-ФОСФОНАТЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РЕАКЦИЯХ И РЕАКЦИЯХ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

Ю.Н. Маркитанов, В.М. Тимошенко, Ю.Г. Шермолович

Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина
e-mail: markitanov@ioch.kiev.ua

Соединения с трифторметильной группой являются потенциально биологически активными веществами. Комбинация трифторметильной группы и функциональной группы с гетероатомом может придавать молекуле особые свойства. В продолжение изучения свойств α-функционализированных полифторалкилкетонов, как реагентов для синтеза фторсодержащих гетероциклов [1], нами были предложены простые препаративные подходы к получению новых типов соединений с трифторметильной группой на основе 1,1-дигидро-2-оксо-2-трифторметил-фосфонатов **1**.

β-Кетофосфонаты **1** вступают в трехкомпонентные реакции с ортоформиатом и аминами (амидами), а также с мочевиной с образованием, соответственно, енаминокетонов **3** и дигидропиримидинонов **4**.



β-Трифторацилвиниловые эфиры **2**, которые образуются в конденсации кетонов **1** с ортоформиатом, вступают в реакции гетероциклизации: при взаимодействии соединений **2** с мочевиной образуются дигидропиримидиноны **4**, а циклоконденсации с гидразином и его *N*-замещенными производными приводят к образованию пиразолов **5** в виде одного либо смеси региоизомеров.

Литература

[1] В.М. Тимошенко, Ю.Н. Маркитанов, Ю.Г. Шермолович. Получение производных пиримидина в трехкомпонентных реакциях диалкил-(2-оксо-3,3,3-трифторпропил)-фосфонатов. *Химия гетероцикличсеких соединений.* **2011**, *8*, 1191-1197.

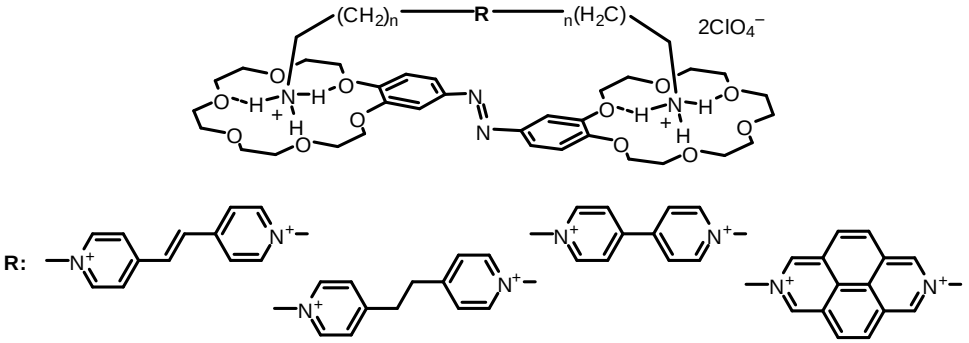
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ БИС(18-КРАУН-6)АЗОБЕНЗОЛА С АММОНИОАЛКИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Т.П. Мартьянов,[1] Е.Н. Ушаков,[1] А.А. Ефремова,[2] С.П. Громов[2]

[1]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[2]*Центр фотохимии РАН, Москва, Россия*
e-mail: Martyanov89@yandex.ru

В супрамолекулярной химии большое внимание уделяется органическим соединениям, способным существенно изменять свои спектральные или фотохимические свойства при комплексообразовании с ионами металлов или органическими катионами. Ранее в Центре фотохимии РАН были синтезированы супрамолекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ) между бис(18-краун-6)стильбеном и аммониоалкильными производными гетероциклических соединений (дипиридилэтилена, виологена, диазапирена и др. [1]). Было установлено, что в ацетонитрильных растворах супрамолекулярные КПЗ состава 1:1 имеют псевдоциклическое строение и характеризуются очень высокой термодинамической устойчивостью вследствие дитопного взаимодействия макроцикл–катион аммония.

Нами выполнено спектрофотометрическое исследование аналогичных супрамолекулярных комплексов с участием бис(18-краун-6)азобензола.



Измерены константы устойчивости и спектры поглощения комплексов состава 1:1. Установлено, что переход от стильбенового фрагмента к азобензольному приводит к снижению термодинамической устойчивости супрамолекулярных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ОХНМ РАН.

Литература

[1] A.I. Vedernikov, E.N. Ushakov, A.A. Efremova, L.G. Kuz’mina, A.A. Moiseeva, N.A. Lobova, A.V. Churakov, Yu.A. Strelenko, M.V. Alfimov, J.A.K. Howard and S.P. Gromov. Synthesis, Structure, and Properties of Supramolecular Charge-Transfer Complexes between Bis(18-crown-6)stilbene and Ammonioalkyl Derivatives of 4,4’-Bipyridine and 2,7-Diazapyrene. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6768–6779.

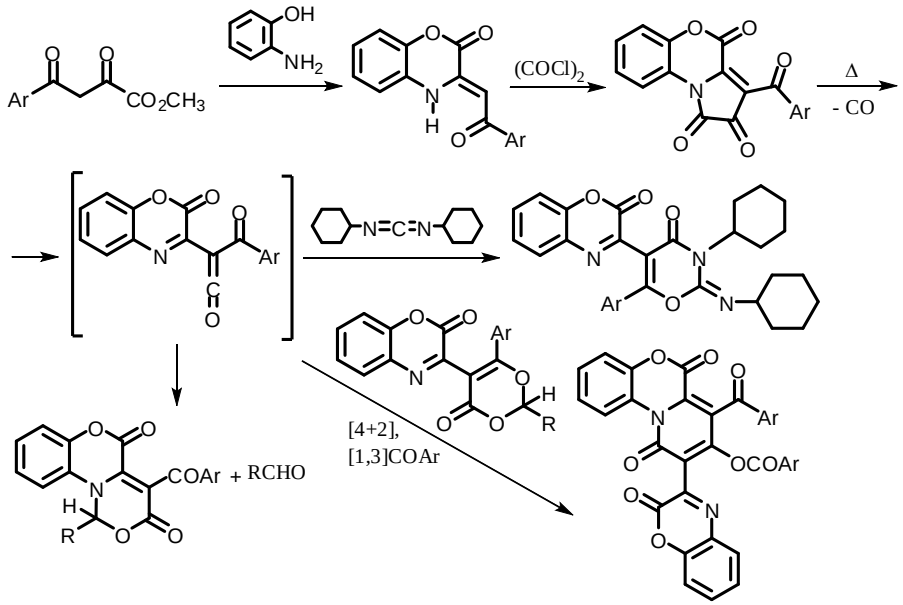
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРОИЛ(2-ОКСОБЕНЗОКСАЗИН-3-ИЛ)КЕТЕНОВ С ПОЛЯРНЫМИ ДИЕНОФИЛАМИ

В.А. Масливец, А.Н. Масливец

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия;
e-mail: koh2@psu.ru

В продолжение исследований химических превращений 1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных по стороне [*e*] различными гетероциклами, нами изучены реакции циклоприсоединения 3-ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с полярными диенофилами в условиях термолиза.

Ароил(2-оксобензоксазин-3-ил)кетены, генерируемые термическим декарбонилированием 3-ароилпирроло[1,2-*d*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов, в отсутствие других партнеров вступают в реакцию [4+2]циклодимеризации, причем одна молекула кетена участвует в ней в качестве диенофила связью C=C кетенового фрагмента, а другая в качестве диена сопряженной системой связей C=C–C=N имидоилкетенового фрагмента. Попытки «перехвата» ароил(бензоксазинил)кетенов дициклогексилкарбодиимидом приводят к образованию соответствующих [4+2]-циклоаддуктов с участием сопряженной системы связей C=C–C=O ароилкетенового фрагмента ароил(бензоксазинил)кетенов и связи C=N дициклогексилкарбодиимида [1, 2]. [4+2]-Циклоприсоединение ароил(бензоксазинил)кетенов по связи C=O арилкарбальдегидов происходит с участием как сопряженной системы связей C=C–C=O ароилкетенового фрагмента, так и сопряженной системы связей C=C–C=N имидоилкетенового фрагментов кетенов [3].



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Литература

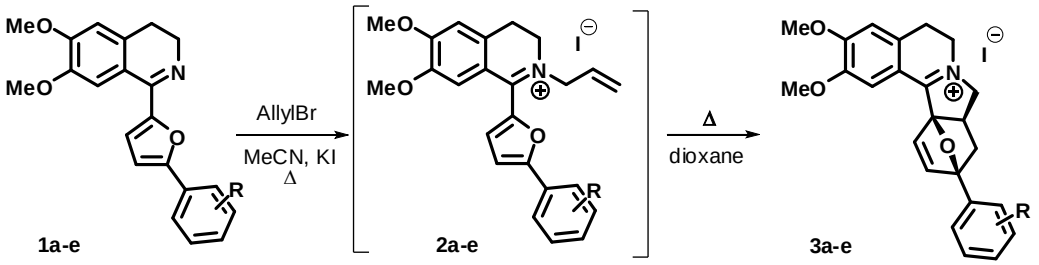
[1] В.А. Масливец, Н.М. Тутынина, А.Н. Масливец. *ЖОрХ*, **2009**, *45*, 1741.
[2] В.А, Масливец, А.Н. Масливец. *ЖОрХ*, **2012**, *в печати*.
[3] В.А, Масливец, А.Н. Масливец. *ЖОрХ*, **2012**, *в печати*.

ОСОБЕННОСТИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АЛЛИЛГАЛОГЕНИДОВ К 1-(5'-2-АРИЛФУРИЛ)-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНАМ

Д.Ф. Мерцалов, В.П. Зайцев, Н.М. Михайлова, Ф.И. Зубков

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: keithred@mail.ru или fzubkov@sci.pfu.edu.ru

Настоящее сообщение развивает исследования нашего коллектива в области внутримолекулярного циклоприсоединения в солях *N*-аллил-1-фурилдигидроизохинолиния [1]. Ранее было показано, что 1-фурил-3,4-дигидроизохинолины легко алкилируются по атому азота аллилгалогенидами с образованием четвертичных солей (**2**), которые при незначительном нагревании гладко превращаются в аддукты Дильса-Альдера типа **3**. Также, было изучено влияние радикалов в аллильном остатке на скорость внутримолекулярного [4+2]-циклоприсоединения к фурановому фрагменту.



R = a: *o*-NO_2; **b**: *m*-NO_2; **c**: *o*-CF_3; **d**: *o*-F; **e**: *p*-F

В данной работе исследуется влияние заместителей в 5-ом положении фуранового ядра на процесс циклоприсоединения. Установлено, что 1-(5-арилфурил)-3,4-дигидроизохинолины **1a-e** [2] взаимодействуют с аллилбромидом гораздо труднее, чем их 1-(5-Н-фурильные) аналоги. Образование солей **2a-e** происходит только при кипячении изохинолинов **1** с 7-ми кратным избытком аллилбромида в присутствии KI, а образующиеся соли **2** в этих условиях практически не циклизуются в аддукты **3**.

Замена на первой стадии растворителя на диоксан приводит к постепенному осмолению реакционной смеси (соли **2** были выделены с низким выходом). Изохинолиний иодиды **2a-e**, полученные в ацетонитриле, удалось превратить в целевые соли изоиндолоизохинолиния **3a-e** с невысоким выходом при длительном кипячении в диоксане.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (11-03-90416 Укр_ф_а).

Литература

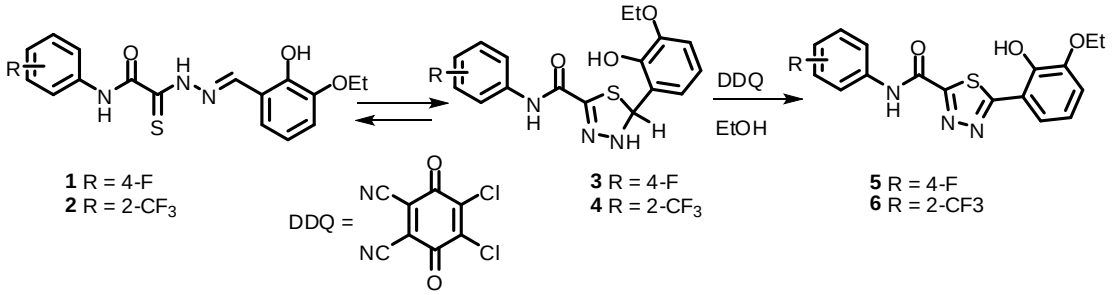
[1] F. I. Zubkov, J. D. Ershova, V. P. Zaytsev, M. D. Obushak, V. S. Matiychuk, E. A. Sokolova, V. N. Khrustalev, A. V. Varlamov. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 6822.
[2] Ю. Горак, В. Матійчук, Р. Литвин, М. Обушак. *Вісник Львів. Ун-ту. Серія хім.*, **2006**, *47*, 192.

КУМАРИНСОДЕРЖАЩИЕ ГИДРАЗОНЫ ТИОГИДРАЗИДОВ ОКСАМИНОВЫХ КИСЛОТ

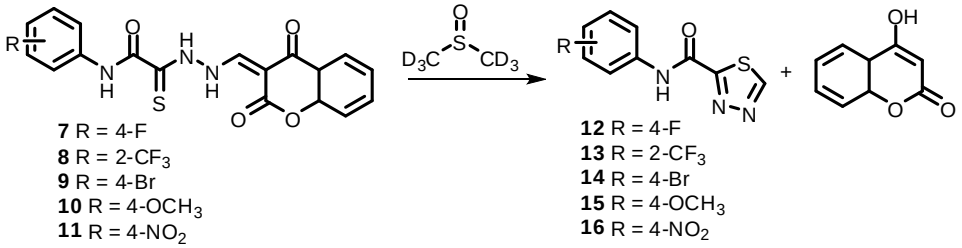
Б.Г. Милевский[1], В.Н. Яровенко[2], Т.А. Чибисова[1], Н.П. Соловьева[1], М.М. Краюшкин[2], В.Ф. Травень[1]

[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
e-mail: traven@muctr.ru

Тиогидразоны на основе фтор-содержащих оксанилиновых кислот и салициловых альдегидов **1**, **2** оказались низкотоксичными и эффективными ингибиторами секреции III типа у патогенных бактерий [1]. Изучение растворов тиогидразонов методом ^{1}H ЯМР спектроскопии показало наличие кольчато-цепной таутомерии. Соотношение таутомерных форм зависит от природы заместителей в тиогидразидной и салициловой части, и от используемого растворителя ($CDCl_3$, ТГФ-d_8, ДМСО-d_6). Окисление тиогидразонов, по-видимому, их циклических форм **3**, **4**, под действием 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона или хлорида железа (III) в диметилсульфоксиде или этаноле приводит к образованию соответствующих 2,5-дизамещенных-1,3,4-тиадиазолов **5**, **6**.



С целью поиска новых биологически активных соединений был осуществлен синтез кумаринсодержащих гидразонов тиогидразидов оксаминовых кислот **7-11**. Обнаружено, что гидразоны **7-11** превращаются в соответствующие 5-незамещенные-1,3,4-тиадиазолы **12-16** и 4-гидроксикумарин даже в растворе ДМСО-d_6. Превращение соединения **7** в **12** было проведено в недейтерированном диметилсульфоксиде, продукт **12** был выделен, и его строение было доказано методами ^{1}H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Изменений в ^{1}H ЯМР спектрах гидразонов с R = 3-CF_3 и H, свидетельствующих об их трансформации в иные формы не обнаружено.



Литература

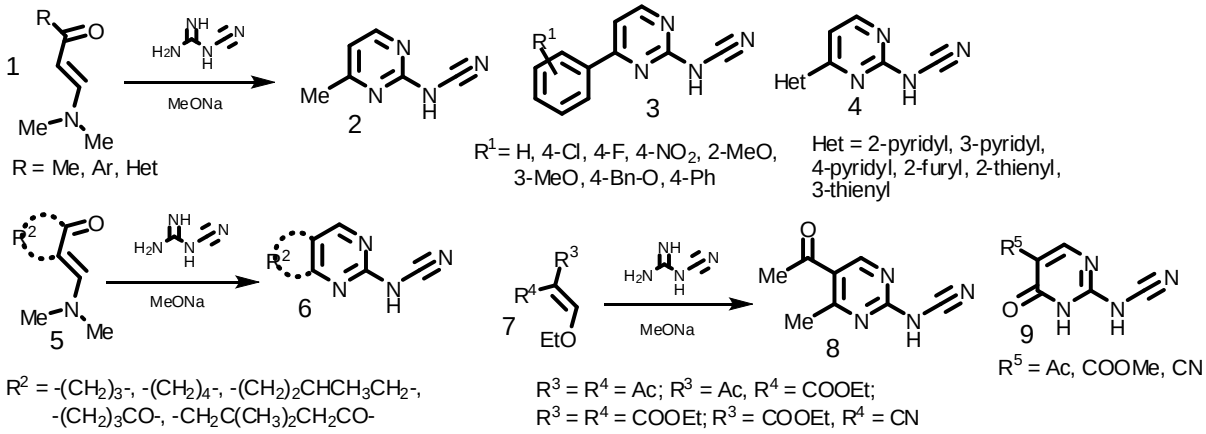
[1] V. N. Yarovenko, E. S. Zayakin, M. M. Krayushkin, V. V. Zorina, L. N. Kapotina, N. A. Zigangirova. Derivatives of thiohydrazides as effective antibacterial remedies for chlamydial infection treatment at chronic stages of infections. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. **2010**, *4(4)*, 56-59.

N-(ПИРИМИДИН-2-ИЛ)ЦИАНАМИДЫ: СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ (3-ДИМЕТИЛАМИНО)ПРОПЕНОНОВ, 2-ЭТОКСИМЕТИЛЕНПРОПИОНАТОВ И УЧАСТИЕ В ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

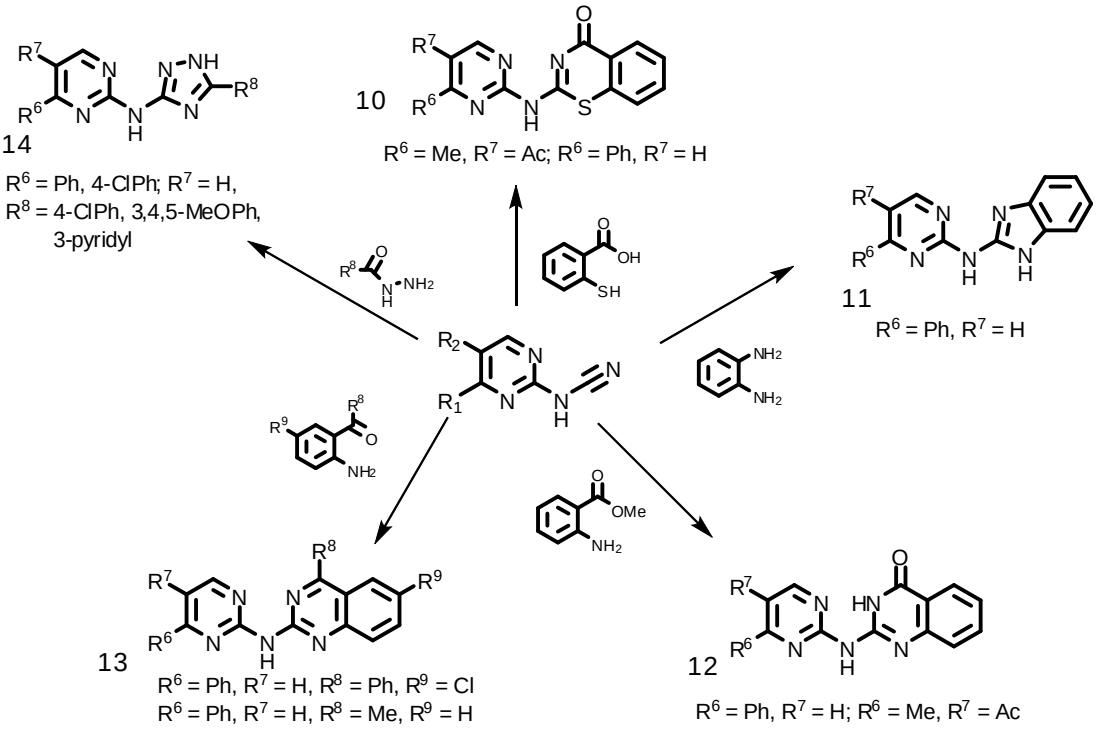
А.Х. Мустафа, А.С. Шестаков, П.С. Романов, А.Ю. Потапов, Х.С. Шихалиев

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
e-mail: amr_hassanegypt@ymail.com

(3-Диметиламино)пропеноны и 2-этоксиметиленпропионаты используются для получения производных 2-аминопиримидина в реакциях с гуанидинами. Как оказалось, эти соединения в условиях основного катализа конденсируются с цианогуанидином с образованием соответствующих *N*-(пиримидин-2-ил)цианамидов.



Полученные цианамиды использовали в синтезе производных 2-аминопиримидина, в реакциях с соединениями, содержащими одновременно электрофильный и нуклеофильный реакционные центры. В качестве таких соединений мы использовали 2-меркаптобензойную кислоту, *о*-фенилендиамин, метилантранилат, 2-аминоацето- и бензофеноны, ароил- и гетароилгидразиды.



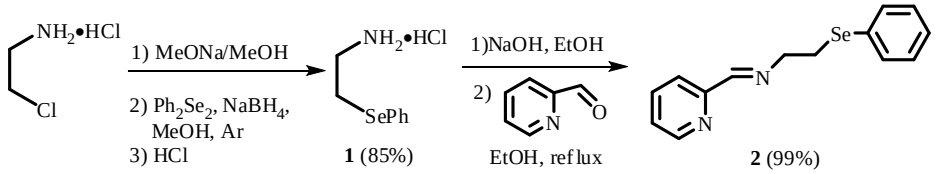
КОМПЛЕКСЫ Cu(II), Co(II), Ni(II) с [*N*-(2-(ФЕНИЛТИОЭТИЛ)-*N*-(ПИРИДИН-2-ИЛМЕТИЛЕН)АМИНОМ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

К.А. Мянник, Р.Л. Антипин, А.Н. Чернышева, Е.К. Белоглазкина, А.А. Моисеева, Н.В. Зык

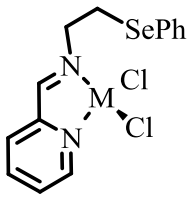
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: kseniamyannik@gmail.com

Синтез низкомолекулярных *N,Se*-содержащих лигандов и их координационных соединений, моделирующих природные металлоферменты, представляют значительный интерес с точки зрения возможной каталитической активности. Наличие в составе лигандов сильного донора (атома азота) и слабого донора (атома селена) дает им возможность координировать металлы различной природы и степени окисления.

Нами был получен новый органический *N,Se*-содержащий лиганд [*N*-(2-(фенилтиоэтил)-*N*-(пиридин-2-илметилен)амин по следующей схеме :



Взаимодействием хлоридов Cu(II), Co(II), Ni(II) с лигандом **2** при кипячении в ацетонитриле были получены комплексные соединения **3-5** с выходом от 45 до 90%.



3, Cu
4, Co
5, Ni

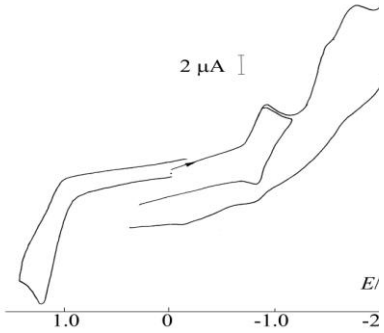
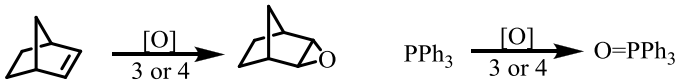


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма комплекса **4** (ДМФА, $5 \cdot 10^{-4}$ М, 0.1 М Bu_4NClO_4).

По данным электрохимического исследования (Рис. 1), полученные комплексы обратимо восстанавливаются по металлу, что позволяет сделать вывод о потенциальной возможности их использования в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций. Соединения **3**, **4** были исследованы в модельных реакциях окисления PPh_3 и норборнена (НБ). Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Выходы продуктов в реакциях окисления, катализируемых комплексами **3**, **4**:



Катализатор/окислитель	*O_2 (воздух)*	*H_2O_2*	*N_2O*
Без катализатора	5 / 1	7 / 3	
*Комплекс **3***	50 / 23	*49/ 20*	
*Комплекс **4***	75 / 35	72 / 30	10 / 18

Таким образом, соединения **3, 4** проявляют каталитическую активность в реакциях окисления фосфинов и эпоксидирования алкенов.

Работы выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00677)

5-(ИНДОЛИЛ-3)-ПИРРОЛИДИН-2-ОНЫ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

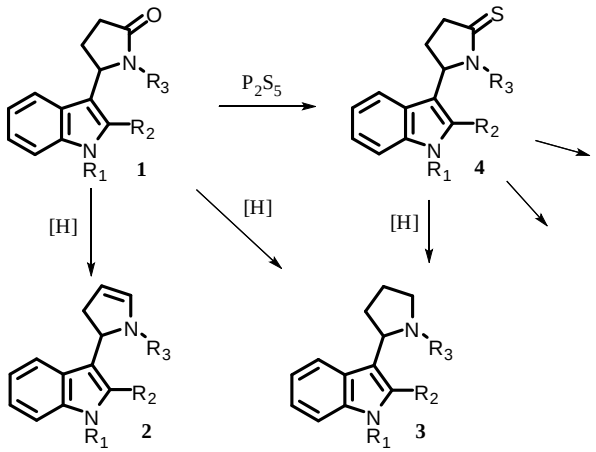
Никитина В.Н., Садовой А.В., Свиридова Л.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
E–mail: niki-vita@yandex.ru

Недавно нами был разработан удобный метод синтеза 5-(индолил-3)-пирролидин-2-онов амидоалкилированием индолов α-гидроксилактамами [1]. В данной работе синтезирован ряд 1-аралкил-5-(индолил-3)-пирролидин-2-онов **1**, изучена их структура и некоторые химические свойства.

Получены различные 5-(индоллил-3)-пирролины **2** и 2-(индолил-3)-пирролидины **3** и показано, что для восстановления амидной функции требуется ее предварительная активация кислотами Льюиса.

Кроме того получены тиоаналоги 5-(индолил-3)-пирролидин-2-онов **4**, имеющие хорошие синтетические перспективы



R_1 = H, CH_3; R_2 = H, CH_3, *n*-толил, R_3 = аралкил

Синтезированные производные индола представляют интерес в плане фармакологии по аналогии с известными структурами [2,3].

Литература

[1] А. В. Садовой, А. Э. Ковров, Г. А. Голубева, Л. А. Свиридова, *ХГС*, **2010**, 1505.

[2] E. J. Lien and W. D. Kumler, *J . Med. Chem.*, **1968**, *11*, 214

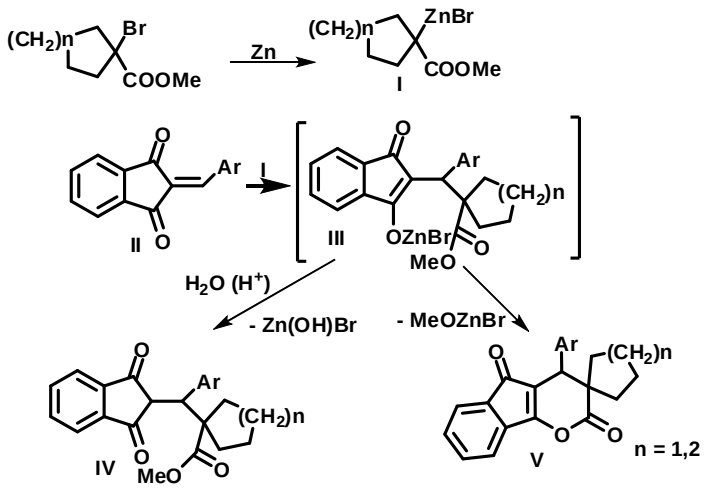
[3] N. Schechter; I. C. Handy; L. Pezzemetti, J. Schmidt, *Toxicology*, **1978**, *16*, 245.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ РЕФОРМАТСКОГО С 2-АРИЛМЕТИЛЕНИНДАН-1,3-ДИОНАМИ

Е.А. Никифорова, Н.Ф. Кириллов, М.С. Решетникова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия, e-mail: kirillov@psu.ru

Ранее было установлено, что алициклические реактивы Реформатского присоединяются к 2-арилметилен-1,3-дифенилпропан-1,3-дионам в положение 1,4 фрагмента C=C-C=O с последующей циклизацией промежуточного соединения, и в результате были выделены замещенные дигидропиран-2-оны с бензоильным заместителем в 5 положении гетероцикла [1]. В продолжение этой работы нами было изучено взаимодействие реактивов Реформатского с 2-арилметилениндан-1,3-дионами (II). Как показали исследования, цинкорганические соединения (I) также присоединяются к непредельным циклическим дикетонам в положение 1,4 с образованием промежуточных соединений (III). В зависимости от условий реакции были выделены или продукты циклизации интермедиата (III) – 4-арил-2*H*-спиро[индено[1,2-b]пиран-3,1'-циклоалкан]-2,5(4*H*)-дионы (V) или метил-1-[арил-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-2-ил)метил]циклоалканкарбоксилаты (IV), образующиеся при гидролизе соединений (III).



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 3.3925.2011).

Литература

[1] Н.Ф. Кириллов, Е.А. Никифорова, М.И. Вахрин. Взаимодействие алициклических реактивов Реформатского с 2-арилметилен-1,3-дифенилпропан-1,3-дионами. *ЖОХ.* **2011**, *81*, 1050–1052.

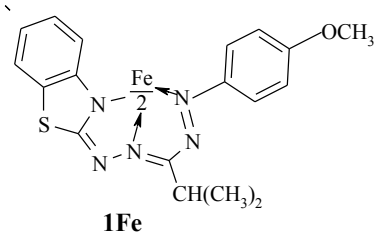
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ФОРМАЗАНАТОВ ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Павлова И.С.[1], Белов Г.П.[2], Хасбиуллин И.И.[2,3], Первова И.Г.[1], Липунов И.Н.[1]

[1]*Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия*
[2] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
[3] *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
e-mail: biosphera@usfeu.ru

Реакции олигомеризации олефинов при участии комплексов переходных металлов, в частности железа, характеризуются, как правило, многовариантностью влияния внешних и внутренних факторов воздействия, существенными из которых являются условия функционирования активных центров катализатора, в присутствии определенного сокатализатора реакции.

В данной работе были протестированы комплексные соединения железа на основе формазановых лигандов в реакции олигомеризации этилена с осуществлением подбора оптимальных условий проведения реакции, в том числе, выбора эффективного сокатализатора реакции. По результатам исследований были определены следующие оптимальные условия проведения каталитических испытаний: T= 80°C; P= 20 атм, $C_{кат}$= $4\cdot10^{-5}$ моль/л. На примере формазаната железа(III) **1Fe** состава L_2M были протестированы четыре вида алюминийорганических соединений: метилалюмоксан (МАО), этилалюминийдихлорид ($AlC_2H_5Cl_2$), триэтилалюминий ($Al(C_2H_5)_3$) и диэтилалюминийхлорид ($Al(C2H5)_2Cl$) (рис. 1).



1Fe

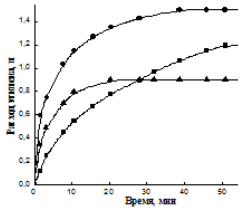


Рис. 1. Кинетические кривые расходования этилена для систем:
1 – 1Fe/МАО
2 – $1Fe/AlC_2H_5Cl_2$
3 – $1Fe/Al(C_2H_5)_2Cl$

Получение целевого продукта реакции олигомеризации этилена (α-олефинов) отмечено для систем 1Fe/МАО и $1Fe/Al(C_2H_5)_2Cl$. Активирующее действие МАО при олигомеризации этилена приводит к образованию α-олефинов (бутен-1, гексен-1) (29%), а в качестве побочных продуктов регистрируются метил- и метиленциклопентаны (71%), причем в достаточно больших количествах. При этом время активного действия железосодержащих катализаторов не превышает 20-30 минут (рис. 1, кривая **1**). Наибольшую селективность проявила система МК Fe - $Al(C_2H_5)_2Cl$ (рис. 1, кривая **3**). Анализ продуктов реакции методом газожидкостной хроматографии показал, что реакция олигомеризации этилена в присутствии диэтилалюминийхлорида протекает в сторону преимущественного образования α-олефинов (бутен-1, гексен-1) (92%) с небольшим содержанием побочных продуктов в виде высших углеводородов (8%). При применении $AlC_2H_5Cl_2$ (рис. 1, кривая **2**) резко увеличивается скорость реакции и продолжительность действия каталитической системы на основе формазанатов железа. Однако данная реакция селективна для получения алкилтолуолов (93%), и лишь небольшая доля приходится на α-олефины (7%). Замена $AlC_2H_5Cl_2$ на $Al(C_2H_5)_3$ способствовала полной дезактивации каталитической активности тестируемых металлокомплексов.

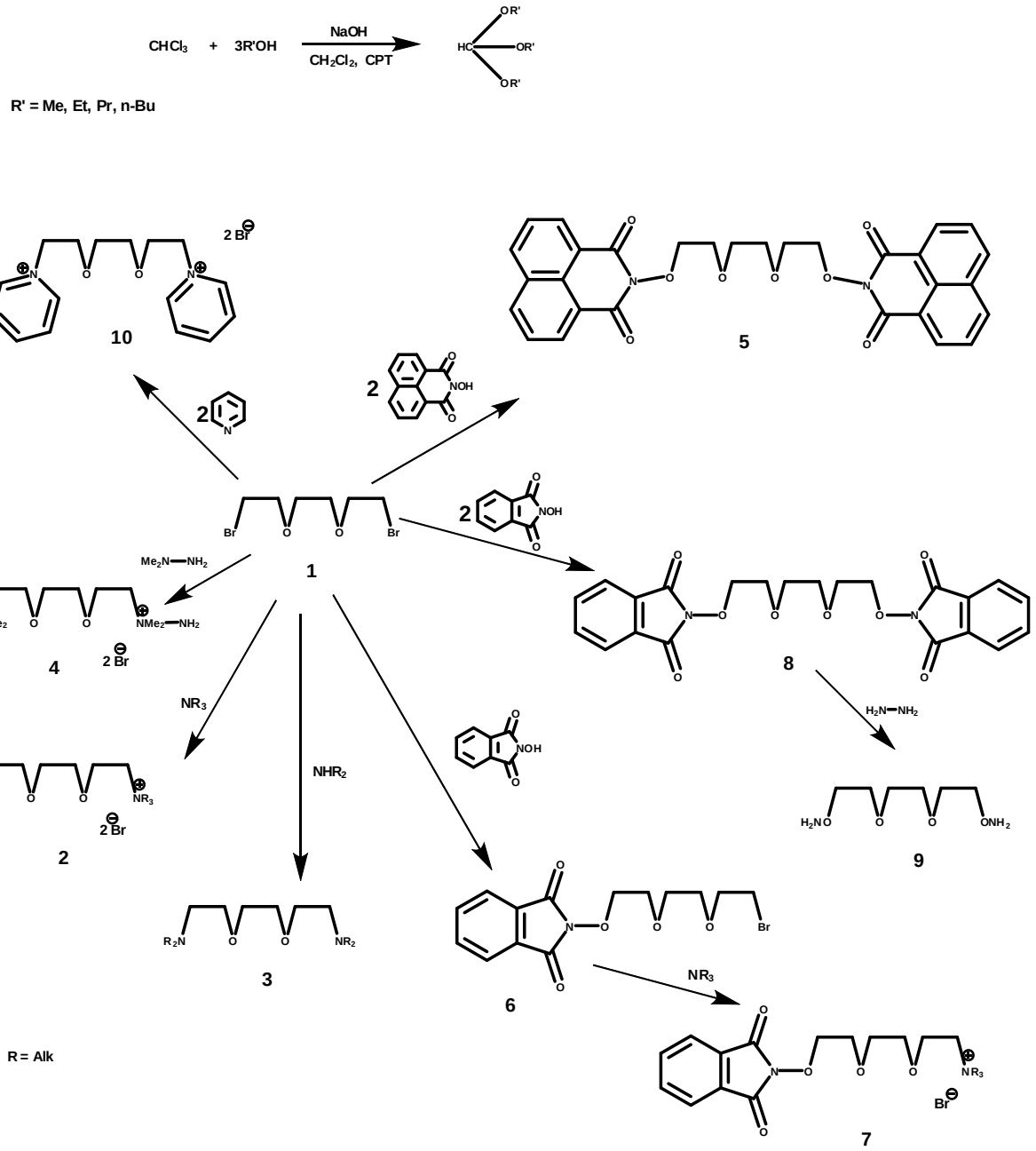
Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №11-03-90724-моб_ст, №11-03-00181а.

ОЛИГООКСААЛКАНОВЫЕ ПОДАНДЫ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ ТРИАЛКИЛОРТОФОРМИАТОВ

Штамбург В. Г., Паненко С.А., Штамбург В.В., Дистанов В.Б., Успенкий Б.В.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина; E-mail: svetaal@l.ua

На основе 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана получены поданды **2** – **10**. Некоторые из них оказались эффективными катализаторами межфазного переноса (СРТ) в новом гетерофазном способе получения триалкилортоформиатов из хлороформа и щелочи.



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ 18-КРАУН-6 СОДЕРЖАЩЕГО БИТИОФЕНА, АЛКИЛЬНЫХ ДИАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ И ФУЛЛЕРЕНА С60.

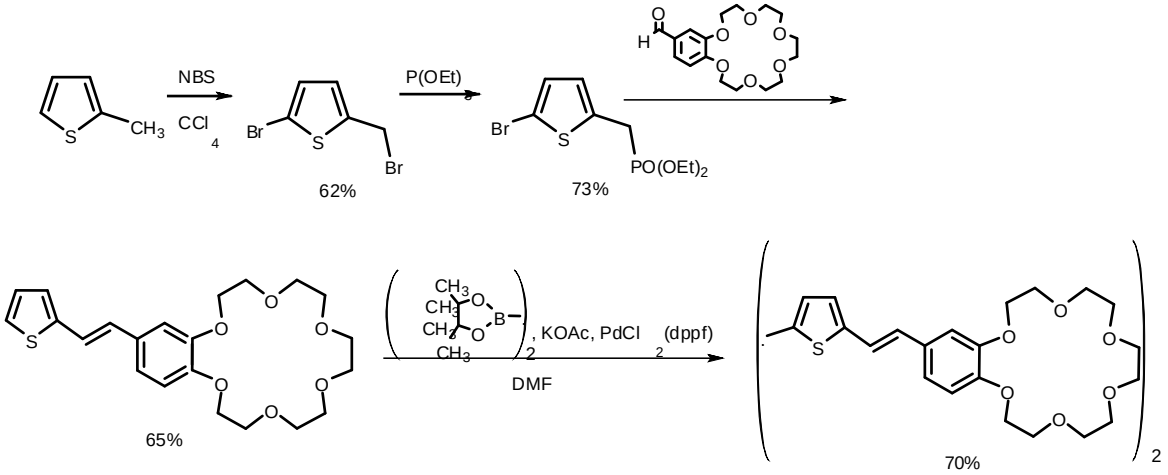
Петрова Ж.С.[1], Луковская Е.В.[1], Федорова О.А.[2], Федоров Ю.В.[2], Бобылева А.А.[1], Анисимов А.А.[1]

[1]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия*
e-mail: zhanna.petrova.msu@gmail.com

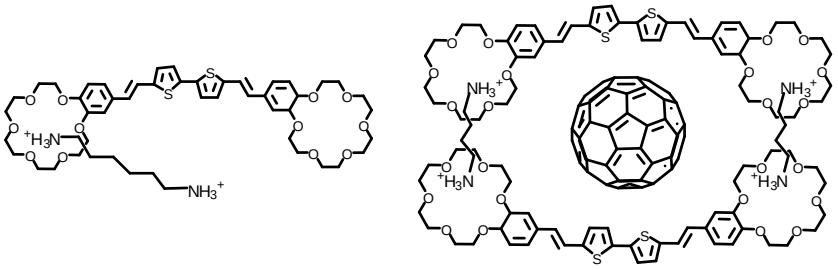
Органические полимерные электрооптические системы являются предметом интенсивного исследования, поскольку представляют практический интерес для создания новых материалов для телекоммуникационных систем и оптических средств записи информации. Одним из перспективных классов органических соединений, являются олигомерные тиофены.

Целью настоящей работы является синтез бискраунсодержащего стирилзамещенного политиофена, способного к координации с катионами алкилдиаммония. В качестве катионов выступают перхлораты диаммонийных солей, в которых аммонийные группы разделены алкильными цепочками с разным числом метиленовых групп. Введение соединений такого типа демонстрирует изменение оптических характеристик при комплексообразовании.

Для получения стирилзамещенных тиофенов был использован метод Виттига-Хорнера, политиофены получали по методу Сузуки.



Изучение комплексообразования краунсодержащего производного битиофена с диаммонийными солями и фуллереном с использованием методов УФ, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии показало образование одного типа комплекса, в котором лиганд и диаммонийный дикатион содержатся в эквимолекулярном соотношении. Методом спектрофотометрического титрования рассчитаны константы устойчивости комплексов стирилового красителя с катионами диаммонийных солей. Определены квантовые выходы флуоресценции лиганда и его комплексов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00550).

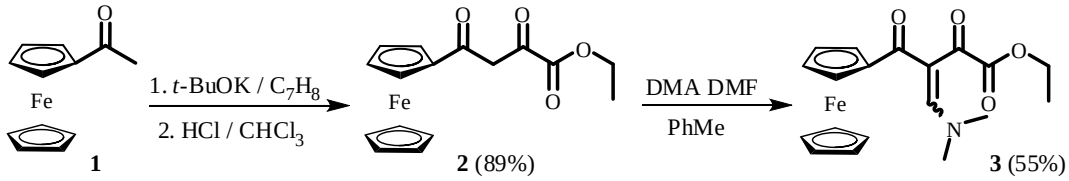
СИНТЕЗ АЗОЛЬНЫХ АНАЛОГОВ «ФЕРРОЦЕРОНА»

Е.С. Пилипенко[1,2], А.Н. Родионов[1], А.А. Сименел[1], М.А. Маслов[2]

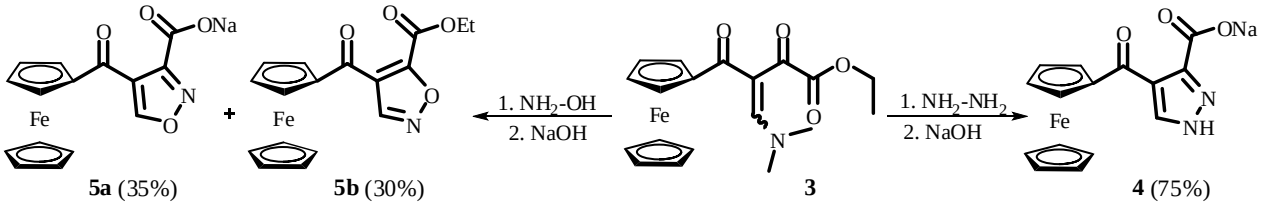
[1]*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
e-mail: pilipenko.helen@yandex.ru

Соединения, содержащие ферроцен, являются новым перспективным классом биомолекул. Ферроцен в них может быть биомаркером, хромофорной группой, редокс меткой, а также каталитическим центром. Кроме того, различные ферроценсодержащие гетероциклы обладают широким спектром биологической активности [1], в том числе противоопухолевой [2]. Разработаный в ИНЭОСе лекарственный препарат “Ферроцерон” является средством на основе ферроцена для лечения болезней, связанных с недостатком железа в организме. Помимо этого, недавно было показано на моделях солидных опухолей, что “Ферроцерон” обладает противоопухолевой активностью [3]. Поэтому казалось интересным получить ферроценсодержащие соединения, объединяющие в своей структуре эти два фрагмента, а именно остаток азолкарбоновой кислоты и ферроценоильную группу.

Для этого был разработан подход к синтезу таких соединений, исходя из доступного ацетилферроцена.



Пиразольный аналог ферроцерона **4** был получен конденсацией эфира **3** с гидразином в этаноле. С другой стороны, при взаимодействии с гидроксиламином образуются оба изомера **5a** и **5b**.



Литература

[1] D.R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, “Bioorganometallic Chemistry of Ferrocene”, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5931–5985.

[2] Л.В. Снегур, В.Н. Бабин, А.А. Сименел, Ю.С. Некрасов, Л.А. Островская, Н.С. Сергеева, “Противо-опухолевая активность соединений ферроцена”, *Изв. АН, Сер. хим.*, **2010**, 2113-2124.

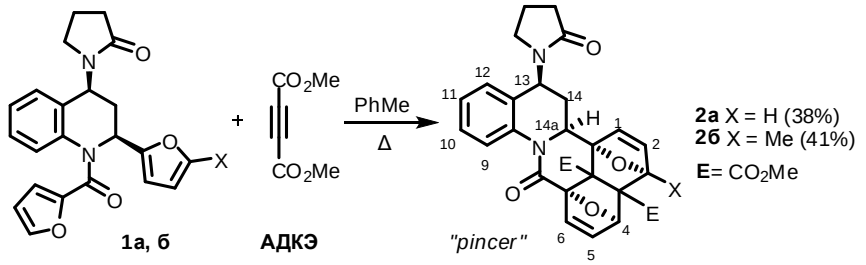
[3] A.A. Simenel, S.V. Samarina, L.V. Snegur, Z.A. Starikova, L.A. Ostrovskaya, N.V. Bluchterova, M.M. Fomina, “o-Carboxybenzoylferrocene. Bioactivity and chemical Modifications”, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, 276–280.

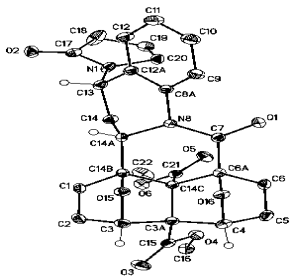
ТЕРМИЧЕСКОЕ БИСЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ АДКЭ К ДИФУРИЛЗАМЕЩЁННЫМ ХИНОЛИНАМ

Д.С. Поплевин, В.П. Зайцев, Ф.И. Зубков

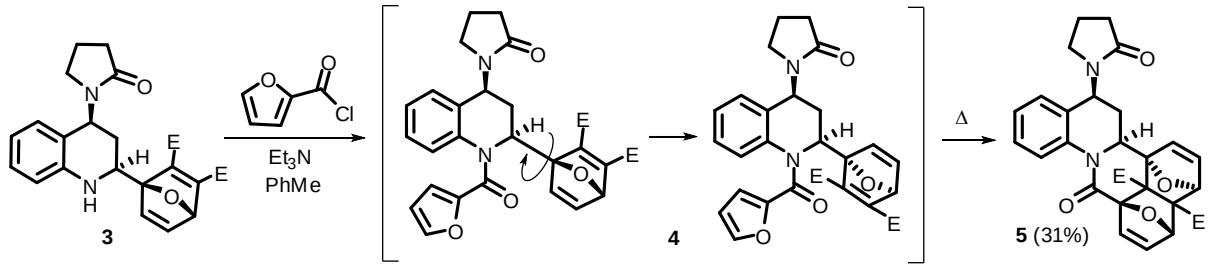
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: flanker1989@inbox.ru или vzaitsev@sci.pfu.edu.ru

Показано, что в результате термической бисциклизации дифурилхинолинов **1а**,**б** (продуктов ацилирования тетрагидрохинолинов [1] фуроилхлоридом) с АДКЭ образуются так называемые «*pincer*» аддукты Дильса-Альдера **2а**,**б** (схема 1).



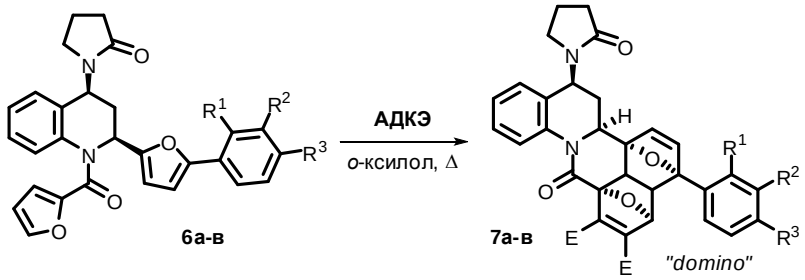


Структура аддукта **2а** однозначно подтверждена методом РСА. С другой стороны при ацилировании оксабициклогептадиенилхинолина **3** [2], и последующем термическом циклоприсоединении АДКЭ к амиду **4**, был выделен продукт **5** в виде единственного диастереомера (схема 2).



Сравнительный анализ спектров ПМР соединений **2а** и **5** показал, что данные полициклические системы имеют идентичный набор сигналов Н-1, Н-2, Н-3, Н-4, Н-5 и Н-6 с соответствующими константами спин-спинового взаимодействия ($J_{1,2}$=$J_{5,6}$=5.5 Гц, $J_{2,3}$=$J_{4,5}$=1.5 Гц), различающихся лишь значением химических сдвигов. В свою очередь отсутствие сигналов протонов Н-3а и Н-14с однозначно говорит об образовании *«pincer»* изомера **5** имеющего расположение кислородных мостиков отличное от **2**.

Наличие объёмных арильных заместителей в фурановом ядре резко замедляет реакцию и требует использования *о*-ксилола в качестве растворителя.



	R^1	R^2	R^3	Выход
11а	NO_2	H	H	41%
11б	NO_2	H	Me	38%
11в	H	H	NO_2	30%

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (10-03-00177а)

Литература

[1] Ф.И. Зубков, В.П. Зайцев, А.С. Перегудов, Н.М. Михайлова, А.В. Варламов. *Известия академии наук. Серия химическая*, **2007**, *5*, 1023.

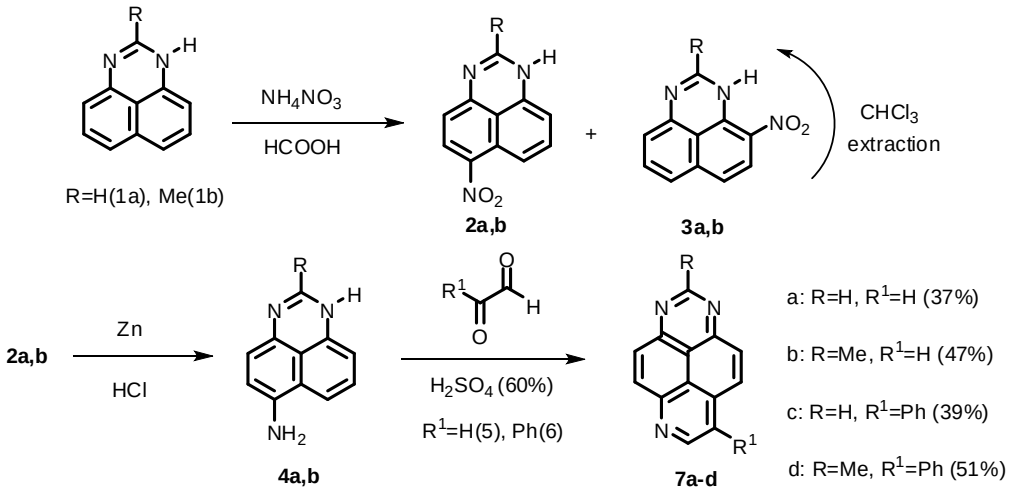
[2] Ф.И. Зубков, В.П. Зайцев, А.А. Орлова, А.С. Перегудов, Н.М. Михайлова, А.В. Варламов. *ЖОрХ*, **2007**, *43*, 1207.

СИНТЕЗ 1,3,6-ТРИАЗАПИРЕНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ АМИНОПЕРИМИДИНОВ С ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Д.А. Лобач, И.В. Попова, А.В. Аксенов

ФГБОУ ВПО Ставропольский государственный университет, Ставрополь, Россия
e-mail: denlobden@mail.ru

Теоретически возможно представить более 300 изомерных полиазапиренов с различным расположением атомов азота по периферии пиренового цикла. Однако к настоящему времени, синтезирована лишь незначительная часть этих ароматических азотистых гетероциклов. Внимание к полиазапиренам обусловлено как теоретическими аспектами [1], так и результатами многочисленных прикладных исследований [2-4]. До настоящего времени 1,3,6-триазапирены известны не были, поэтому мы решили разработать метод их синтеза. В качестве исходных соединений были использованы перимидин (**1a**) и 2-метилперимидин (**1b**). Мы показали, что соединения **1a,b** нитруются по положению 6(7) системой нитрат аммония/муравьиная кислота с выходом 42-51%. Побочно образующиеся 4(9)-нитроперимидины (**3a,b**) можно легко отделить экстракцией хлороформом. Далее восстановлением цинковой пылью в соляной кислоте соединений **2a,b** с выходом 64-65% были получены 6(7)-аминоперимидины (**4a,b**). Реакция последних с глиоксалем (**5**) и фенилглиоксалем (**6**) в серной кислоте приводит к искомым 1,3,6-триазапиренам (**7a-d**), выход которых варьируется от 37 до 51%.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00193а)

Литература

[1] Боровлев И.В., Демидов О.П., Синтез аза- и полиазапиренов. *ХГС* **2008**, 1613.
[2] M. Cory et. al., Design, Synthesis, and DNA Binding Properties of Bifunctional Intercalators. Comparision of Polymethylene and Diphenyl Ether Chains Connecting Phenanthridines. *J. Am. Chem. Soc.*, **198**5, *107*, 2528.
[3] H.-C. Becker, B. Norden, DNA Binding Propertties of 2,7-Diazapyrene and Its N-Methylated Cations Studied by Linear and Circular Dichroism Spectroscopy and Calorimetry. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5798.
[4] V. Balzani et. al., Bis-4,9-diazapyrenium dications; synthesis of the methylenedibenzyl-analogue, interactions with nucleotides, DNA, RNA. The antitumor activity of all till now prepared analogues. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000,** *122*, 3542.

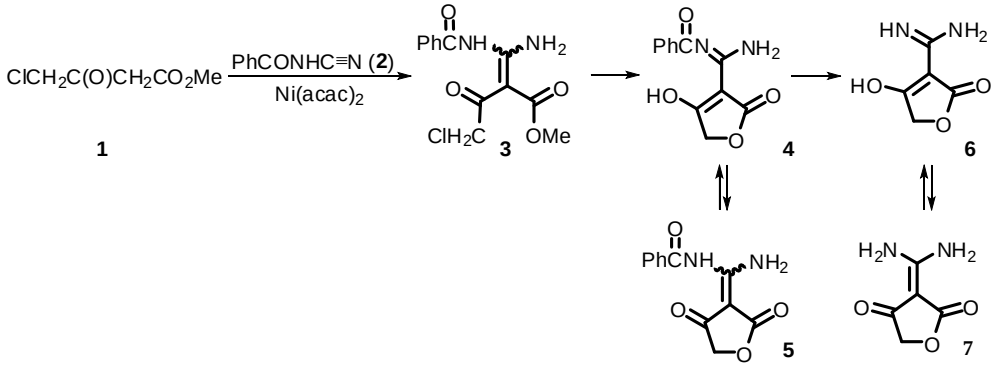
СИНТЕЗ АМИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. А. Презент, В. А. Дорохов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.
119991 Москва, Ленинский проспект, 47. E-mail: vador@ioc.ac.ru

Производные тетроновой кислоты известны как биологически важные соединения, входящие в состав ряда природных веществ [1].

В поисках подхода к синтезу неизвестных ранее амидиновых производных тетроновой кислоты нами исследовано взаимодействие эфира 4-хлорацетоуксусной кислоты **1** с бензоилцианамидом **2** в присутствии катализатора – ацетилацетоната никеля.



Найдено, что реакция приводит к образованию кетенаминаля **3**, который в кислых условиях превращается в *N*-бензоиламидин **4**. Бензоильная группа легко может быть удалена действием алкоголята натрия. Таким образом, удалось синтезировать незамещённый по атомам N амидин **5** – новый перспективный реагент гетероциклического синтеза.

Данные ЯМР спектроскопии указывают на то, что в растворах соединения **4** и **6** существуют исключительно в ендиаминовой форме **5** и **7**.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”

Литература

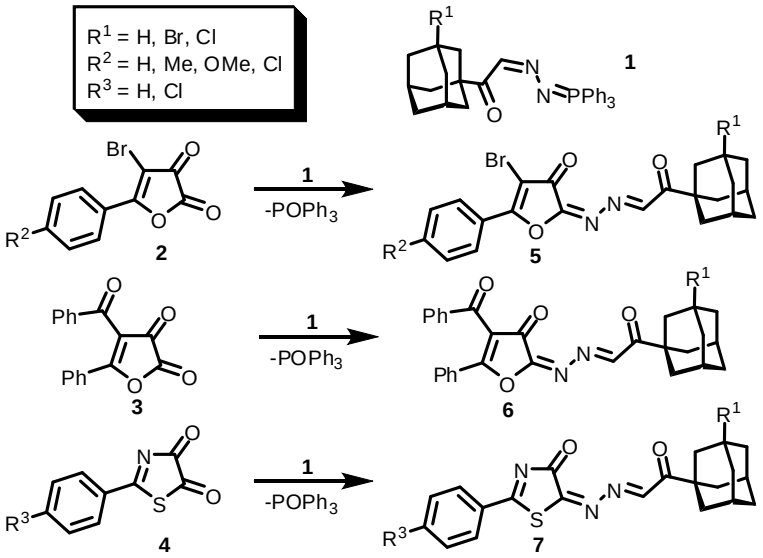
[1] A.L. Zagrafos, D. Georgiadis. Synthetic Strategies towards Naturally Occurring Tetronic Acids. *Synthesis* **2006**, 3157.

ТРИФЕНИЛФОСФАЗИНЫ АДАМАНТАНОИЛДИАЗОМЕТАНА В РЕАКЦИИ АЗА-ВИТТИГА

Н.А. Пулина[1], А.С. Кузнецов[1], А.Е. Рубцов[2], Н.Ю. Лисовенко[2]

[1]*Пермская государственная фармацевтическая академия Минздравсоцразвития России, Пермь, Россия*
[2]*Пермский государственный национальный исследовательский университет Пермь, Россия*
e-mail: Pulina-nata@mail.ru

Ранее было установлено, что в реакции аза-Виттига при взаимодействии трифенилфосфоранилиденгидразонов (трифенилфосфазинов диазосоединений) с кислородсодержащими 2,3-диоксогетероциклами (5-арилфуран-2,3-дионами, 2,3-дигидробензо[*b*]фуран-2,3-дионом) образуются региоселективно соответствующие 2-метиленгидразоны, а с 1-*R*-2,3-индолин-2,3-дионами – 3-метиленгидразоны [1]. Представляло интерес изучить взаимодействие трифенилфосфазинов 3-R-адамантаноил-диазометана (**1**) с 5-арил-4-*R*-фуран-2,3-дионами (**2,3**) и 5-арилтиазолин-2,3-дионами (**4**).



Реакции проводили при эквимолярном соотношении реагентов в толуоле при комнатной температуре. Нами подтверждено аномальное химическое поведение фосфазинов **1** и образование соответствующих 2-гидразонопроизводных **5-7**. Обсуждается механизм реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-00882-а).

Литература

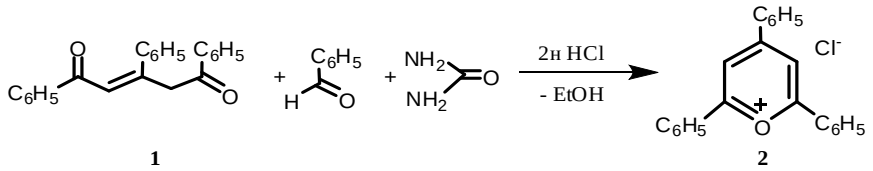
[1] В.В Залесов, Н.А. Пулина, Ю.С. Андрейчиков. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. 13. Синтез и свойства 2-ацилметиленгидразонов 5-арил-2,3-дигидрофуран-2,3-дионов. *Журнал органической химии.* **1989**, *25*, 1054-1059.

ЦИКЛИЗАЦИЯ 2-ПЕНТЕН-1,5-ДИОНОВ С (ТИО)МОЧЕВИНОЙ В УСЛОВИЯХ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

*Н.В. Пчелинцева, М.А. Меньшова, Я.Г. Крылатова, Д.А. Аверченкова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Институт химии, Саратов, Россия
e-mail: PchelinzevaNV555@mail.ru

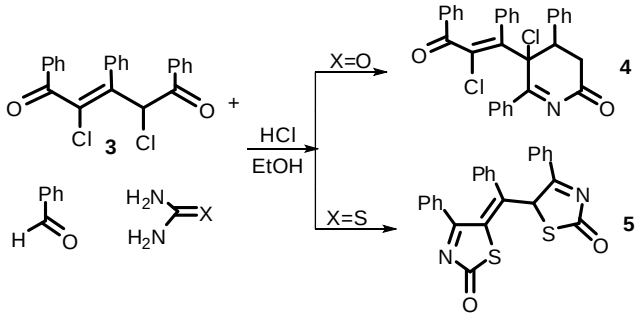
Нами осуществлена реакция пентендиона **1** с мочевиной и бензальдегидом в соляной кислоте.



1 **2**

Оказалось, что в присутствии кислотного реагента (HCl) реакция сводится к циклизации пентендиона **1** в хлорид 2,4,6-трифенилпирилия **2**.

Дихлорпентендион **3** с мочевиной и бензальдегидом в условиях реакции трехкомпонентной конденсации (этанол, соляная кислота) приводит к образованию оксазалидона **4** [1]. При проведении реакции дихлорпентендиона **3** с тиомочевиной был выделен бисаминотиозолон **5**.



Состав и строение соединений **4**, **5** установлены на основании данных элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии.

Оказалось, что при переходе от мочевины к тиомочевине конденсации дихлордикетона **3** с бензальдегидом не происходит, а конкурирует процесс взаимодействия двух α-хлоркетонных фрагментов с тиомочевиной.

Таким образом, исследования поведения пентендиона **1** и дихлорпентендионов **3** в реакциях с мочевиной и тиомочевиной в условиях реакции трехкомпонентной конденсации позволило раскрыть новые аспекты реакционной способности непредельных 1,5-дикетонов и их дихлорзамещенных аналогов.

Литература

[1] М.А. Меньшова, Н.В. Пчелинцева. Трехкомпонентная конденсация мочевины с бензальдегидом и 1,5-дикетонами. *Журнал естественные и технические науки*. **2010**, 6, 81-82.

СИНТЕЗ НОВЫХ АУРОФИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОРФИРИНОВ

М.О. Ратушный, О.Ю. Кузнецова, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык, Н.Л. Клячко, А.В. Кабанов

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,119991, Москва, Ленинские Горы, 1, стр. 3; e-mail: maguga@mail.ru

В настоящее время производным порфиринов уделяется большое внимание, благодаря их способности аккумулироваться в патологических тканях, что на сегодняшний день делает их широко используемыми средствами диагностики и лечения противораковых заболеваний методом фотодинамической терапии[1]. Также обнаружено, что комплексы порфиринов с металлами проявляют электрокаталитическую активность, а также способны связываться с различными молекулами, что делает возможным их применение в создании аналитических приборов и биосенсоров нового поколения[2].

Направленная доставка молекул порфирина к патологическим клеткам затруднена низкой растворимостью в физиологической среде. Поэтому увеличение растворимости является важной задачей, стоящей перед учеными.

Водорастворимость молекул порфирина может быть достигнута введением гидрофильных заместителей (фрагменты полиэтиленгликолей), а также введением заряженных функциональных групп.

В нашей работе мы синтезировали производные порфиринов, содержащие фрагменты триэтиленгликоля, тетраэтиленгликоля (Схема 1), а также кватернизованное производное тетра(4-пиридил)порфирина (Схема 2).

Схема 1

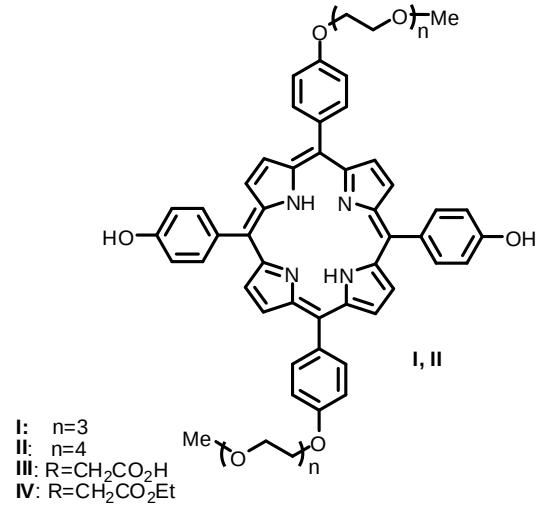
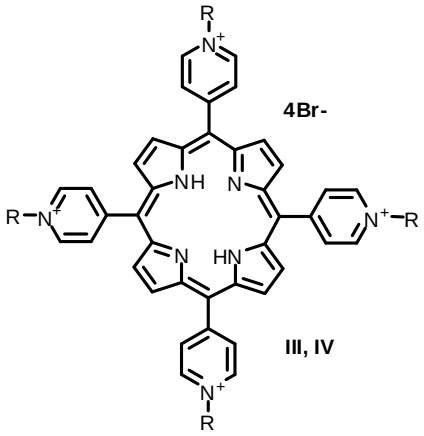


Схема 2



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00667), Министерства образования и науки РФ (ГК № 11G34.31.0004, 16.740.11.0331, 16.740.11.0203), грантов Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-2012)

Литература

[1] Thomas J. Dougherty, Charles J. Gomer, Barbara W. Henderson, Giulio Jori, David Kessel, Mladen Korbelik, Johan Moan, Qian Peng, *J. National Cancer Inst.*, **1998**, *90*, 890-905

[2] Yi-Chi Pao, Ssu-Ching Wang, Shu-Hua Cheng, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**, *6*, 5275-5286

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АЦЕПЕРИМИДИНОВ

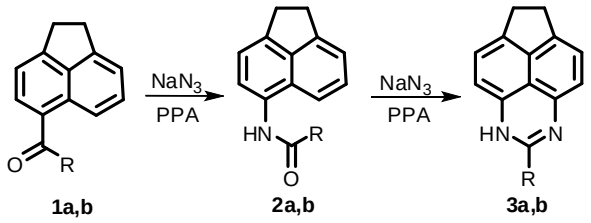
Т.С. Редько, А.С. Ляховненко, А.В. Аксенов, И.В. Аксенова

Ставропольский государственный университет, Ставрополь, Россия
e-mail: k-biochem-org@stavsu.ru

Полиядерные ароматические и гетероароматические соединения, в том числе, производные пирена и его гетероциклические аналоги обладают рядом полезных свойств. Производными таких соединений являются многие органические люминофоры, красители, найдены эффективные лекарственные препараты. В последнее время возрос интерес к подобным структурам, в первую очередь как люминесцентным интеркаляторам, а также в связи с развитием кластерной химии.

Ранее, был разработан метод синтеза ацеперимидинов **3a,b** многостадийным синтезом исходя из аценафтена. В настоящей работе мы предлагаем одностадийный синтез этих соединений.

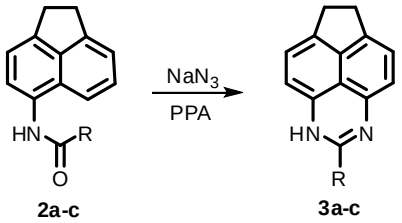
В качестве исходных использовались доступные карбонильные соединения **1a,b**. Мы показали, что их реакция с трехкратным избытком азида натрия в ПФК приводит к ацеперимидинам **3a,b** с выходом 38-46%:



1-3a: R = Me; **b**: R = Ph;

Реакцию можно остановить на стадии образования амидов **2**. Следовательно, первой стадией является реакция Шмидта.

Амиды **2** можно использовать в качестве исходных соединений. В этом случае можно получить незамещенный ацеперимидин **3c**:



2,3a: R = Me; **b**: R = Ph; **c**: R = H;

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (*грант 10-03-00193а*)

СИНТЕЗ НОВЫХ АУРОФИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХИРАЛЬНУЮ ГРУППИРОВКУ

П.Г. Рудаковская, А.Г. Мажуга, И.А. Ананьева, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык

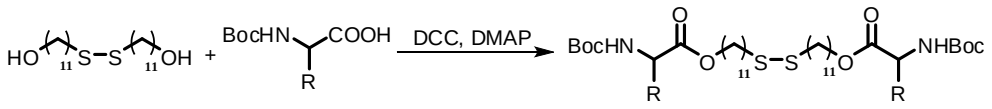
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: polinaru@list.ru

Оптические изомеры обладают различной фармакодинамикой и фармакокинетикой. Большинство лекарственных препаратов содержат в своем составе соединения с хиральным центром. Важной задачей является выделение одного из энантиомеров в чистом виде, так как один из изомеров может обладать лечебным эффектом, а другой нейтральным или патогенным.

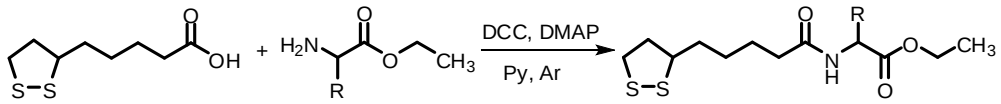
Нами было найдено, что наногибридные материалы на основе неорганических носителей и наночастиц золота могут быть использованы в качестве перспективных стационарных фаз в хроматографии для разделения энантиомеров лекарственных препаратов.

Целью данной работы является синтез новых аурофильных лигандов содержащих терминальные хиральные группировки, получение сорбентов на их основе и исследование их хроматографических свойств.

Для получения целевых соединений нами было использовано два подхода, основанных на карбодиимидном синтезе, первый подход включал образование сложного эфира из серосодержащего спирта и *N-Boc*-аминокислоты, с последующим снятием *Boc*-защиты. Второй подход состоял в использовании серосодержащей кислоты и эфира аминокислот с образованием амидов:



1, R = CH_3, 25%
2, R = CH_2Ph, 29%
3, R = CH_2SCH_2Ph, 27%
4, R = C_3H_7NHBoc, 23%



5, R = CH_3, 35%
6, R = CH_2Ph, 47%
7, R = CH_2PhOH, 29%
8, R = $CH_2C_7H_5NH$, 33%
9, R_1 = CH_3, R_2 = H, 38%

Все полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, а состав подтвержден данными элементного анализа. В докладе будут рассмотрены примеры использования полученных соединений для модификации наночастиц золота и по использованию гибридных материалов в хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК 11.G34.31.0004, 16.740.11.0331, 16.740.11.0203), грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-2012).

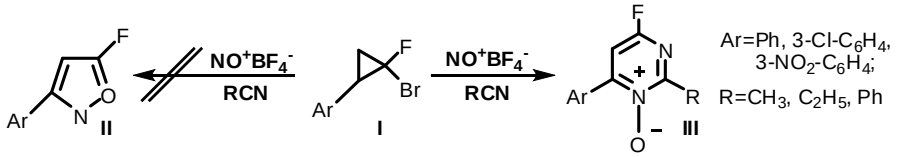
НОВАЯ РЕАКЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ *ГЕМ*-БРОМФТОРЦИКЛОПРОПАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ $NOBF_4$. СИНТЕЗ ПИРИМИДИН *N*-ОКСИДОВ

К.Н. Седенкова, Е.Б. Аверина, Т.С. Кузнецова, Н.С. Зефиров

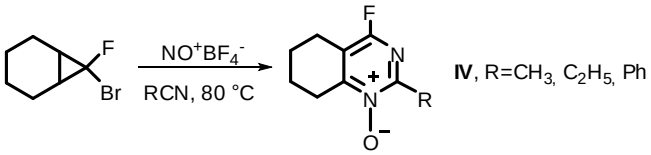
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: ksedenkova@mail.ru

Взаимодействие *гем*-дигалогенциклопропанов с нитрозирующими реагентами, такими как генерируемая *in situ* азотистая кислота, комплекс $NOCl{\cdot}2SO_3$, борфторид нитрозония, является известным способом получения 5-галогенизоксазолов [1]. Однако до сих пор *гем*-дигалогенциклопропаны, содержащие два разных атома галогена, не были изучены в этой реакции.

Мы изучили взаимодействие серии арилзамещенных бромфторциклопропанов **I** с борфторидом нитрозония, предполагая получить 5-фторизоксазолы **II**. Однако оказалось, что реакция протекает неожиданным образом: в гетероциклизации участвует молекула растворителя – ацетонитрила, что приводит к образованию ранее не описанных фторзамещенных пиримидин-1-оксидов **III**. При использовании в качестве растворителей пропионитрила и бензонитрила также образуются *N*-оксиды пиримидина **III**, содержащие фрагмент растворителя в молекуле.



Мы нашли, что дигалогенциклопропаны алифатического ряда также вступают в реакцию гетероциклизации под действием борфторида нитрозония с образованием пиримидин *N*-оксидов: нитрозирование 7-бром-7-фторбицикло[4.1.0]гептана в присутствии различных органических нитрилов приводит к фторзамещенным тетрагидрохинозалин *N*-оксидам **IV**.



Таким образом, нами была обнаружена новая трехкомпонентная реакция гетероциклизации *гем*-бромфторциклопропанов под действием борфторида нитрозония и на ее основе разработан препаративный метод синтеза *N*-оксидов 2,4,6-тризамещенных пиримидинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-01040-а) и Президиума РАН (программа «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», отделение химии и наук о материалах).

Литература

[1] S.-T. Lin, S.-H. Kuo, F.-M. Yang. Reaction of halogenated cyclopropanes and nitrosyl cation: preparation of isoxazoles. *J.Org.Chem.* **1997**, *62* (15), 5229–5231; А.З. Каджаева, Е.В. Трофимова, Р.А. Газзаева, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов. 1,1-Дигалоген-2-бензилциклопропаны в реакции с азотистой кислотой. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Хим.* **2009**, *50*, 35–39; Н.В. Зык, О.Б. Бондаренко, А.Ю. Гаврилова, А.О. Чижов, Н.С. Зефиров. *Известия РАН, сер. Химия*. **2011**, 321–326.

СИНТЕЗ «ДВОЙНЫХ» 1,3,5-ТРИАЗААДАМАНТАНОВ

Сенан И.М.[1], Карданов С.З.[1], Серова Т.М.[2], Кузнецов А.И.[1]

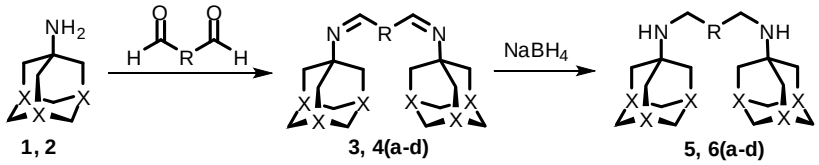
[1] *Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова. Москва, Россия.*
[2] *Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка*
e-mail: abramko77@yahoo.com

Синтез биологически активных производных адамантанов, которые в дальнейшем могут быть использованы как лекарственные препараты при лечении заболеваний вирусной этиологии, является актуальной проблемой [1]. Объемная структура адамантановых радикалов при их введении в молекулы различных биологически активных соединений в значительной мере модифицирует их фармакологическое действие [1, 2].

Можно предположить, что введение в молекулы биологически активных соединений двух и более адамантановых радикалов приведет к более значительной модификации их фармакологического действия.

С целью поиска новых адамантанов, обладающих антивирусной активностью в качестве исходных соединений были выбраны сходные по противовирусному действию [3,4] 1-аминоадамантан **1** и 7-амино-1,3,5-триазаадамантан **2**.

При реакции глиоксаля с двумя мольэквивалентами аминоадамантанов **1** и **2** образуются азометины **3a** и **4a**, восстанавливающиеся боргидридом натрия в N,N'-диадамантилэтилендиамины **5a** и **6a**. Аналогичным образом, используя вместо глиоксаля фталевые альдегиды, получены азометины **3**(**b**, **c**) и **4**(**b**, **c**) и продукты их восстановления **5**(**b**, **c**) и **6**(**b**, **c**).



1, **3**, **5**:X = CH; **2**, **4**, **6**:X = N **a**: R = –; **b**: R = *o* -C_6H_4- ; **c**: R = *p* -C_6H_4-; **d**: R = -$(CH_2)_3$-

Список литературы

[1] Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. «Фармакология адамантанов» Волгоград, **2001.**

[2] Касьян Л.И., Касьян А.О., Оковитый С.И., Тарабара И.Н. «Амины с каркасными фрагментами и их производные» Днепропетровск, **2009**.

[3] Вичканова С.А., Горюнова Л.В., Кузнецов А.И. *Фармакология и токсикология*. **1974**, *37*, 76.

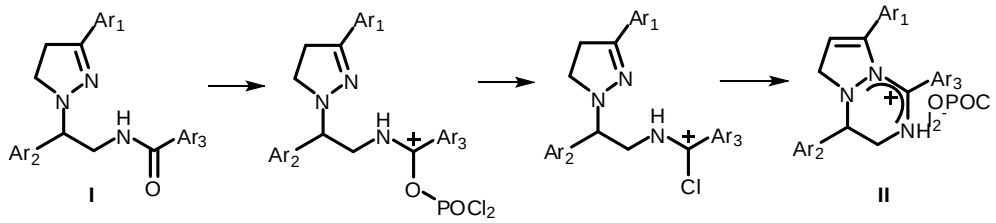
[4] Обросова-Серова Н.П., Пушкарская Н.Л., Лавров С.В., Кузнецов А.И. *Вопросы вирусологии*. **1976**, *6*, 689.

НЕОБЫЧНАЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АТАКА ПО АТОМУ N^2 ПИРАЗОЛИНОВОГО ЦИКЛА.

В.А. Ситников, Н.И. Ворожцов, Г.А. Голубева, Л.А. Свиридова

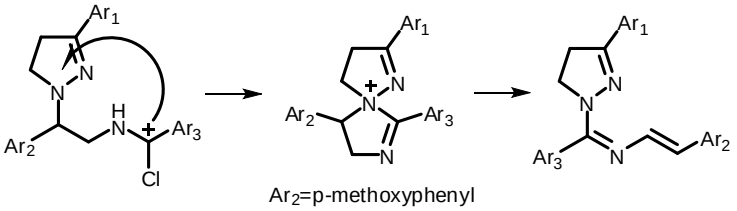
МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: zovcthulhu@mail.ru

Внутримолекулярная атака комплекса Вильсмайера, первоначально образующегося при взаимодействии хлорокиси фосфора с *N*-2-арил-2-(пиразолинил-1)-этилбензамидами [1] **I,** теоретически может происходить по трем реакционным центрам молекулы. Например, по аналогии с 1-галогеналкилпиразолинами-2 [2] возможна атака как по атому N_1 с образованием соответствующего спиросоединения, так и по атому N_2 с образованием пиразоло[1,2-*a*][1,2,4]триазиния, в зависимости от длины алкильной цепи.



Нами обнаружено, что взаимодействие этилбензамидов **I** с избытком хлорокиси фосфора в толуоле приводит к образованию новых соединений. Анализ литературных и спектральных данных, а также проведенное рентгеноструктурное исследование продукта реакции, позволяет нам предположить, что происходит образование соединения **II** - гидрированной пиразоло[1,2-*a*][1,2,4]-триазиниевой соли. Таким образом, в нашем случае внутримолекулярная атака происходит по стерически более доступному атому N_2. В процессе реакции наблюдается характерная для пиразолиниевых солей миграция двойной связи с образованием структуры Δ^3-пиразолина.

Такие пиразоло[1,2-*a*]-[1,2,4]-триазиниевые системы практически не изучены. В литературе описано лишь одно оксосоединение, полученное циклоприсоединением к 1,2,4-триазину, обладающее нестероидной противовоспалительной активностью [3].



На данный момент единственным исключением была реакция хлорокиси фосфора с *N*-2-(4-метоксифенил)-2-(3-фенилпиразолил-1)-этилбензамидом. В данном случае атака образующегося комплекса происходит по атому N_1, и последующим раскрытием образующегося пятичленного цикла.

Литература

[1] Н.И. Ворожцов, Г.А. Голубева. Синтез и некоторые превращения 1-а-цианоалкил(арил)пиразолинов-2. *ХГС*, **2005**, 1558-1565.

[2] W. Massa, H.-C Kang, M. Rischke, G. Seitz. Cycloadditionen von Cyclopropenon an 1,2,4-Triazine, eine neue Synthese von Pyrazolo[1,2-*a*]1,2,4-triazin-6-onen. *Archiv der Pharmazie*. **1994**, *327*, 477-480.

[3] T. Fauconnier, C.J.L. Lock, R.A. Bell, J.F. Britten, K.D. Rainsford. Studies of nonsteroidal anti-inflammatory drugs: azapropazone. *Can. J. Chem*. **1994**, *72*, 382-389.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОРАСПАДА АМИНОКИСЛОТ

И.Л. Смельцова*, С.В. Митрофанова

Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, Н.Новгород, Россия.
Irina-Smelcova@yandex.ru

Целью нашей работы является определение продуктов термического распада индивидуальных аминокислот в твердой фазе и выявление образования канцерогенных веществ при термическом распаде аминокислот.

Анализ проводился на хромато-масс-спектрометре Trace GC Ultra/ DSQII. Регистрировались масс-хроматограммы положительных ионов в диапазоне массовых чисел 12-200 (для определения содержания легких газов) и 35-300 (для остальных летучих продуктов). Идентификация компонентов смесей осуществлялась с использованием электронной библиотеки масс-спектров “NIST 2005”.

Ампулу, содержащую продукты разложения аминокислот, заполняли гелием высокой чистоты до давления 1.5 атмосферы и отбирали 1 мл газа для определения состава летучих продуктов разложения.

Для анализа конденсированной фазы проводилось растворение осадка, находящегося на стенках ампул, подходящим растворителем. Полученный раствор анализировали по описанной выше методике.

Валин разлагали при температуре 300 °С в течение 3 ч. Основным продуктом разложения валина в газовой фазе является углекислый газ, также присутствуют небольшие количества воды и аммиака. В жидкой фазе обнаружены 2,5-пиперазиндион-3,6-*бис*(1-метилэтил), 2,5-пиперазиндион-3,6-*бис*(2-метилпропил) и N-пропиламинизобутилиден.

Лейцин и изолейцин являются структурными изомерами (изомерия углеродного скелета) с общей формулой $C_6H_{13}O_2N$. Разложение этих аминокислот проводили при температуре 300 °С в течение 2 ч. Продукты разложения лейцина и изолейцина одинаковы как в газовой, так и в жидкой фазе. Основной газообразный продукт – это CO_2, в жидкой фазе – 2,5-пиперазидион(3,6-бис(2-метилпропил)), бутенилкетон, диметилпиперидин.

Фенилаланин подвергали разложению 1 час при температуре 265 °С. Основной газообразный продукт – CO_2, также обнаружен толуол. В жидкой фазе обнаружены: фенэтиламин N-бензилиден, тетраметилпиперидон, фенэтиламин N-изопропилиден.

В работе [1] представлены продукты разложения для глицина в газовой фазе CO_2, H_2O и в не больших количествах аммиак и метиламин. В жидкой фазе: муравьиная кислота, уксусная кислота, ацетамид и ацетоамид. Не обнаружено присутствие 2,5-дикетопиперазина. Наличие CO_2 и H_2O говорит об отщеплении соответственно карбоксильной и аминогрупп от основного скелета глицина. Присутствие воды говорит об образовании циклического пептида. Тем не менее, можно предположить, что продуктами распада цикла могут быть ацетамид и ацетоамид.

Некоторые продукты распада аминокислот являются опасными для здоровья человека. Ацетоамид оказывает влияние на репродуктивную систему, диметилпиперазин является алкалоидом и применяется как растворитель мочевой кислоты, толуол поражает органы дыхания и кожу.

Литература

[1] Яблоков В.А, Смельцова И.Л., Зеляев И.А., Митрофанова С.В. Исследование скорости термического разложения глицина, аланина и серина. *Журн. общ. хим*. **2009**, *Т. 79*, Вып.8, С. 1344-1346.

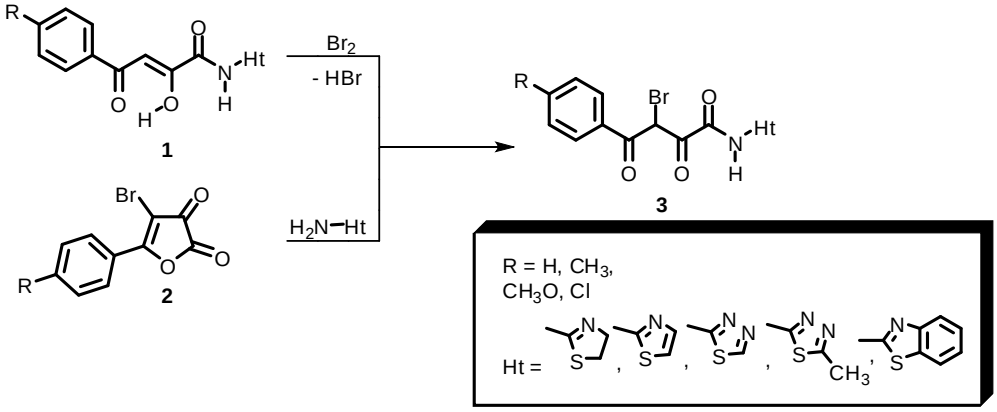
СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГЕТАРИЛАМИДОВ 4-АРИЛ-3-БРОМ-2,4-ДИОКСОБУТАНОВЫХ КИСЛОТ

Ф.В. Собин, Н.А. Пулина, Т.А. Юшкова

Пермская государственная фармацевтическая академия Минздравсоцразвития России, Пермь, Россия
e-mail: fff-2005@mail.ru

Известно, что взаимодействие N-гетариламидов 4-арил-2-гидрокси-4-оксо-2-бутеновых кислот с галогенами крайне мало изучено, в литературе описан единичный пример синтеза 2-пиридиламида 4-фенил-3-бром-2,4-диоксобутановой кислоты [1].

Нами получены гетариламиды 4-арил-3-бром-2,4-диоксобутановых кислот (**2**) взаимодействием амидов **1** с бромом (метод **А**). Для подтверждения строения производных **2** нами проведен встречный синтез на основе реакции 5-арил-4-бромфуран-2,3-дионов (**3**) с соответствующими гетероциклическими аминами (метод **Б**):



Изучение сахароснижающей активности показало, что 9 соединений проявляют гипогликемический эффект разной степени выраженности, 3 из них сопоставимы по силе действия с препаратом сравнения, а 1 производное превышает гипогликемическое действие метформина. Наиболее активные соединения обладают также иммуномодулирующей активностью, позволяющей устранить инсулинорезистентность у лабораторных животных.

Определены некоторые закономерности фармакологической активности от химического строения синтезированных соединений, которые могут быть использованы в дальнейшем целенаправленном синтезе биологически активных веществ в ряду производных гетариламидов 4-арил-2-гидрокси-4-оксо-2-бутеновых кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-00882-а).

Литература

[1] Е.Н. Козьминых, А.О. Беляев, Е.С. Березина. Амиды и гидразиды ацилпировиноградных кислот. Сообщение 9. Синтез, антимикробная и анальгетическая активность замещенных амидов 4-арил-3-галоген-2,4-диоксобутановых кислот. *Хим.-фарм. журнал.* **2008**, 9-11.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДНК-ИНТЕРКАЛЯТОРОВ КЛАССА ПИРИДО[1,2-А]БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

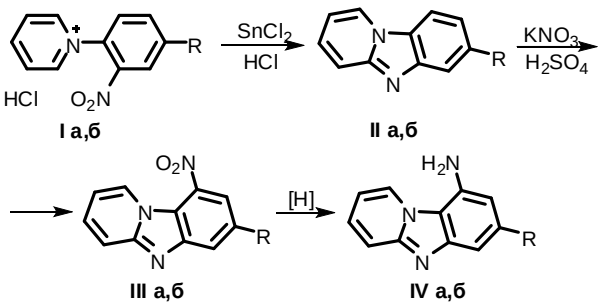
А.А. Соколов[1], Р.С. Бегунов[1]

[1]*Ярославский государственный университет имени П.Г.Демидова, Ярославль, Россия*
e-mail: begunov@bio.uniyar.ac.ru

Ранее нами был предложен новый способ синтеза трициклических конденсированных производных имидазола с узловым атомом азота на основе реакции восстановительной внутримолекулярной циклизации.

Полученный в ходе исследований ряд соединений класса пиридо[1,2-а]бензимидазолов, отвечает структурным критериям ДНК-интеркаляторов – веществ, способных встраиваться между парами нуклеотидов в двойной спирали ДНК. Это наличие плоской системы из 3-4 конденсированных гетероциклов, одним из которых часто является имидазольный цикл. В ряде работ показано, что введение NH_2-, $C(O)NH_2$ групп в молекулу повышает биологическую активность соединений, и в том числе их вставочную активность.

Поэтому с целью получения новых действенных веществ интеркаляторов на основе замещенных пиридо[1,2-α]бензимидазолов, были проведены исследования по дальнейшей модификации полученных по предложенной нами методике соединений **IIа-б** в условиях реакции электрофильного замещения – нитрования, с последующим восстановлением нитрогруппы.



I-IV а) R = CF_3; **б**) R = $C(O)NH_2$

Было установлено, что реакции электрофильного замещения в 7-R-пиридо[1,2-α]бензимидазолах протекают в относительно мягких условиях (3 ч при 70 °С), при этом нитрование идет в положение 9 бензольного кольца. Конечные продукты образуются с хорошими выходами 81-94 % и обладают высокой степенью чистоты.

Синтезированные структуры **IIIа**,**б**, **IVа**,**б** были исследованы в качестве интеркаляторов ДНК, что выявило их высокую биологическую активность, превосходящую традиционно применяющиеся в данном качестве соединения.

Таким образом, был отработан синтез новых производных пиридо[1,2-а]бензимидазола, которые могут найти практическое применение при проведении генетических исследований, а также в качестве прототипов препаратов цитостатиков в химиотерапии.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы (контракт П1151).

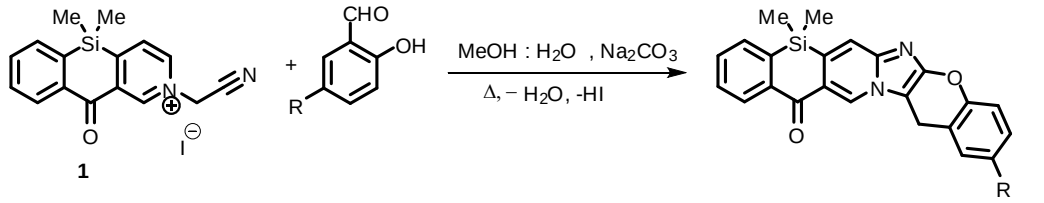
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ БЕНЗОСИЛАНОПИРИДИНИЯ С САЛИЦИЛОВЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ

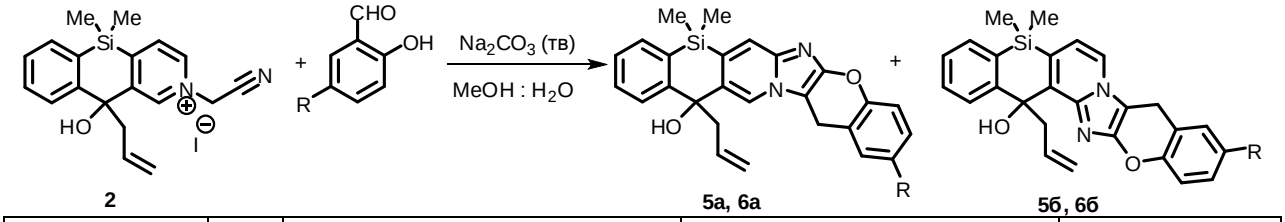
Е.А. Соколова[1], А.А. Феста[1], A. Martinez[2], Л.Г. Воскресенский[1]

[1]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
[2]*Instituto Quimica Medica-CSIC, Madrid, Spain*
e-mail: soko-katya@mail.ru

Ранее нами было изучено получение замещённых 8*H*-хромено[2’,3’:4,5]имидазо[2,1-a]изохинолинов путём каскадной реакции четвертичных солей *N*-цианометилизохинолиния с салициловыми альдегидами [1]. Цель данной работы – распространить разработанный подход на другие гетероциклические системы. Для этого нами были получены четвертичные соли бензосиланопиридиния **1** и **2**. Исходные бензосиланопиридины могут быть получены по известным методикам [2].

Было показано, что взаимодействие соли **1** с салициловыми альдегидами идет региоселективно и единственным выделенным продуктом реакции является один из двух возможных региоизомеров. В случае соли **2** образуется смесь региоизомеров, при этом их соотношение зависит от заместителя в салициловом альдегиде. Каждый изомер был выделен в виде индивидуального соединения и охарактеризован физико-химическими методами исследования.





Соединение	R	Соотношение MeOH : H_2O	Соотношение продуктов	Общий выход
5а, 5б	H	7 : 2	1:2	37
6а, 6б	Br	7 : 2	1:1	24

Литература

[1] L.G. Voskressensky, L.N. Kulikova, A.V. Listratova, R.S. Borisov, M.A. Kukaniev, A.V. Varlamov. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 2269-2270.
[2] N.S. Prostakov, N. Saxen, A.V. Varlamov, A.M. Klochkov. *Chem. Heterocycl. Comp.* **1981**, *17*, 176–180.

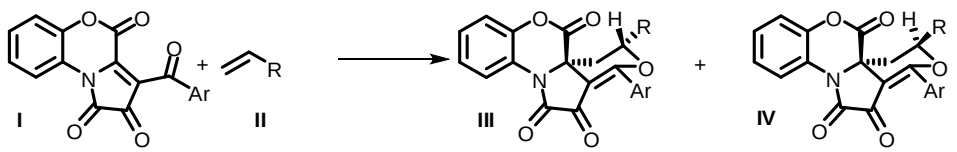
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АРОИЛПИРРОЛО[2,1-*c*][1,4]БЕНЗОКСАЗИН-1,2,4-ТРИОНОВ С ПОЛЯРНЫМИ ДИЕНОФИЛАМИ

Е.Е. Степанова, А.Н.Масливец

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;
e-mail: koh2@psu.ru

В продолжение исследований химических превращений 1*H*-пиррол-2,3-дионов, аннелированных по стороне [*e*] различными гетероциклами {гетарено[*e*]пиррол-2,3-дионов}, нами изучены реакции циклоприсоединения 3-ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов **I** с полярными диенофилами **II**.

При взаимодействии пирролобензоксазинтрионов **I** с диенофилами **II** получены замещенные (1*R**,16*R**)- и (1*S**,16*R**)-14-арил-3,15-диокса-10-азатетрацикло-[8.7.0.0^{1,13}.0^{4,9}]гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-трионы **III** и **IV** [1, 2].



R = OAlk, Ph

Состав синтезированных соединений подтвержден данными элементного анализа, структура – данными спектров ИК, ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C и РСА.

Образование соединений **III** и **IV** происходит, по-видимому, вследствие участия 3-ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов **I** сопряженной системой связей O=C-C^{3}=C^{3a} в термически инициируемой реакции [4+2]-циклоприсоединения с поляризованной C=C связью диенофилов **II**. Соотношение образующихся в реакции пространственных изомеров **III** и **IV** зависит от строения диенофила.

При нагревании до температур плавления соединений **III** и **IV** происходит отщепление присоединенного диенофила вследствие протекания ретро-реакции Дильса-Альдера.

Предварительные исследования фармакологической активности 16-алкокси-14-арил-3,15-диокса-10-азатетрацикло[8.7.0.0^{1,13}.0^{4,9}]гептадека-4,6,8,13-тетраен-2,11,12-трионов показали, что некоторые из синтезированных соединений обладают выраженной анальгетической активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Литература

[1] Е.Е. Степанова, А.В. Бабенышева, А.Н. Масливец. *ЖОрХ*, **2010**, *46*, 940.
[2] Е.Е. Степанова, А.В. Бабенышева, А.Н. Масливец. *ЖОрХ*, **2011**, *47*, 919-922.

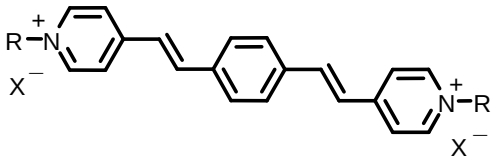
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЗАДИСТИРИЛБЕНЗОЛА И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ

А.А. Тихонов[1], В.Н. Нуриев[1], С.З. Вацадзе[1], С.П. Громов[2]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Центр фотохимии РАН, Москва, Россия*
e-mail: lavoise.chemtikh@gmail.com

Ранее были изучены псевдоротаксановые комплексы кукурбит[7]урила с непредельными аналогами виологенов, содержащими этильные, аммонийпропильные или сульфопропильные *N*-заместители. Константы устойчивости и свойства обнаруженных комплексов включения позволили рассматривать их в качестве перспективных прототипов для создания фотоуправляемых молекулярных машин [1].

Нами синтезированы новые производные диазадистирилбензола, содержащие различные заместители у атомов азота. Синтез разработали, исходя из предложенных нами ранее методов [1,2].



Строение полученных соединений было доказано с помощью ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-, ИК-, электронной спектроскопии и подтверждено данными элементного анализа.

Изучено образование супрамолекулярных комплексов включения синтезированных соединений с кукурбит[7]урилом в органических и водных растворах. Определены константы их устойчивости.

Синтезированные производные диазадистирилбензола и супрамолекулярные системы на их основе могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток в биологии, а также в качестве компонентов фотоуправляемых молекулярных машин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и программы Президиума Российской академии наук.

Литература

[1] A.I. Vedernikov, N.A. Lobova, L.G. Kuz'mina, J.A.K. Howard, Y.A. Strelenko, M.V. Alfimov, S.P. Gromov. Pseudorotaxane complexes between viologen vinylogues and cucurbit[7]uril: New prototype of photocontrolled molecular machine. *J. Molecular Structure.* **2011**, *989*, 114–121.

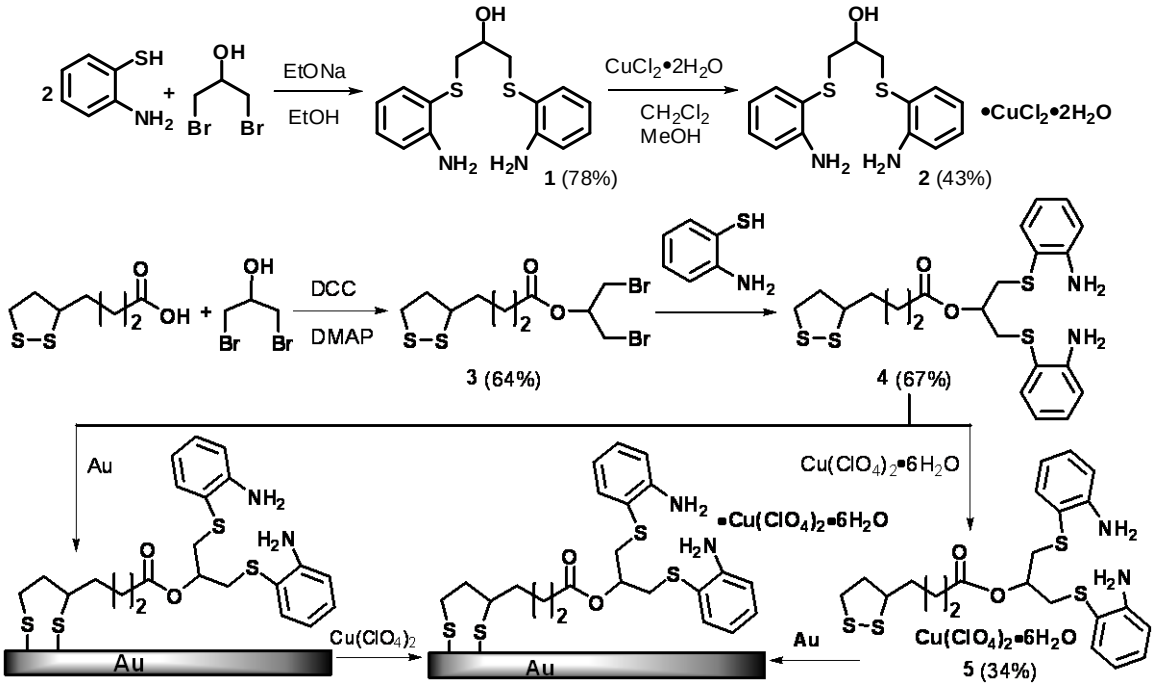
[2] С.З. Вацадзе, В.Н. Нуриев, А.В. Черников, Н.В. Зык. Получение новых линейных экзо-бидентатных лигандов пиридинового типа и их комплексов с тетрафторборатом серебра (I). *Известия РАН. Серия химическая.* **2002**, *10*, 1804-1805.

НОВЫЕ *N,S*-СОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ – ПРОИЗВОДНЫЕ 2-АМИНОТИОФЕНОЛА – И ИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С Cu(II)

К.И. Тищенко, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, А.А. Моисеева, Н.В. Зык
[1]*Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
e-mail: ktishchenko@mail.ru

Комплексы переходных металлов, в частности Ni(II), Cu(II) и Co(II), с органическими *N,S*-содержащими лигандами привлекают внимание исследователей в качестве моделей металлоферментов и электроактивных катализаторов.

Были получены органические лиганды **1,3,4** – производные 2-аминотиофенола – и их координационные соединения с Cu(II) **2** и **5** по следующим схемам:



Для лиганда **4** и его координационного соединения **5** была показана возможность адсорбции на поверхности золотого электрода методом ЦВА (появление пика восстановления связи Au-S при -0.89 В - см. рис. 1*c*,*d*). Комплекс **5** обратимо восстанавливается по атому меди при невысоком потенциале (-0.04 В), что делает его перспективным для дальнейших исследований в качестве катализатора окислительно-восстановительных реакций.

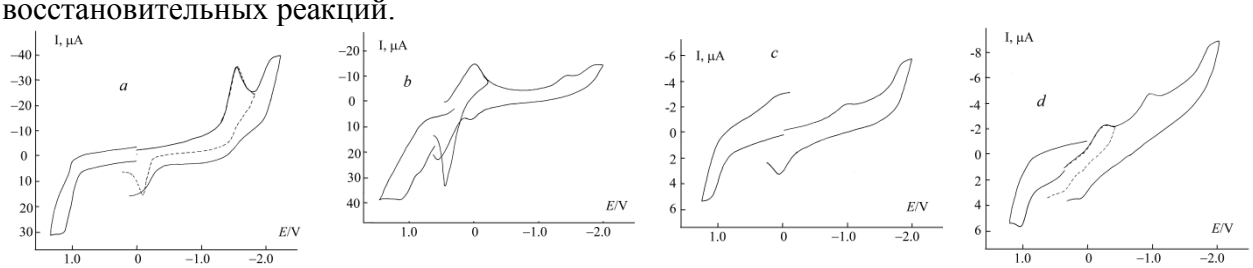


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (ДМФА, Au электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4): a) лиганд **4** (раствор); b) комплекс **5** (раствор); c) лиганд **4** (адс.); d) комплекс **5** (адс.).

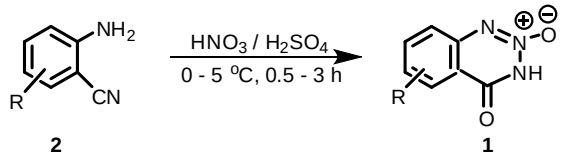
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00677).

СИНТЕЗ 4-ЗАМЕЩЁННЫХ 6-НИТРО-1,2,3-БЕНЗОТРИАЗИН-2-ОКСИДОВ

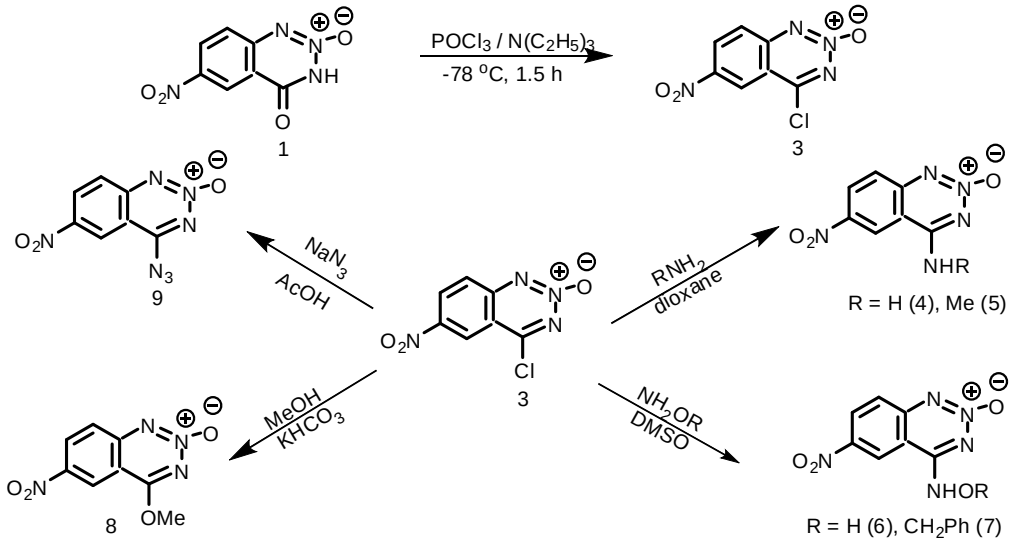
А.О.Финогенов, И.В.Овчинников, Н.Н.Махова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (РАН)
119991, Москва, Ленинский пр-т, 47. E-mail: abvil@mail.ru

Производные 1,2,3-бензотриазин-2-оксидов **1** представляют большой интерес в качестве предшественников высокоэнергетических соединений. Синтез производных 1,2,3-бензотриазин-2-оксидов **1**, исходя из соответствующих ароматических *орто*-аминонитрилов **2**, был осуществлен ранее [1].



Настоящая работа посвящена синтезу различных производных 6-нитро-1,2,3-бензотриазин-2-оксидов, содержащих в 4-м положении цикла различные заместители. Для этого был осуществлен синтез 6-нитро-4-хлор-1,2,3-бензотриазин-2-оксида **3** взаимодействием соединения **1** с $POCl_3/Et_3N$ при пониженной температуре. Нуклеофильным замещением хлора в соединении **3** при действии N- и O-нуклеофилов с выходами 65-93% были синтезированы соответствующие производные, содержащие амино- (**4**), метиламино- (**5**), гидроксиламино- (**6**), бензилоксиамино- (**7**), метокси- (**8**) и азидо- (**9**) группы.



Строение полученных соединений было подтверждено данными элементного анализа и спектральных характеристик.

Литература

[1] A. Mitschker, K. Wedemeyer, *Synthesis*, **1988**, 517.

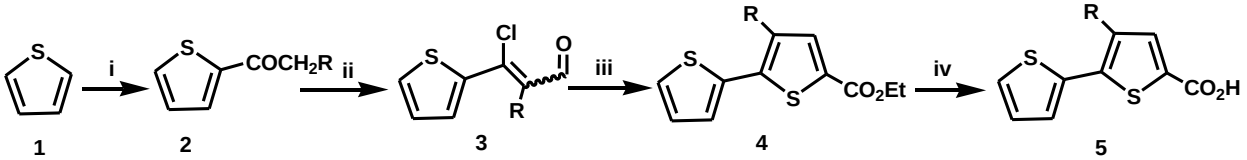
СИНТЕЗ 3-АЛКИЛ(АРИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ 2,2'-БИТИОФЕН-5-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А.С. Фисюк, А.М. Аверков, А.С. Костюченко

ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», Омск, Россия
e-mail: fisyuk@chemomsu.ru

3-Алкил(арил)замещенные 2,2'-битиофен-5-карбоновые кислоты и их производные используются [1] в синтезе 2,5-бис(2,2'-битиен-5-ил)-1,3,4-оксадиазолов, являющихся предшественниками сопряженных полимеров - перспективных материалов для пластиковой электроники [2,3]. Известные методы синтеза таких соединений многостадийны, требуют использование низких температур и токсичных реагентов [4].

Нами разработан простой способ получения 3-алкил(арил)замещённых 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот **5** исходя из доступного тиофена.



R=CH_3, C_6H_{13}, $C_{10}H_{21}$, Ph **i.** $C_7H_{15}CO_2H$, H_3PO_4, $(CF_3CO)_2O$, CH_3CN, 3h, 50^0C
ii. DMF, $POCl_3$, 5h, 65^0C **iii.** EtONa, $HSCH_2CO_2Et$, 3h, reflux; **iv.** H^+, H_2O.

При ацилировании тиофена были получены кетоны **2** с выходом 75-88 %. Взаимодействие соединений **2** с диметилформамидом и хлорокисью фосфора привело к образованию смеси *E*- и *Z*-изомеров соединений **3** с суммарным выходом 64-70%. Эфиры 3-алкилзамещённых 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот **5** получали реакцией непредельного альдегида **3** с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты в присутствии этилата натрия с выходом 53-71%. Гидролиз эфиров **4** приводит к образованию кислот **5**. Соединения **5** могут быть получены без очистки промежуточных продуктов **2-4**.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР (1H, 13C), ИК спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант№12-03-98013-р_сибирь_а).

Литература

[1] U. Mitschke, E. Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. Sokolowski, P. Bäuerle. Synthesis and characterization of mixed oligoheterocycles based on end-capped oligothiophenes. *Chem., A Europ. J.* **1998**, *4*, 2211-2224.

[2] A. S. Fisyuk, R.Demadrille, C. Querner, M. Zagorska, J. Bleuse, A. Pron. Highly luminescent mixed alkylthiophene-based heterocyclic oligomers and polymers containing central oxadiazole unit – synthesis, spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties. *New J. Chem.* **2005**, *25*, 707-713.

[3] Z. Pomerantz, M. D.Levi, G. Salitra, R. Demadrille, A. Fisyuk, A. Zaban, D. Aurbach, A. Pron. UV-Vis-NIR spectroelectrochemical and in-situ conductance studies of unusual stability of n and p-doped poly(dimethyldioctylquaterthiophene –alt-oxadiazole) under high cathodic and anodic polarizations. *Physical Chemistry Chemical Physics.* **2008**, *10*, 1032-1042.

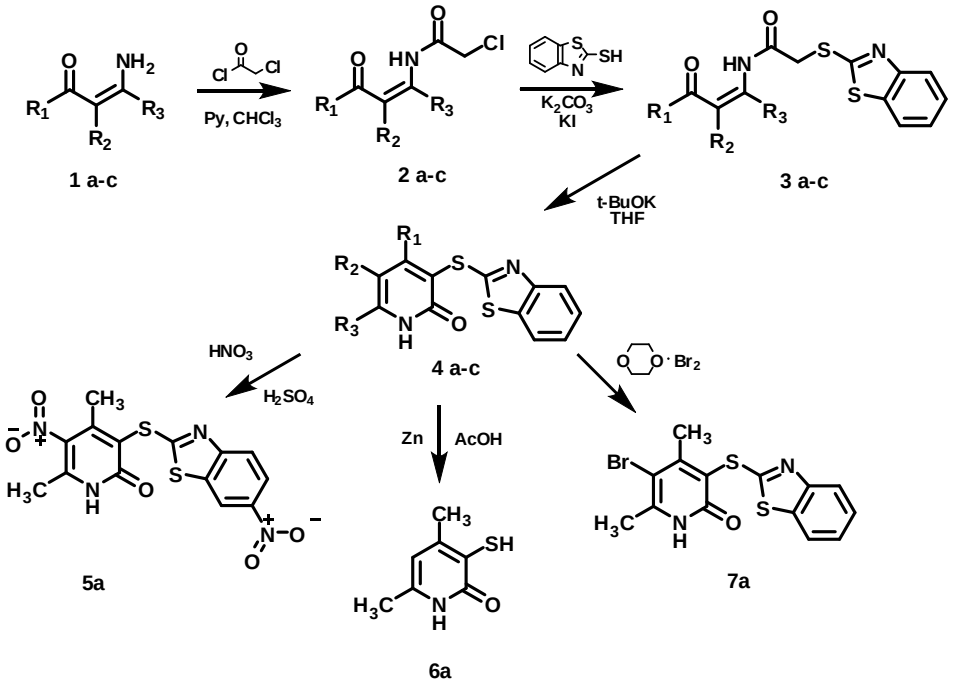
[4] Y. Zhang, Ch. Zhao, J. Yang, M. Kapiamba, O. Haze, L. J. Rothberg, Ng Man-Kit. Synthesis, optical, and electrochemical properties of a new family of dendritic oligothiophenes. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9475-9483.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-S-ГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИН-2(1H)-ОНОВ

О. А. Савченко, Ю. П. Богза, Д. С. Гончаров, А. С. Фисюк

ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», Омск, Россия
e-mail: olga9909@mail.ru

Ранее мы показали, что *N*-(3-оксоалкенил)амид **3a**, содержащий в α-карбамоильном положении атом двухвалентной серы, связанный с бензотиазольной системой, под действием основания превращается в 3-*S*-гетарилзамещенный пиридин-2(1*H*)-он **4a** [1]. Этот метод был использован нами для синтеза пиридин-2(1*H*)-онов **4a-c** с различными заместителями в положениях C(4)-C(6). Для замыкания цикла **3a-c** был использован *трет*-бутилат калия в безводном ТГФ. Выходы пиридин-2(1*H*)-онов **4a-c** лежали в пределах 60-90%



1-4 a R_1=CH_3, R_2=H, R_3=CH_3; **b** R_1=Ph, R_2=H, R_3=CH_3; **c** R_1=CH_3, R_2-R_3=$(CH_2)_4$

На примере соединения **4a** нами были изучены некоторые свойства 3-*S*-гетарилзамещенных пиридин-2(1*H*)-онов**.** Действием нитрующей смеси на соединение **4a** было получено соединение **5a**, содержащее нитрогруппы в пиридоновом и гетероароматическом ядрах, с выходом 51%. Бромирование осуществляли с использованием диоксандибромида в диоксане. Выход бромпроизводного **7a** составил 70%. Кипячением пиридин-2(1*H*)-она **4a** с цинком в уксусной кислоте получен 3-меркаптопиридин-2(1*H*)-он **6a**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-03-00338а).

Литература

[1] А. С. Фисюк, Ю. П. Богза, Н. В. Поендаев, Д. С. Гончаров. Синтез 3-*S*-гетарилзамещенных пиридин-2(1*H*)-онов и 5,6-дигидропиридин-2(1*H*)-онов. *ХГС*. **2010**, 1044-1049.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ

С.С. Халиков, Р.Д. Давлетов, М.С. Халиков

Государственное Учреждение «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством Академии наук Республики Башкортостан» (ГУ «НИТИГ АН РБ»)
Республика Башкортостан, г.Уфа,450029, ул.Ульяновых, 65.
e-mail: salavatkhalikov@mail.ru

Ранее было установлено, что при совместной механообработке субстанции антигельминтика медамина с пектином был получен препарат, обладающий свойством радикального излечения лаврального эхинококкоза белых крыс, наиболее приближенной к соответствующей патологии человека [1]. Такое свойство препарата, не характерное для исходного медамина, было объяснено образованием супрамолекулярного комплекса медамина с пектином, названного нами «медапеком» [2].

Настоящая работа посвящена изучению возможности расширить вышеописанный механохимический путь синтеза для получения сельскохозяйственных препаратов. Известные гербициды дикамба и клопиралид, являясь производными арилкарбоновых кислот, обладают малой растворимостью в воде и это создает определенные технологические проблемы их применения [3]. Этим возможно объясняется и достаточно высокая норма расхода препаратов (до 0,2-0,4 кг/га).

Нами была предпринята попытка увеличить водрастворимость этих препаратов путем твердофазного синтеза их солей по известному методу [4]. Из-за химической нестабильности молекул дикамбы и клопиралида в щелочных условиях, было невозможным сохранить стабильность их солей с карбонатами металлов, т.к. полученные в реакции соли гидролизовались водой, образующейся в ходе реакции. Причем процесс гидролиза автокатализировался при хранении продуктов, что приводило к разрушению действующих веществ дикамбы и клопиралида. Для исключения выше названных факторов нами было проведено твердофазное комплексообразование молекул дикамбы и клопиралида с арабиногалактаном (пектином, гидроксиэтилкрахмалом, ПВП, ПЭГ) с последующей совместной механообработкой с карбонатами металлов. Полученные продукты обладали стабильностью при хранении и высокой гербицидной активностью.

Литература

[1] . С.С. Халиков , А.П. Кутлымуратов, Т. Садиков, Х.Н. Арипов. Технология нового поколения антигельминтных препаратов на основе БМК механохимическим способом. III. Изучение физико-химических превращений в ряду бензимидазолов при их измельчении. *Химия природных соединений*. **1997**, спец-выпуск, 91-94.

[2] . С.С. Халиков. Аспекты механохимической технологии модификации биологически активных веществ. *Тезисы докл.YIII Всероссийской конф. с международным участием. «Химия и медицина».* Уфа, **2010**, 78.

[3]. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. М., **2010**

[4]. А.В. Душкин, Л.М. Карнатовская, Е.Н. Чабуева, В.В. Болдырев, И.В. Сорокина, Т.Г. Толстикова, Э.Э. Шульц, М.П. Долгих, Т.В. Воевода, А.Е.Гражданников, Г.А. Толстиков. Получение и исследование ульцерогенной активности быстрорастворимых твердых дисперсных систем на основе ацетилсалициловой кислоты и биологически активных соединений солодки. *Хим.-фарм. Журнал*. **2001**, 21-23.

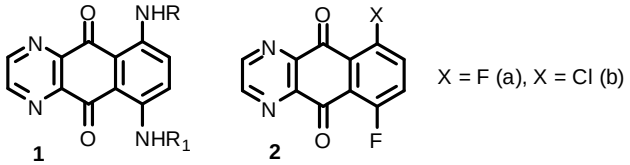
СИНТЕЗ БЕНЗОФЕНАЗИНДИОН-*N*-ОКСИДОВ

Ю.Г. Халявина, Л.М. Горностаев

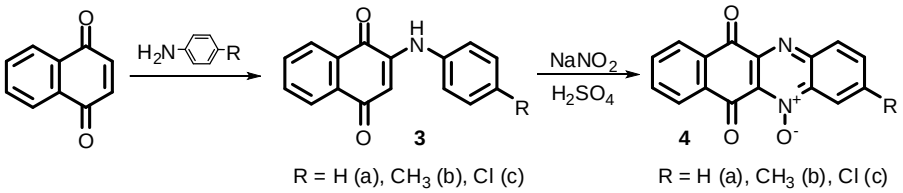
Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева, Красноярск, Россия, 660049, ул. А. Лебедевой, 89; e-mail:gornostaev@kspu.ru

Известно, что ряд азотсодержащих производных хинонов проявляет высокую противоопухолевую активность, а некоторые из них используются в качестве противораковых препаратов [1,2]. Особый интерес вызывают аза- и диазапроизводные полициклических хинонов, поскольку замена эндоциклического атома углерода атомом азота снижает кардиотоксичность и повышает полезные качества препаратов.

Например, в работе [3] указывается, что диазахиноны **1**, **2** проявляют высокую противораковую активность, однако способы получения подобных соединений многостадийны и предполагают использование малодоступных исходных веществ.



Нами разработан подход к бензо[*b*]феназин-6,11-дион-5-оксидам на основе легкодоступных [4] 2-ариламино-1,4-нафтохинонов. Установлено, что 2-ариламино-1,4-нафтохиноны при обработке нитрозилсерной кислотой превращаются в соединения **4**.



По-видимому, реакция **3→4** протекает по катион-радикальному механизму и, возможно, включает образование 3-нитрозо-2-ариламино-1,4-нафтохинонов [5-6]. Отметим, что циклизация **3→4** существенно замедляется при проведении реакции в среде аргона.

Литература

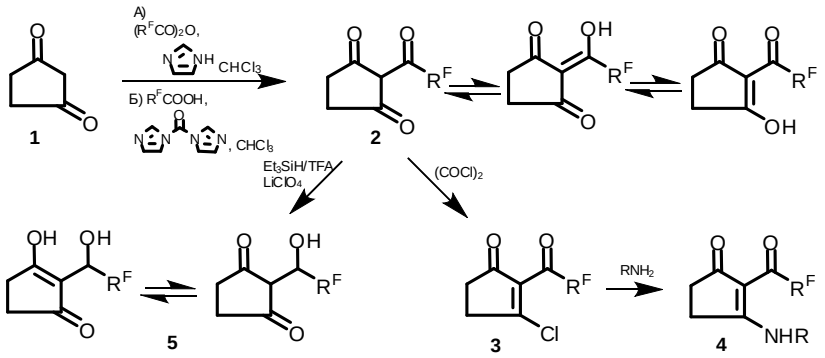
[1] Горелик М. В. Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, **1983**, 296.
[2] A.P. Krapcho, C.E. Gallagher, A. Hammach, M.P. Hacker, E. Menta, A. Oliva, R. Di Domenico, G. Da Re, A. Lotto and S. Spinelli. *J. Heterocyclic Chem.*, **1998**, *35*, 895-906.
[3] A.P. Krapcho, C.E. Gallagher, A. Hammach, M. Ellis, E. Menta and A. Oliva. *J. Heterocyclic Chem.*, **1997**, *34*, 27-32.
[4] The chemistry of the quinonoid compounds / under the editorship of Professor Saul Patai, Printed in Great Britain by John Wright & Sons Ltd., at The Stonebridge Press, Bristol, **1974**.
[5] С.П. Титова, А.К. Аринич, М.В. Горелик. *Орто*-нитрозодифениламины при перегруппировке Фишера-Хеппа. *Журнал органической химии*, **1986**, *XXII*, 1562-1564.
[6] Е.А. Бочарова, Л.М. Горностаев, Н.В. Геец. Синтез, структура некоторых нитрозоаренолов и 2-нитрозодифениламинов. Циклизация 2-нитрозодифениламинов в феназин-*N*-оксиды. *Бутлеровские сообщения*, **2011**, *26*, 61-69.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ 2-ПЕРФТОРАЦИЛЦИКЛОПЕНТАН-1,3-ДИОНОВ

Т.С. Хлебникова, Ю.А. Пивень, В.Г. Исакова, Ф.А. Лахвич

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь,
e-mail: khlebnicova@iboch.bas-net.by

Одним из интересных классов фторированных органических соединений являются фторсодержащие β-дикетоны, которые по своим полезным свойствам во многих случаях превосходят нефторированные аналоги и применяются в качестве катализаторов различных реакций, экстрагентов многих металлов, аналитических реагентов и т.д. [1]. Наличие карбонильных групп позволяет эффективно использовать их в синтезе биологически активных карбоциклических и гетероциклических фторорганических соединений, которые могут найти применение в качестве эффективных лекарственных препаратов и средств защиты растений. Методы синтеза полифторалканоилсодержащих β-дикетонов циклопентанового ряда и их трансформации, в отличие от их нефторированных аналогов [2], не описаны в литературе.



$R^F = CF_3$; C_2F_5; C_3F_7
R = 4F-C_6H_4; 3F,4F-C_6H_3; 4F-$C_6H_4CH_2$; 3CF_3-$C_6H_4CH_2$

Нами осуществлен синтез 2-перфторалканоилциклопентан-1,3-дионов с использованием имидазолидного подхода. Ацилированием циклопентан-1,3-диона **1** N-ацилимидазолом, генерированным из ангидридов перфторкарбоновых кислот и имидазола (Метод А) или из перфторкарбоновых кислот и 1,1′-карбонилдиимидазола (Метод Б), в хлороформе, получены целевые соединения **2**, существующие в виде *эндо*- и *экзо*-енольных таутомеров. При взаимодействии фторсодержащих β-трикетонов **2** с первичными и вторичными аминами наблюдается их кислотное расщепление, что приводит к образованию сложной смеси продуктов. Обработка **2** хлористым оксалилом и далее полученного дикетовинилхлорида **3** первичными аминами приводит к *эндо*-циклическим енаминопроизводным **4** с выходом 71-88%. В условиях ионного гидрирования под действием триэтилсилана в трифторуксусной кислоте в присутствии перхлората лития *экзо*-циклическая карбонильная группа β-трикетонов **2** восстанавливается до спиртовой с образованием дикетоспиртов **5** с выходом порядка 90%.

Литература

[1] В.Г. Исакова, Т.С. Хлебникова, Ф.А. Лахвич. Химия фторзамещенных β-дикетонов и их производных. *Успехи химии.* **2010**, *79*, 929-960.
[2] D.B. Rubinov, I.L. Rubinova, A.A. Akhrem. Chemistry of 2-acylcycloalkane-1,3-diones. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1047-1065.

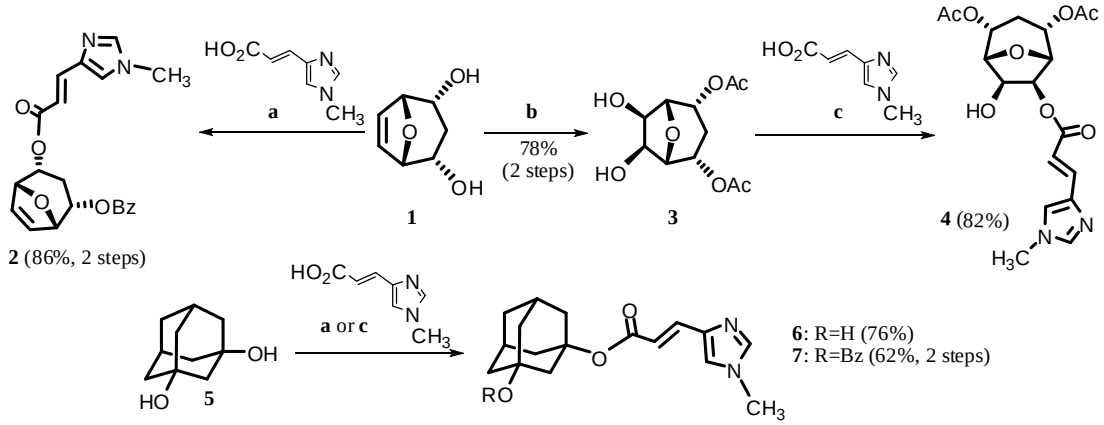
СИНТЕЗ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ ЭЛЕУТЕРОБИНА НА ОСНОВЕ АДАМАНТАНА И ОКСАБИЦИКЛООКТАНА

Д.А. Хлевин, А. Пешич, М.В. Проскурнина, Н.С. Зефиров
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: hlevin@mail.ru

Элеутеробин (Eleutherobin) – природный терпен, проявляющий на порядок более высокую противоопухолевую активность, чем имеющий аналогичное действие препарат таксол (паклитаксел). Основным фармакофором элеутеробина считают остаток *N*-метилурокановой [3-(1*H*-имидазол-4-ил)-проп-2-еновая] кислоты [1, 2].

Для поиска синтетически более доступных аналогов, нами был проведен молекулярный докинг различных сложных эфиров *N*-метилурокановой кислоты с каркасными диолами ряда адамантана и 8-оксабицикло[3.2.1]октана в сайт связывания паклитаксела на белке тубулине (программный пакет SYBYL). В результате в качестве спейсеров были выбраны диолы **1**, **3** и **5**, обеспечивающие наиболее близкое структурное соответствие элеутеробину. Методики синтеза диастереомерно-чистых оксабициклических диолов **1** и **3** были ранее разработаны в нашей группе, на основе аддукта реакции Дильса-Альдера фурана и тетрахлорциклопропена [3]**.**

В результате нами было получено 4 производных *N*-метилуроканой кислоты: сложные эфиры **2**, **4**, **6** и **7** с хорошими выходами**.** Предварительные испытания показали высокую аффинность всех соединений к тубулину уже при концентрации 1 μM. В настоящее время проводятся более детальные исследования биологической активности.



(a): 1. BzCl, Py, rt, 48 h; 2. DCC, DMAP, THF, rt, 48 h;
(b): 1. Ac_2O, Py, rt, 36 h; 2. NMO, OsO_4, Me_2CO/H_2O, rt, 60 h;
(c): DCC, DMAP, THF, 30ºC, 36 h

Литература

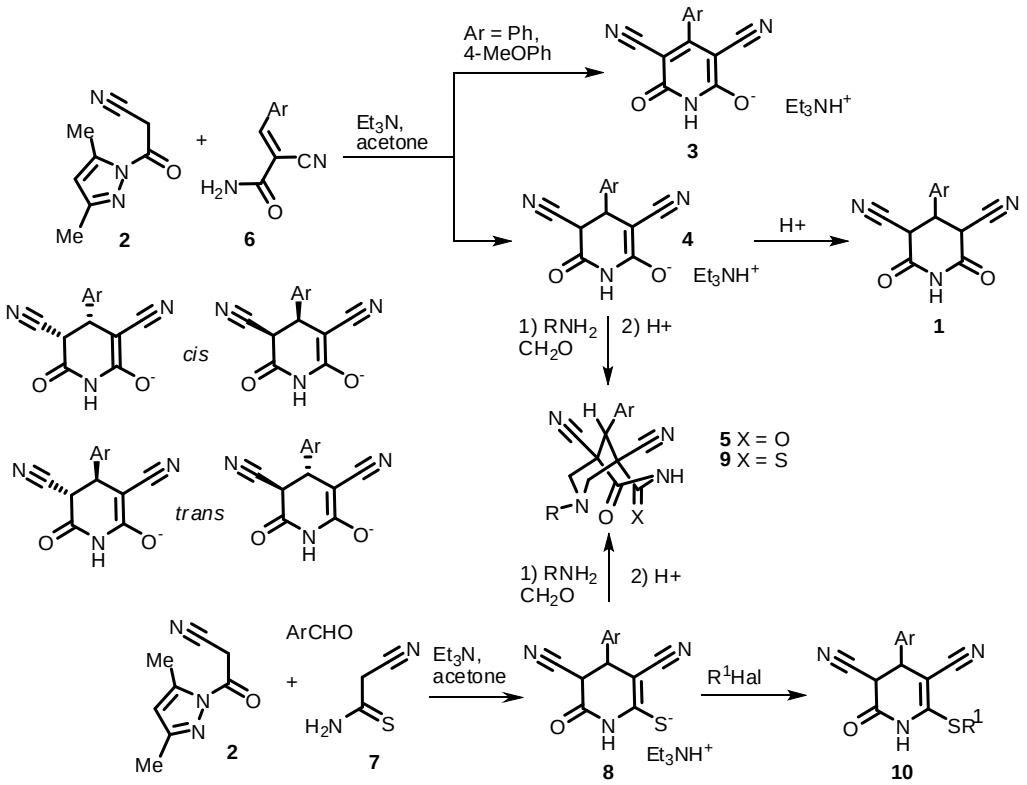
[1] B.H. Long, J.M. Carboni, A.J. Wasserman, L.A. Cornell, A.M. Casazza, P.R. Jensen, T. Lindel, W. Fenical, C.R. Fairchild. Eleutherobin, a novel cytotoxic agent that induces tubulin polymerization, is similar to paclitaxel. *Cancer Research*, **1998**, *58*, 1111-1115.
[2] D.J. Newman, G.M. Cragg, Advanced preclinical and clinical trials of natural products and related compounds From Marine Sources. *Curr. Med. Chem*, **2004**, *11*, 1693.
[3] Д.А. Хлевин, В.Ю. Быстров, С.Е. Сосонюк, М.В. Проскурнина, Н.С. Зефиров. Успехи в синтезе полигидроксипроизводных 8-оксабицикло[3.2.1]октана. *Башкирский хим. журн.*, **2010**, *17*, 148-149.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ 4-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДОВ ГУАРЕСКИ

Е.А. Чигорина[1], В.В. Доценко[2]

[1]*ЗАО Исследовательский Институт Химического Разнообразия, Химки*
e-mail: echigorina@mail.ru
[2]*НИЛ ХимЭкс, Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, Луганск*
e-mail: victor_dotsenko@bigmir.net

Имиды Гуарески (2,6-диоксопиперидин-3,5-дикарбонитрилы) представляют практический интерес как соединения с противосудорожным, седативным и анальгетическим действием [1], а также как перспективные реагенты в тонком органическом синтезе. В отличие от 4,4-дизамещенных аналогов, удобные и воспроизводимые процедуры получения 4-арилпроизводных имидов Гуарески (**1**) в литературе практически не представлены. Причиной тому является легко протекающая реакция окисления 2,6-диоксопиперидин-3,5-дикарбонитрилов до производных 6-гидрокси-3,5-дицианопиридин-2(1*H*)-она. Нам удалось решить проблему получения соединений **1**, заменив в классическом методе Гуарески цианоуксусный эфир на азолид **2**, и проводя реакцию в ацетоне или ацетон-ТГФ под аргоном. 6-Оксопиридин-2-олаты **3** образуются лишь в единичных случаях, но в целом наличие инертной атмосферы не является обязательным условием. Однако, для Ar = Ph, 4-(MeO)C_6H_4 продукты окисления **3** были получены и в атмосфере аргона. Непредельные амиды **6** с сильнодонорными заместителями (например, Ar = 2,4-$(MeO)_2C_6H_3$) в реакцию не вступают. Полученные соли **4** (существуют в виде смеси парных *цис*- и *транс*-изомеров) при подкислении дают имиды Гуарески **1** – также в виде смеси изомеров. Исходя из тиоамида **7**, были синтезированы тиоаналоги солей **4**, тиолаты **8**. Аминометилирование солей **4** и **8** дает производные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (биспидина) **5** и **9** с хорошими выходами. Алкилированием тиолатов **8** была получена библиотека S-алкилпроизводных **10**.



Литература

[1] S. A. El Batran, A. E. N. Osman, M. M. Ismail, A. M. El Sayed, Synthesis and evaluation of 2,6-piperidinedione derivatives as potentially novel compounds with analgesic and other CNS activities. Inflammopharmacology, **2006**, *14*, 62–71.

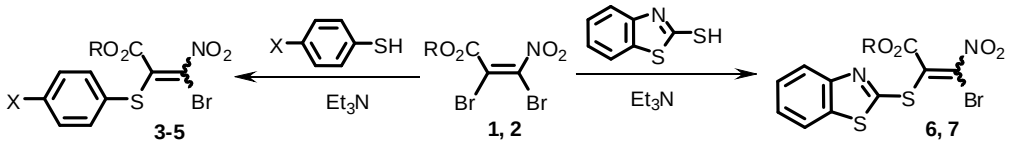
АЛКИЛ-2,3-ДИБРОМ-3-НИТРОАКРИЛАТЫ В РЕАКЦИЯХ С АРИЛ(ГЕТЕРИЛ)ТИОЛАМИ

А.Д. Шевченко, К.С. Коваленко, С.В. Макаренко, Е.В. Трухин, В.М. Берестовицкая

Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Химическое поведение *Z*-алкил-2,3-дибром-3-нитроакрилатов [1] в реакциях с первичными ариламинами продемонстрировало высокую активность этих оригинальных дигалогеннитроалкенов как субстратов нуклеофильного винильного замещения S_NVin [2]. В этой связи представлялось целесообразным изучить их взаимодействие с такими *S*-нуклеофилами, как ароматические и гетероциклические тиолы.

Оказалось, что дибромнитроакрилаты (**1**, **2**) реагируют с *п*-метил-, *п*-хлорфенилтиолами и 2-бензтиазолилтиолом в достаточно мягких условиях – в растворе абсолютного диэтилового эфира или бензола в присутствии эквимольного количества триэтиламина при 18-20°С; в результате образуются эфиры α-арил(гетерил)сульфанил-β-бром-β-нитроакриловой кислоты (**3**-**7**) с выходами 40-63%.



R = Me: X = Me (**3**), Cl (**4**);
R = Et: X = Cl (**5**).

R = Me (**6**), Et (**7**).

Строение полученных веществ (**3**-**7**) установлено методами ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК и УФ спектроскопии, а состав подтверждён данными элементного анализа. Отметим, что все продукты выделены в виде одного геометрического изомера, что создает определённые трудности в установлении их конфигурации. Однако, факт протекания изучаемых процессов по механизму нуклеофильного винильного замещения (S_NVin) [3] может свидетельствовать о сохранении конфигурации исходных дибромнитроакрилатов и в полученных продуктах (**3**-**7**), что позволяет отдать предпочтение их существованию в *Z*-форме.

Литература

[1] С.В. Макаренко, К.С. Коваленко, Д.Б. Криволапов, И.А. Литвинов, В.М. Берестовицкая. Алкил-2,3-дибром-3-нитроакрилаты: синтез и строение. *Известия АН. Серия химическая.* **2009**, *10*, 1977-1980.

[2] В.М. Берестовицкая, С.В. Макаренко, К.С. Коваленко, Д.Б. Криволапов, И.А. Литвинов, А.Д. Шевченко. Синтез и строение алкил-α-ариламино-β-бром-β-нитроакрилатов – новых функционализированных представителей β-нитроенаминов. *Журнал Общей Химии.* **2011**, *81*, 277-286.

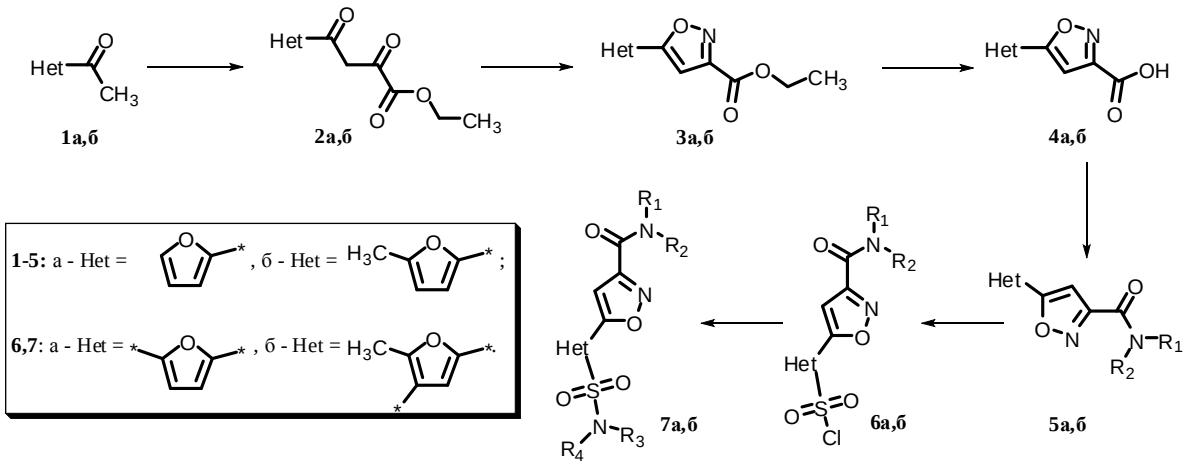
[3] Б.А. Шаинян. Реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения у винильного центра. *Успехи химии.* **1986**, *55*, 942 – 973.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К КАРБО- И СУЛЬФОНИЛАМИДНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ФУРАНИЛ-ИЗОКСАЗОЛЬНЫХ СИСТЕМ

Л.А. Шумилова, М.К. Корсаков, М.В. Дорогов

ФГБОУ ВПО “Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского”, Ярославль, Россия
e-mail: MKKors@mail.ru

В научной литературе имеются сведения о высокой биологической активности соединений, в состав которых входят сульфамидная и карбоксамидная группы. Целью данной работы была разработка синтетической схемы получения соединений **6а,б** и их дальнейшая комбинаторная амидизация.



По описанным в литературе методикам из ацетилфуранов **1** были синтезированы соответствующие эфиры изоксазолкарбоновых кислот **3** [1]. Из них, путем последовательного проведения реакций гидролиза и амидизации, были синтезированы карбоксамиды **5**. Их взаимодействие с избытком хлорсульфоновой кислоты приводило к получению сульфохлоридов **6**. На их основе были сгенерированы комбинаторные библиотеки структурных аналогов **7**. Физико-химические свойства полученных сульфониламидов **7** соответствуют требованиям, предъявляемым медицинской химией к соединениям с высокой вероятностью проявления биологической активности.

Литература

[1]. Y.Pei, B.O.S. Wickham. Regioselective Syntheses of 3-Aminomethyl-5-substituted Isoxazoles: A Facile and Chemoselective Reduction of Azide to Amine by Sodium Borohydride Using 1,3-Propanedithiol as A Catalyst. *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34, 47,* 7509-7512

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ 6(7)-БЕНЗОИЛ(ФОРМИЛ)ПЕРИМИДИНОВ С СЕРОЙ

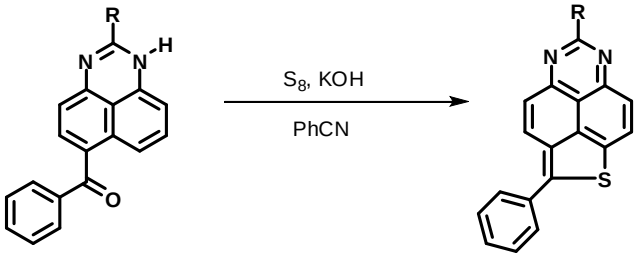
А.В. Аксенов, С.В. Щербаков, Д.А. Лобач

ФГБОУ ВПО Ставропольский государственный университет, Ставрополь, Россия
e-mail: denlobden@mail.ru

Реакции серы с органическими соединениями нашли широкое применение в органическом синтезе. Элементная сера представляет особый интерес в связи с доступностью, не токсичностью и высокой реакционной способностью. Тем не менее, ее синтетический потенциал в гетероциклическом ряду еще не оценен в должной мере. Кроме того, многие серосодержащие производные гетероциклов обладают высокой биологической активностью (антибактериальные препараты) и являются технически полезными веществами (удобрения, пестициды, красители) [1].

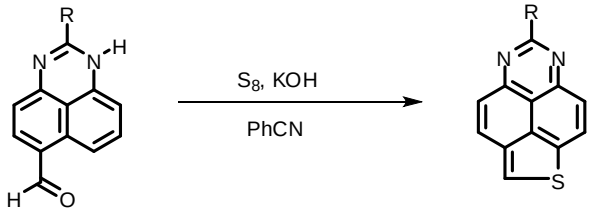
Ранее нами было показано, что взаимодействие 6(7)-бензоилперимидинов с элементной серой в присутствии щелочи в диметилформамиде приводит к *пери*-аннелированию тиофенового цикла [2].

В настоящей работе сообщается о модифицированной реакции гетероциклизации на основе альдегидов и кетонов перимидинового ряда. В качестве исходных соединений нами были использованы 6(7)-бензоил- (**1a-c**) и формилперимидины (**2a-c**). Оказалось, что кипячение соединений **1a-c** в течение 30 мин в бензонитриле с полуторакратным избытком серы в присутствии щелочи приводит к синтезу искомых феналенов **3a-c** с выходом 65-68%:



R=H(**1a**), Me(**1b**), Ph(**1c**) R=H(**3a**), Me(**3b**), Ph(**3c**)

Реакция альдегидов **2a-c** в тех же условиях протекает менее селективно и требует хроматографической очистки продуктов. Выход соединений **3d-f** составляет 48-52%:



R=H(**2a**), Me(**2b**), Ph(**2c**) R=H(**3d**), Me(**3e**), Ph(**3f**)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00193а)

Литература

[1] Реакции серы с органическими соединениями / под общ. ред. М.Г. Воронкова, ИИОХ СО АН СССР, 1979.

[2] Аксенов Н.А., Щербаков С.В., Аксенов А.В. Реакция 6(7)-бензоилперимидинов с элементной серой. Тезисы докладов 2-й Международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений». – Железноводск. – 2011. – С. 272.

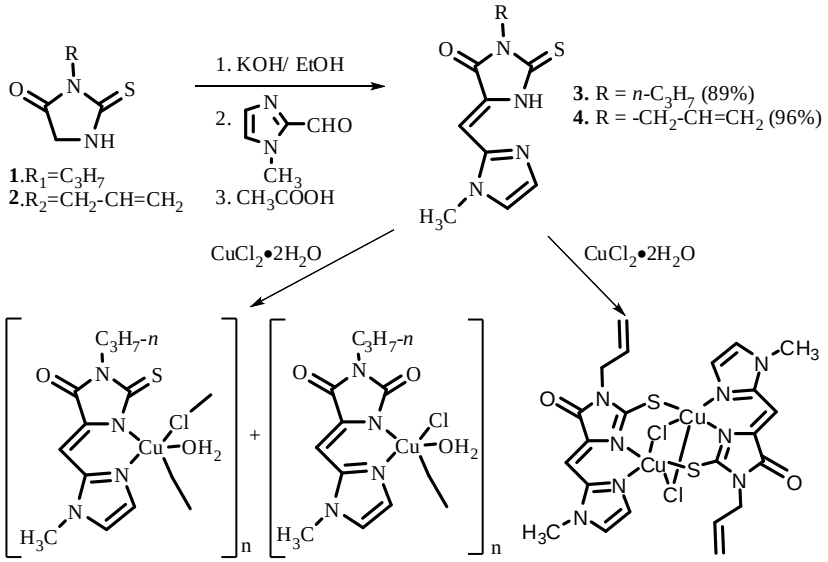
НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II) С ИМИДАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИМИ ГИДАНТОИНОВЫМИ И ТИОГИДАНТОИНОВЫМ ЛИГАНДАМИ

А.В. Юдина, А.Г. Мажуга, А.В. Миронов, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: bel@org.chem.msu.ru

Ионы меди, находящиеся в активном центре природных металлоферментов, играют важную роль в различных биологических процессах, таких как перенос электрона, окисление, дезактивация активных форм кислорода и многих других. Рентгеноструктурный анализ активных центров таких ферментов показал, что ионы меди во многих случаях координируются имдазольной группой гистидиновых фрагментов белка. Учитывая это, синтез и изучение низкомолекулярных аналогов медных комплексов гистидинсодержащих ферментов представляет большой интерес.

При взаимодействии 3-замещенных 2-тиоксо-тетрагидро-[4*H*]-имидазол-4-онов **1** и **2** с 1-метил-имидазол-2-карбальдегидом были синтезированы органические лиганды **3** и **4**, которые вводились далее в реакции комплексообразования с хлоридом меди (II). В результате были получены моно- и биядерные комплексы **5**, **6** и **7**, координация иона меди в которых осуществляется имидазольными и имидазолоновыми атомами азота. Структура соединений **5** и **7** подтверждена данными РСА.



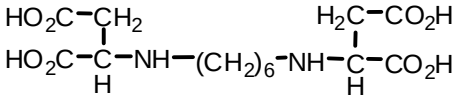
Согласно полученным данным, комплексы **5** и **6** представляют собой полимеры, в котором ионы меди соединены между собой мостиковыми атомами хлора. Комплекс **7** является димером, в котором каждый ион меди (II) координирован двумя атомами азота одного лигандного фрагмента и атомом серы второго. Ионы меди связаны между собой, а также соединены двумя мостиковыми атомами хлора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №10-03-00667), Министерства образования и науки РФ (ГК 11.G34.31.0004, 16.740.11.0331, 16.740.11.0203), грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-2012).

НОВЫЙ КОМПЛЕКСОН – ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНДИЯНТАРНАЯ КИСЛОТА, ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ, ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ЗАМЕДЛЕНИЯ ГИДРАТАЦИИ ИЗВЕСТКОВЫХ ВЯЖУЩИХ

А.А. Яковлев, А.В. Цветков
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
E-mail: artem.cvet@yandex.ru, alekseich_45@mail.ru

Нами синтезирован новый полидентантный комплексон гексаметилендиамин-N,N[1]-диянтарная кислота (ГМДДЯК, H_4L):



Обработка результатов титрования дала следующие значения отрицательных логарифмов констант диссоциации: pk_1=2.73±0.05, pk_2=3.52±0.07, pk_3=6.62±0.08, pk_4=9.38±0.04. Для определения устойчивости комплексов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с ГМДДЯК растворы для титрования щелочью содержали нитраты исследуемых металлов и комплексон в соотношении 1:3 при постоянной ионной силе растворов (I=0. , KNO_3) . Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Комплексон	Металл			
	Mg	Ca	Sr	Ba
ГМДДЯК	4.04±0.05	4.00±0.08	3.18±0.07	2.56±0.05

Ниже, в табл. 2 приведены результаты эксперимента по применению комплексонов, производных янтарной кислоты, (ИДЯК и ГМДДЯК) как замедлителей гидратации известковых и магнезиальных смесей. Определяющими параметрами производства являлись продолжительность периода торможения и время достижения смесью температуры 80 °С.

Таблица 2

Состав	Добавка комплексона	Период торможения, с	Время достижения температуры 80 °С, с
1.ИПС	нет	нет	113
2.ИПС	ГМДДЯК, 0,6 %	до 120	200
3.ИПС	ИДЯК, 0,6 %	до 180	315
4.ИПЦС	нет	нет	300
5.ИПЦС	ГМДДЯК, 0,6 %	до 250	510
6.ИПЦС	ИДЯК, 0,6 %	до 345	675

Полученные данные свидетельствуют о том, что комплексоны, производные янтарной кислоты, могут с успехом использоваться в качестве замедлителей гидратации известковых вяжущих в производстве газобетонов.

Литература

[1] А.А. Яковлев. Влияние иминодиянтарной кислоты на гидратацию известково-песчаного и известково-песчано-цементного вяжущих. V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире», тезисы докл., Санкт-Петербург, **2011**, 483.

О СИНТЕЗЕ НЕЗАМЕЩЕННЫХ В ТРЕТЬЕМ ПОЛОЖЕНИИ ПИРРОЛО[2,3-f]ХИНОЛИНОВ

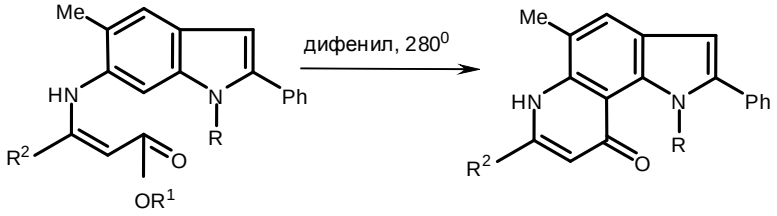
С. А. Ямашкин, О. В. Позднякова

ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный педагогический институт имени М. Е. Евсевьева», Саранск. Россия
e-mail: yamashk@yandex.ru

Индолиленамины, полученные из аминоиндолов и *β*-дикарбонильных соединений или *β*-кетоэфиров, используются для синтеза трициклических гетеросистем – пирролохинолинов [1].

Однако установлено, что енамины, образованные 2,5-диметил-, 1,2,5-триметил-, 5-метил-2-фенил-, 1,5-диметил-2-фенил-6-аминоиндолами и 1,3-дикарбонильными соединениями (дибензоилметаном и ацетилацетоном) в кислотных условиях не подвергаются аннелированию пиридинового цикла к бензольному кольцу индола. Квантово-химические расчеты величин эффективных зарядов на атомах используемых енаминов, осуществленные методом Хартри-Фока в параметризации полуэмпирического метода PM3, свидетельствуют о том, что при проведении попыток циклизации по механизму электрофильной атаки в трифторуксусной и серной кислотах приводит к протонированию енаминного фрагмента и *β*-пиррольного атома углерода, что существенно уменьшает величину эффективного отрицательного заряда на C(7) атоме бензольного кольца и делает протекание циклизации по механизму электрофильной атаки маловероятным. О двойном протонировании индолиленаминкетонов свидетельствуют и спектры ЯМР ^{1}H в CF_3COOH.

В случае термолиза электрофильная активность карбонильного атома углерода енаминкетона недостаточна для замыкания пиридинового цикла, и наблюдается лишь разложение енаминкетона. Действительно, енамины, полученные из тех же аминоиндолов и *β*-кетоэфиров при кипячении в дифениле, с хорошим выходом превращаются в соответствующие пирроло[2,3-*f*]хинолоны.



1 - 6 **7- 10**

1 R=H, R^1=R^2=Me; **2** R=R^1=R^2=Me; **3** R=H, R^1=Et, R^2=Me; **4** R=R^2=Me, R^1=Et;
5 R=H, R^1=Et, R^2= COOEt; **6** R=Me, R^1=Et, R^2= COOEt; **7** R=H, R^2=Me;
8 R=R^2=Me; **9** R=H, R^2=COOEt; **10** R= Me, R^2=COOEt

Расчетные величины эффективных положительных зарядов на карбонильном атоме углерода сложноэфирной группы на 0,1 ат. ед. выше, чем на углероде кетонной группы в енаминкетонах, что и способствует успешному протеканию термической циклизации молекул соединений **1-6**. При этом получены пирролохинолоны **7-10** - новые аналоги витамина PQQ.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», (ГК П840).

Литература

[1] С.А. Ямашкин, М. А. Юровская. Пирролохинолины. *Химия гетероциклических соединений.* **2001**, 12, 1585-1610.

РЕАКЦИИ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

И.А. Ярёменко[1], В.А. Виль[2], А.О. Терентьев[1]

[1]*Институт органической химии РАН, Москва, Россия*
[2]*Российский химико-технологический университет, Москва, Россия*
e-mail: ivan-yaremenko@rambler.ru

Предложен подход к селективному пероксидированию трикарбонильных соединений, основанный на кислотно-катализированной реакции пероксида водорода с кетогруппами (Рис. 1).

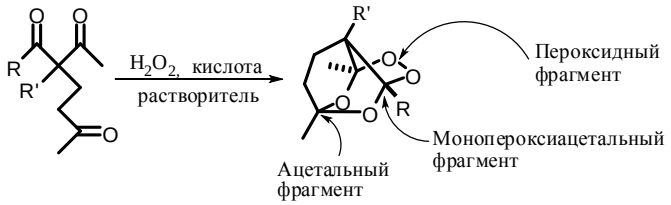


Рис.1. Селективное пероксидирование трикарбонильных соединений.

С целью определения устойчивости трициклических пероксидов к действию применяемых в органическом синтезе реагентов, а также для получения структур, представляющих интерес для тестирования на биологическую активность, были проведены реакции галогенирования, окисления, щелочного гидролиза, амидирования и восстановления (Рис. 2).

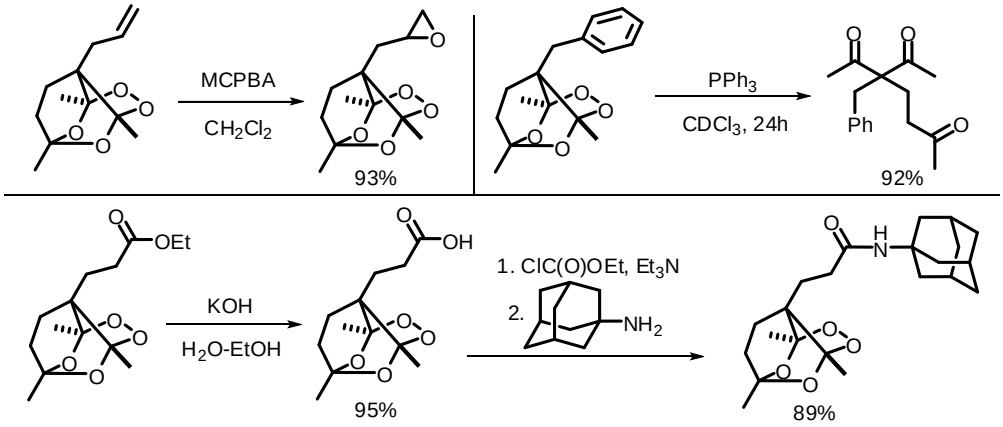


Рис.2. Реакции трициклических пероксидов

Исследования проводились в рамках Программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», гранта РФФИ №11-03-00857-а и средств государственного контракта №16.513.11.3108.

Литература

Alexander O. Terent'ev, Ivan A. Yaremenko, Vladimir V. Chernyshev, Valery M. Dembitsky, Gennady I. Nikishin. Selective synthesis of cyclic peroxides from triketones and H_2O_2. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1833-1842.

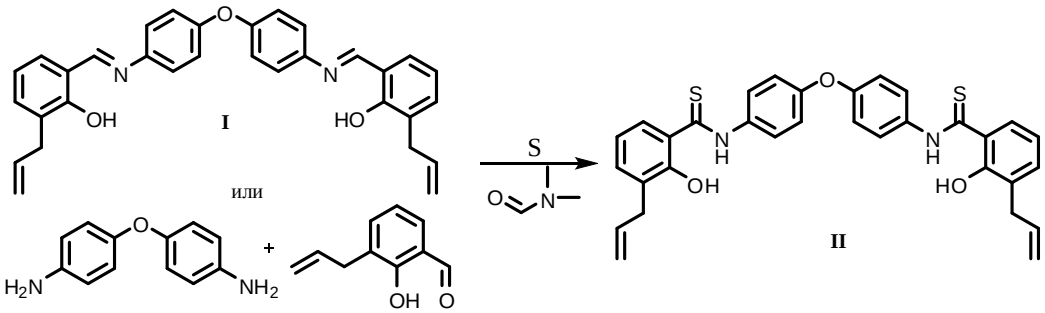
SYNTHESIS OF BIS-THIOAMIDES FROM 3-ALLYL-2-HYDROXYBENZALDEHYDE AND OXYDIANILINE AND SOME ITS METAL COMPLEXES

Vladimir N. Bulavka[1,2] Konstantin K. Koshelev[2], Vasiliy F. Aristov[1]

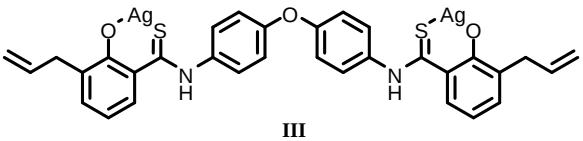
[1] *Research Institute of Cosmic and Aviation Materials Co., Ltd., Mendeleev sq. 2, building 31, Pereslavl-Zalesskiy, Yaroslavl region, 152020, Russian Federation.*
E-mail: v.bulavka@mail.ru, v-bulavka@niikam.ru
[2]*Scientific-Research Phototechnical Institute - Slavich, Ltd., Mendeleev sq. 2, bldg. 39-a, Pereslavl-Zalesskiy, Yaroslavl region, 152020, Russian Federation.*
E-mail: v.bulavka@mail.ru, nifti-drum@slavich.ru

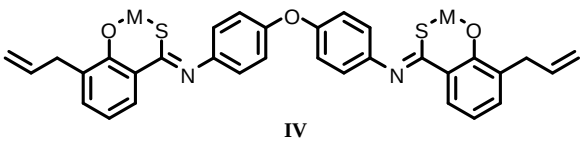
Earlier we have reported synthesis of schiff base I from oxydianiline and 3-allylsalicylic aldehyde [1].

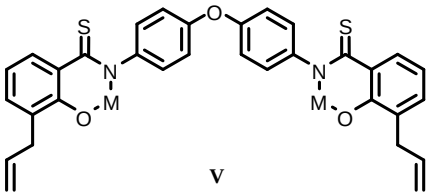
Here we present synthesis of new bis-thioamide type ligand **II** from **I**. One-pot procedure from allylsalicylic aldehyde and oxydianiline (Willgerodt – Kindler reaction) also leads to **II**. Both reaction were carried out by method [2].



Metal complexes were preparated from ligand and silver nitrate, correspondent metal acetates (hydrates) of Cu, Co, Ni, Mn, Zn.







The structure of silver complex described by formula III. Structures of divalent metal complexes can to be described by two alternative formulae **IV** and **V**.

References

[1] Vladimir N. Bulavka, Konstantin K. Koshelev, Vasiliy F. Aristov. Synthesis of Schiff base fron 3-allyl-2-hydroxybenzaldehyde and oxyaaniline and some its metal complexes. C-89. Успехи синтеза и комплексообразования. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием, посвящённой Международному году химии. (18-22.04.2011, Москва, РУДН), с. 148.

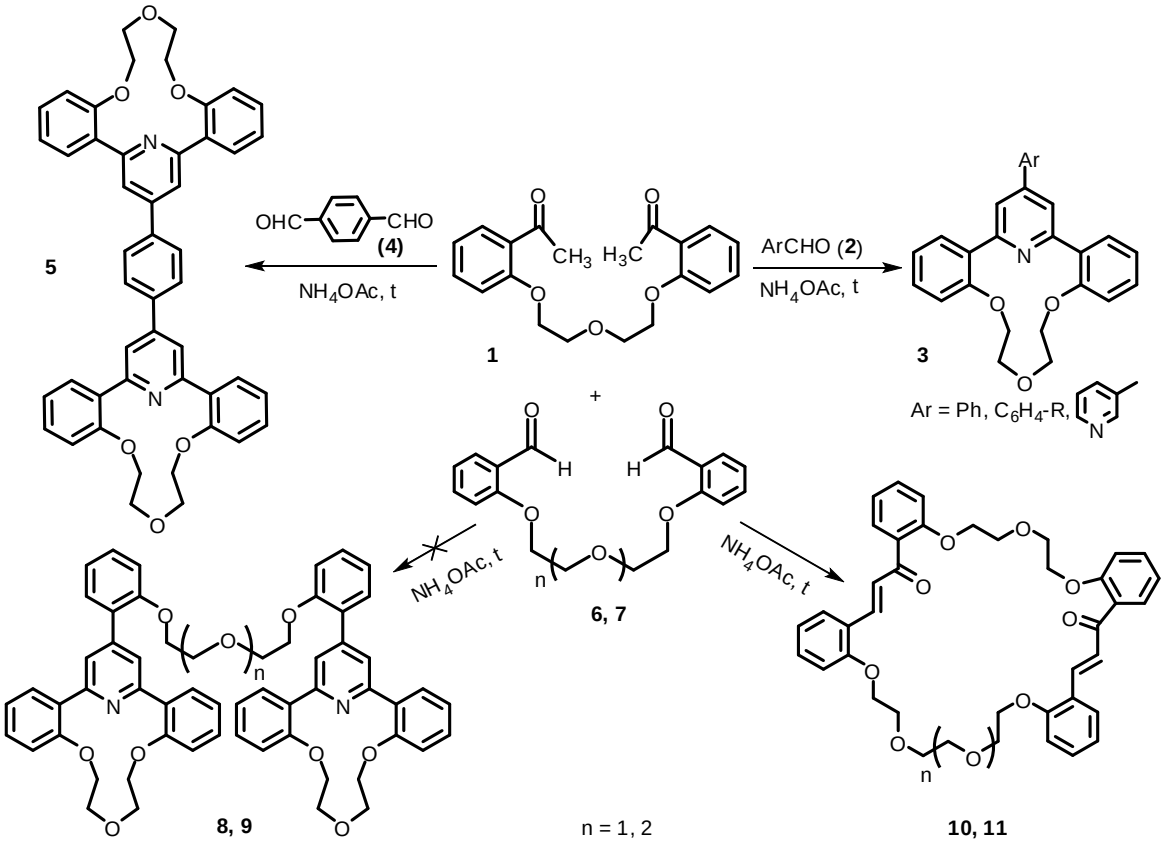
[2] A. Carayon-Gentil, M. Minot, P. Chabrier. Contributiona l'etudede la reaction de Willgerodt-Kindler. *Bull. Soc. Chim. France*, **1964**, *F. 6*, 1420-1421.

SYNTHESIS OF (PYRIDO)AZA-14-CROWN-4 ETHERS AND TETRAKIS(BENZO)-28(31)-CROWN-6(7) ETHERS.

Truong Hong Hieu[2], Le Tuan Anh[1], To Hai Tung[1], A. T. Soldatenkov[2]

[1] *Vietnam National University, Hanoi, 144 Xuan Thuy, Cau Giay, e-mail: lta@vnu.edu.vn.*
[2] *Russian University of People's Friendship, Moscow, 117198 Mikluho-Maklaya, 6, e-mail: soldatenkovat@yandex.ru*

Azacrown ethers containing pyridine moiety are very interesting compounds because: 1) the presence of a pyridinic nitrogen in macrocycle enhances stability of tis complex with metal ions; 2) a polyether fragment can change the reaction capabilities of the pyridine subunit; 3) the introduction of such a subunit could generate the useful biologic activity of the macromolecule as a whole. So bearing these structural, chemical and biochemical points in mind we have developed a new method of inclusing a pyridine moiety into the crown ether macromolecule. The method consisted in cascade multicomponent condensation of diketone (**1**) with aromatic aldehydes (**2**) or with dialdehyde (**4**) and ammonium acetate. The domino transformations led to preparation of the aimed (4-arylpyridino)aza-14-crown-4 ethers (**3**) separated with good yields. In case of using terephthalaldehyde (**4**) the ditopic azacrown (**5**) was successfully obtained. When we tried to synthesize another ditopic crowns (**7, 8**) by condensation of podands (**1**) with (**6** and 7) in the presence of ammonium acetate we obtained instead of compounds (**8, 9**), other compounds, namely: 28-crown-6 and 31-crown-7 ethers (**10**, **11**). Their structures were proved by X-ray analysis. Both compounds (**10**) and (**11**) are interesting as new organic ligands for coordination complexes with metal ions. Azacrowns (**3**) as predicted by Internet PASS program, can show cardioprotectant activity (81% of probability) and can behave as neurotrophic factor enhancer (74%).



This research was carried out with the support the Grant No QG.11.09 by Vietnam National University, Hanoi..

ТЕРМОЛИЗ 2-АЗИДОБЕНЗИЛФУРАНОВ – НОВЫЙ ПУТЬ К ИНДОЛАМ

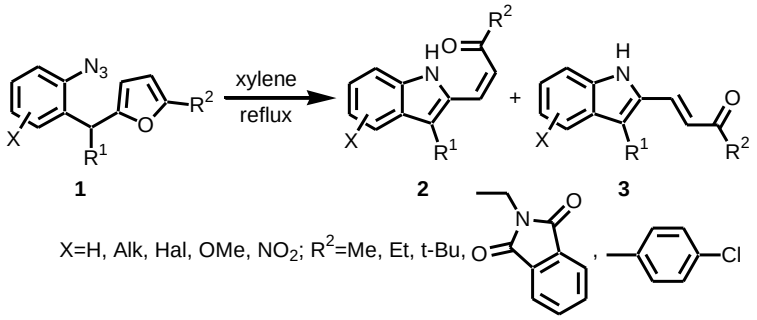
А.Т. Плиева[1], О.В. Сердюк[2], А.В. Бутин[3,4], В.Т. Абаев[1]

[1]*Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия*
[2]*Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*
[3]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
[4]*НИИ ХГС Кубанского государственного технологического университета, Краснодар, Россия*
e-mail: hampazero@mail.ru

Внутримолекулярные реакции азидной группы с алкенами, алканами, ароматикой или гетероциклами в термических, каталитических или фотохимических условиях являются ценным инструментом в синтезе азотсодержащих гетероциклов [1-4].

Нами впервые установлено, что термолиз 2-азидобензилфуранов, в котором партнёром азидной группы выступает фурановый цикл, является общим методом синтеза индолов с ацилвинильной группой во втором положении индольного ядра.

Исходные 2-азидобензилфураны **1** получены конденсацией 2-азидобензальдегидов с 2-алкилфуранами, катализируемой хлорной кислотой, либо алкилированием фуранов соответствующими бензгидролами в присутствии эфирата трёхфтористого бора. Кипячение соединений **1** в ксилоле с высокими выходами дает соответствующие индолы **2** и **3** за 3-25 часов. Нужно отметить, что азиды **1** с донорными заместителями в ароматическом ядре реагируют быстрее азидов с акцепторными заместителями.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00254-а) и министерства образования Пермского края.

Литература

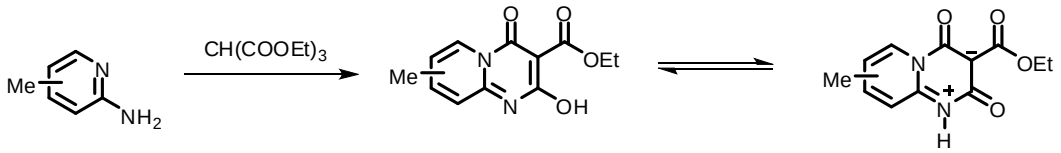
[1] C.Björn, G. Söderberg. Synthesis of Heterocycles *via* Intramolecular Annulation of Nitrene Intermediates. *Current Org. Chem.* **2000**, *4*, 727-764.
[2] G. Hajós, Z.Riedl. Ring Closures to Heterocycles *via* Nitrenes. *Current Org. Chem.* **2009**, *13*, 791-809.
[3] S. Cenini, F. Ragaini, E.Gallo, A. Caselli. Synthesis of Heterocycles by Intramolecular Cyclization of Organic Azides. *Current Org. Chem.* **2011**, *15*, 1578-1592.
[4] B.J. Stokes, T.G. Driver. Transition Metal-Catalyzed Formation of N-Heterocycles via Aryl- or Vinyl C–H Bond Amination. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4071-4088.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ 2-ГИДРОКСИ-4-ОКСО-4*H*-ПИРИДО[1,2-*a*]-ПИРИМИДИН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Амжад И.М. Абу Шарх, И.В. Украинец, Л.А. Петрушова

Национальный фармацевтический университет, Харьков, Украина
e-mail: uiv-2@mail.ru

Производные 4-оксо-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидинов привлекают внимание ученых разных специальностей интересными химическими свойствами и широким спектром биологической активности. Продолжая исследования в этой области, реакцией 2-амино-пиколинов (**1**) с триэтилметантрикарбоксилатом нами получены этиловые эфиры метил-замещенных 2-гидрокси-4-оксо-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоновых кислот (**2**), на основе которых планируется синтез большой серии N-R-амидов с потенциальной (согласно проведенному по программе PASS прогнозу) мембраностабилизирующей, противовирусной и другими видами фармакологической активности.



1 **2** **3**

Показано, что в большинстве случаев и независимо от условий проведения реакция сопровождается образованием специфических примесей – соответствующих пиридил-2-амидов метилзамещенных 2-гидрокси-4-оксо-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоновых кислот. Нами предложен простой и, вместе с тем, весьма эффективный метод разделения продуктов реакции, позволяющий получать эфиры **2** высокой степени чистоты.

По данным рентгеноструктурного исследования, проведенного на примере эфира **2**, содержащего Me-группу в положении 8 пиридопиримидинового ядра, установлено, что бициклический фрагмент молекулы, атомы кислорода $C_{(2)}$=O и углерода 8-метильной и $C_{(3)}$-C=O-групп лежат в одной плоскости с точностью 0.02 Å. При этом возникает аттрактивное взаимодействие $C_{(6)}$-H…O=$C_{(4)}$ 2.35 Å, которое нельзя рассматривать как водородную связь вследствие слишком острого угла C-H…O (99º). Этот эффект наряду с отталкиванием между пространственно сближенными карбонильными группами приводит к увеличению валентного угла O-$C_{(4)}$-$C_{(3)}$ до 129.1º (стандартное значение 120º).

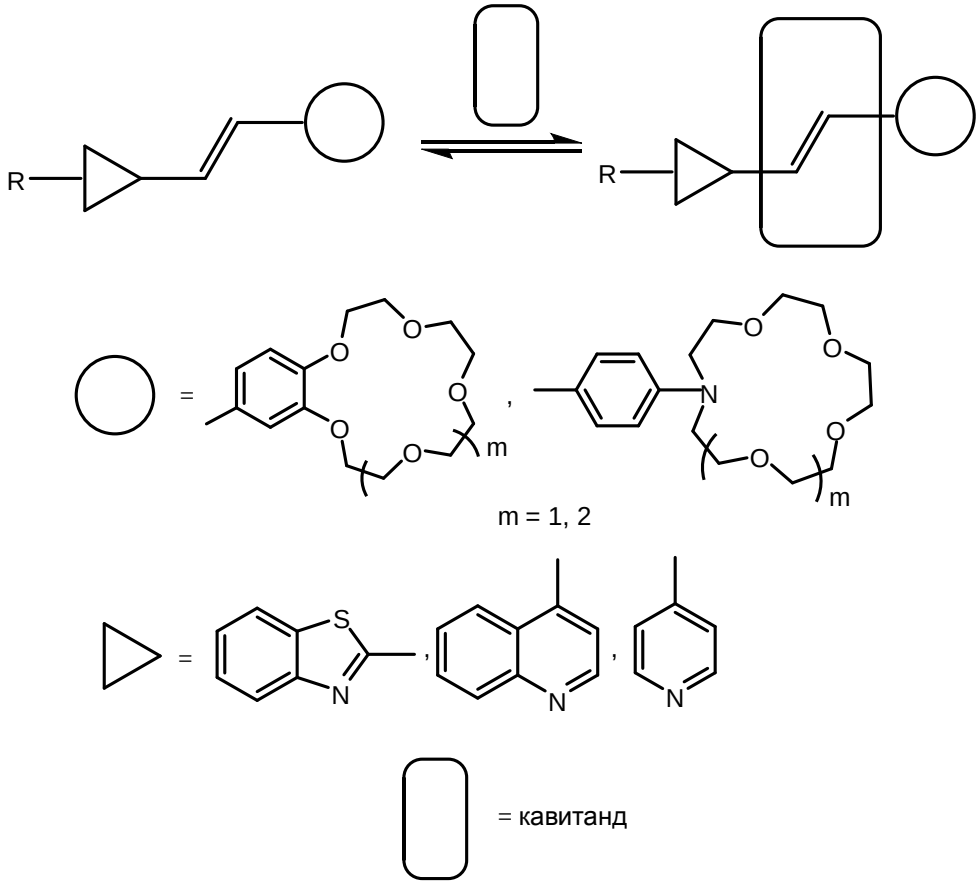
В иминопиридиновом фрагменте бицикла наблюдается заметное альтернирование связей: так, связи $N_{(1)}$-$C_{(9a)}$ 1.347(2), $C_{(8)}$-$C_{(9)}$ 1.378(2) и $C_{(6)}$-$C_{(7)}$ 1.351(2) Å по своей длине ближе к двойным, тогда как связи $C_{(9)}$-$C_{(9a)}$ 1.402(2), $C_{(7)}$-$C_{(8)}$ 1.425(2) и $N_{(5)}$-$C_{(6)}$ 1.387(2) Å ближе к одинарным. Длины связей $C_{(3)}$-$C_{(4)}$ 1.417(2), $C_{(2)}$-$C_{(3)}$ 1.452(2) и $C_{(3)}$-C=O 1.475(2) Å достаточно близки к среднему для связи Csp^2-Csp^2 значению, а атом $C_{(3)}$ имеет планарную конфигурацию, что позволяет предположить его существование в sp^2-гибридизации. При этом на атоме $N_{(1)}$ объективно из разностного синтеза электронной плотности выявлен атом водорода, а длины связей $C_{(2)}$-O 1.244(2) и $C_{(4)}$-O 1.235(2) Å соответствуют двойным связям C=O. Следовательно, есть все основания считать, что в кристалле этиловый эфир 2-гидрокси-8-метил-4-оксо-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-3-карбоновой кислоты существует в цвиттер-ионной форме **3** с локализацией положительного заряда на протонированном атоме азота $N_{(1)}$ и отрицательного заряда на атоме углерода $C_{(3)}$.

СТИРИЛГЕТЕРОЦИКЛЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ ДЛЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Н. А. Александрова, Н. А. Лобова, А. И. Ведерников, С. П. Громов

Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН,
Российская Федерация, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А-1.
e-mail: 11aha11@rambler.ru

Разработан синтез стирилгетероциклов и их четвертичных солей рядов пиридина, хинолина и бензотиазола. Было использовано два различных подхода: реакция конденсации четвертичных солей гетероциклических оснований с бензальдегидами или кватернизация нейтральных стирилгетероциклов.



Формирование комплексов включения между стирилгетероциклами и молекулами-кавитандами было исследовано методами электронной и ЯМР-спектроскопии. Устойчивость комплексов зависит от природы стирилгетероцикла, *N*-заместителей, а также размера полости молекулы-«хозяина».

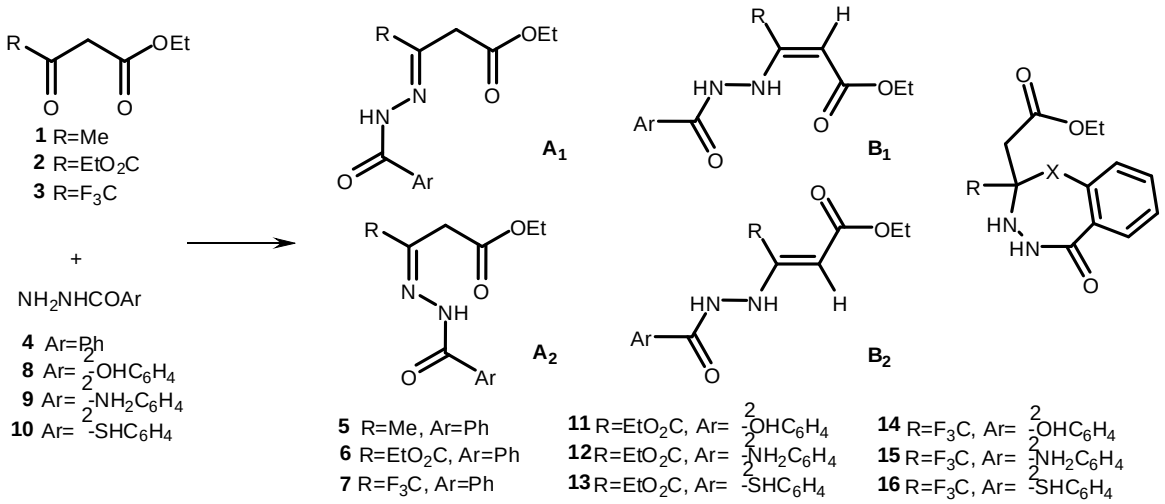
Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований и программы Президиума Российской академии наук.

ТАУТОМЕРИЯ И КОНФИГУРАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ АЦИЛГИДРАЗОНОВ 1,3-ДИКЕТОНОВ

В.В. Алексеев[1], С.И. Якимович[2], Н.С. Гулий[2], А.В. Зеров[2], А.Ю. Ершов[3]

[1]*Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[3] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
e-mail: alekseyevv.v@mail.ru

Ацилгидразоны 1,3-дикетонов являются потенциально таутомерными соединениями, способными прежде всего к прототропной гидразон – енгидразинной таутомерии. Так, согласно данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C бензоилгидразон ацетоуксусного эфира **5** в ДМСО-d_6 показывает четырехкомпонентное равновесие, в котором участвуют геометрические изомеры гидразонной формы $\mathbf{A_1}$ и $\mathbf{A_2}$ и енгидразинной формы $\mathbf{B_1}$ и $\mathbf{B_2}$.



Замена концевой метильной группы в 1,3-дикарбонильной составляющей на электроноакцепторную сложноэфирную (**6**) или трифторметильную (**7**) группы приводит к полному преобладанию гидразонной формы **A**, представленной для соединения **6** геометрическими изомерами $\mathbf{A_1}$ и $\mathbf{A_2}$, а для соединения **7** только одним диастереомером $\mathbf{A_2}$.

При использовании в реакциях гидразидов бензойных кислот, имеющих в *орто*-положении ароматического кольца дополнительную нуклеофильную функцию, возможна реализация не только прототропных, но и кольчато-цепных равновесий с участием циклического семичленного гетероцикла **C**. Если по данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C продукты конденсации соединения **2** с гидразидами 2-гидрокси- и 2-аминобензойных кислот (**11**,**12**) существуют в растворах ДМСО-d_6 как равновесные смеси диастереомеров гидразонной формы $\mathbf{A_1}$ и $\mathbf{A_2}$, то в растворе продукта конденсации с гидразидом 2-меркаптобензойной кислоты (**13**) полностью доминирует циклическая семичленная форма **C**.

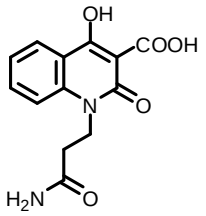
В ряду соответствующих производных трифторацетоуксусного эфира (**14-16**) продукт конденсации с гидразидом салициловой кислоты (**14**) представлен в ДМСО-d_6 только гидразонной формой $\mathbf{A_2}$, замена OH-группы на NH_2-функцию в гидразидной составляющей (**15**) приводит к появлению кольчато-цепного равновесия между формами $\mathbf{A_2}$ и **C**; наконец, для продукта конденсации с гидразидом 2-меркаптобензойной кислоты (**16**) мы снова наблюдаем полное доминирование циклической формы **C**.

ПОИСК НОВЫХ АНАЛЬГЕТКОВ В РЯДУ БЕНЗИЛАМИДОВ 1-(2-ЦИАНОЭТИЛ)-4-ГИДРОКСИ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

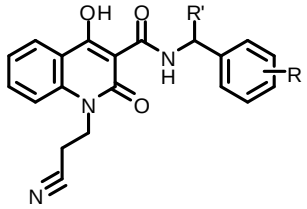
К.В. Андреева, И.В. Украинец, В.Н. Кравченко

Национальный фармацевтический университет, Харьков, Украина
e-mail: uiv-2@mail.ru

Поиск новых веществ с анальгетическими свойствами и последующее создание на их основе мощных и одновременно безопасных лекарственных препаратов, способных эффективно купировать боли различного происхождения, остается одной из наиболее актуальных задач современной медицинской химии. При изучении биологической активности большой серии 4-R-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот было замечено, что некоторые из исследованных веществ, в частности, 1-(2-карбамоилэтил)-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновая кислота (**1**) способны оказывать сильный обезболивающий эффект, превосходя по этому показателю даже некоторые наркотические анальгетики [1]. Это наблюдение послужило предпосылкой к проведению уже более широких исследований по целенаправленному изысканию в ряду производных 4-гидроксихинолонов-2 новых потенциальных анальгетиков. В результате были синтезированы бензиламиды 1-(2-цианоэтил)-4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (**2**). Выбор этих соединений в качестве объектов исследования не случаен. Во-первых, амидирование карбоксильной группы должно существенно уменьшить свойственное свободным кислотам (в том числе и кислоте **1**) ульцерогенное действие. Во-вторых, нитрильная группировка бензиламидов **2** в живом организме может легко подвергаться гидратации до амидной, давая в конечном итоге структурные аналоги 1-(2-карбамоилэтил)-замещенной кислоты **1**.



1



2

R = H, 2-F, 4-F, 2-Cl, 4-Cl
2-Me, 3-Me, 4-Me, 2-OMe
4-OMe, 3,4-$(OMe)_2$

R' = H, Me

Для подтверждения строения амидов **2** использована спектроскопия ЯМР ^{1}H, а в случае оптически активных производных еще и поляриметрия. Изучение анальгетических свойств проведено на белых мышах с использованием стандартной модели "уксусно-кислых корчей". По результатам проведенных испытаний среди синтезированных соединений выявлены вещества, превышающие по активности вольтарен. Кроме того, выявлены важные структурно-биологические закономерности, представляющие интерес для дальнейших поисковых исследований.

Литература

[1] И.В. Украинец, А.А. Давиденко, Е.В. Моспанова, Л.В. Сидоренко, Е.Н. Свечникова. 4-R-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновые кислоты. Синтез, физико-химические и биологические свойства. *ХГС*. **2010**, 706-717.

2, 2′ - ДИФЕНИЛДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА В СИНТЕЗЕ ЛЮМИНОФОРОВ

С.В. Андриенко, В.Н. Назаров, Л.В. Кричковская, С.В. Гришко

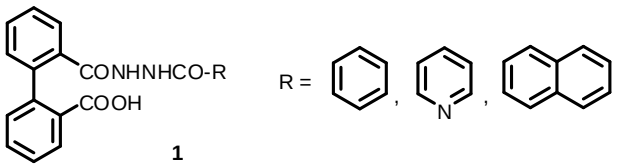
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина
e-mail: Lightyk_86@mail.ru

Дифеновую кислоту и ее производные традиционно используют в качестве исходного сырья для синтеза полиамидов, полиэфиров, термостойких полибензимидазолов. В литературе имеются сведения об использовании дифеновой кислоты в тех же направлениях, что и фталевой кислоты. При этом полученные на основе дифеновой кислоты алкидные смолы и различные пластификаторы во многих случаях превосходят по своим потребительским свойствам материалы, синтезированные из фталевой кислоты.

В тоже время использование дифеновой кислоты для синтеза различных биологически активных соединений, а также люминофоров и красителей изучено недостаточно.

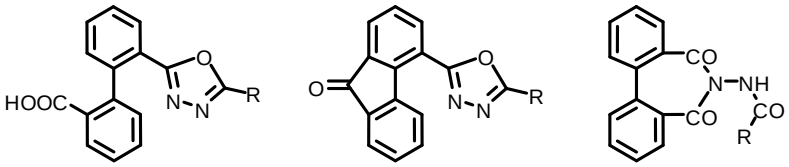
Целью настоящего исследования было получение из дифеновой кислоты ряда полупродуктов двойного назначения пригодных как для синтеза люминофоров, так и для некоторых видов биологически активных веществ.

Такими соединениями, по нашему мнению, могут быть продукты реакции дифенового ангидрида с гидразидами ароматических и гетероциклических кислот, отвечающие структурной формуле **1**.



1

Соединения подобной структуры являются удобными субстратами для получения целевых соединений путем одностадийного синтеза. Так, посредством реакции дегидроциклизации указанных соединений, проводимой в разных температурных условиях в присутствии подобранных селективных циклизующих агентов, с высокими выходами были получены продукты, отвечающие следующим структурным формулам:



2 **3** **4**

При этом было установлено, что отдельные продукты, имеющие структуру **2** и **3**, проявляют свойства люминофоров, в то время как соединения структуры **1**, **2**, **4** представляют интерес в качестве потенциальных биологически активных веществ. В настоящее время проводится изучение физических и биологически активных свойств полученных соединений.

ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В СИНТЕЗЕ ФОРМАЗАНОВ

Андриенко С.В., Дистанов В.Б., Фалалеева Т.В., Бокань М.В.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
г. Харьков, ул.Фрунзе, 21
Lightyk_86@mail.ru

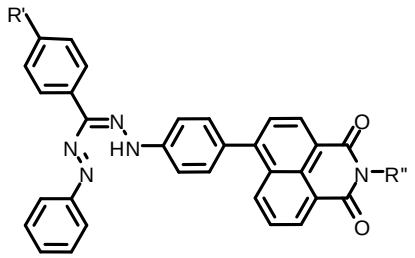
В настоящее время вердазильные радикалы занимают достойное место среди стабильных радикалов и находят применение в химической технологии, физике, гетерогенном катализе, фармакологии и биологии. С участием свободных радикалов происходят такие важные процессы, как крекинг нефти, реакции горения и медленного окисления, полимеризация и стабилизация полимеров. Стабильные радикалы широко используются при решении таких практических задач, как стабилизация бензинов, смазочных масел, полимеров и резин, предотвращение порчи пищевых продуктов и лекарств. В биофизике и молекулярной биологии стабильные радикалы используются как парамагнитные зонды и метки спинов. Перспективно их применение в квантовых генераторах, магнитометрах и дозиметрах. На основе стабильных радикалов созданы лекарственные препараты и светозащитные добавки, которые предупреждают разрушение полимеров. Все это в значительной степени стимулирует исследования в области химии стабильных радикалов.

Одним из путей получения вердазильных радикалов является циклизация формазанов под действием формальдегида или галогеналкилов. Формазаны, в свою очередь, можно получить взаимодействием гидразонов с диазониевыми солями арильных или гетерильных производных.

Природа арильных или гетерильных заместителей в значительной степени влияет как на спектральные характеристики соответствующих вердазилов, так и на их стабильность.

Синтез формазанов, которые имеют люминесцентные свойства, во-первых, позволит расширить области их применения, например, как фотохромных и термохромных материалов, а также может привести к получению люминесцентных стабильных радикалов с новыми возможностями.

Целью данной работы является синтез формазанов, которые имеют следующее строение:



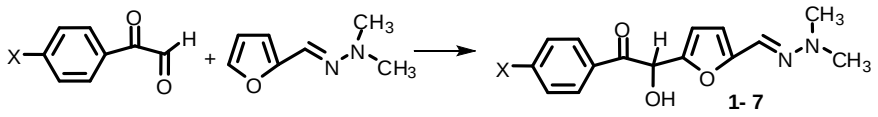
Соединения приведенной структуры, по нашему мнению, могут быть исходными продуктами для получения свободных стабильных радикалов (вердазилов) с люминесцентными свойствами.

СПОНТАННАЯ α→β ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 2-ФУРИЛ-1-(АРИЛ)ГИДРОКСИЭТАНОНОВ

Анищенко А.А[1]., Штамбург В.В.[2]., Плетенец А.В.[1], Штамбург В.Г.[2]

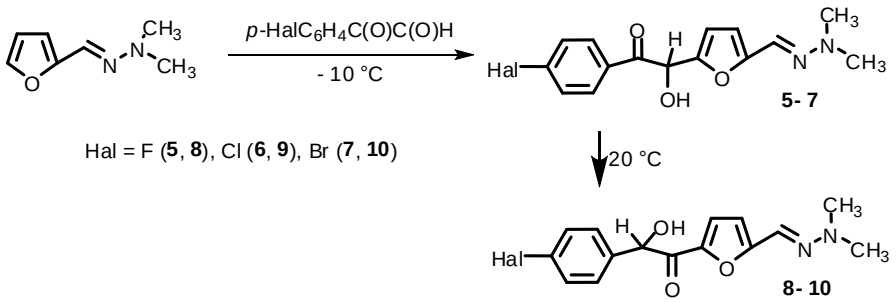
[1]*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара*
49010, Украина, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 72
[2]*Национпльный технический университет*
«Харьковский политехнический институт»
e-mail: carbonium@ua.fm

Взаимодействием арилглиоксалей с N,N-диметилгидразоном фурфурола получен ряд несимметричных бензоинов **1 - 7**.



X = H (**1**), OMe (**2**), Ph (**3**), Me (**4**), F (**5**), Cl (**6**), Br (**7**)

Бензоины **5-7** селективно получаются в α-форме при относительно низких, (-10–0 °C) температурах. При комнатной же температуре наблюдается их спонтанная изомеризация в β-формы. В то же время α-формы бензоинов **1-4** при комнатной температуре стабильны.



Hal = F (**5**, **8**), Cl (**6**, **9**), Br (**7**, **10**)

Обсуждаются возможный механизм и особенности прохождения α-β бензоиновой изомеризации в отсутствие оснований.

УДОБНЫЙ ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ ТРИС(2-ПИРИДИЛ)ФОСФИНА ПО РЕАКЦИИ ТРОФИМОВА-ГУСАРОВОЙ

А.В. Артемьев, С.Ф. Малышева, А.О. Корочева, Н.А. Белогорлова

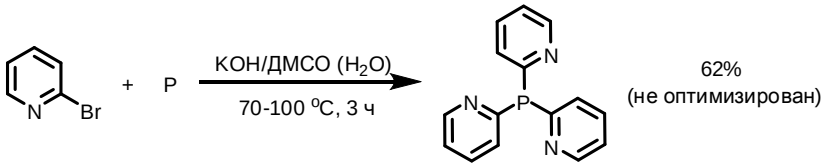
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия
e-mail: chemisufarm@yandex.ru

Трис(2-пиридил)фосфин обладает уникальной стуктурной особенностью, обусловленной геминальным расположением трех пиридиновых атомов азота относительно атома фосфора, что делает это соединение привлекательным хемилабильным лигандом, широко востребованным в катализе и координационной химии [1, 2]. Металлокомплексы, полученные на основе трис(2-пиридил)фосфина, являются эффективными катализаторами ряда промышленно важных реакций [1, 2].

Однако, традиционный метод синтеза трис(2-пиридил)фосфина, основанный на реакции 2-пиридиллития или 2-пиридилмагнийбромида с PCl_3, малоэффективен, поскольку предполагает использование специальных условий и трудоемкой процедуры выделения целевого продукта [1, 2].

Нами разработан принципиально новый удобный однореакторный метод синтеза трис(2-пиридил)фосфина из доступных 2-бромпиридина и красного фосфора в присутствии сверхсильных оснований.

Как показали эксперименты, прямое фосфорилирование 2-бромпиридина элементным фосфором (белым P_4 или красным P_n) легко реализуется в сверхосновной суспензии КОН-ДМСО с небольшими добавками воды при умеренном нагревании (70-100 °С, 3 ч, аргон), хемоселективно приводя к трис(2-пиридил)фосфину с выходом до 62% (не оптимизирован).



Открытая реакция протекает, по-видимому, через первоначальное расщепление элементного фосфора под действием слабосольватированных гидроксид-ионов с образованием фосфорцентрированных анионов. Взаимодействие последних с 2-бромпиридином по схеме ароматического нуклеофильного замещения приводит к трис(2-пиридил)фосфину. Ожидаемые 2-пиридилфосфин и бис(2-пиридил)фосфин - промежуточные интермедиаты на пути к третичному фосфину - обнаружены в реакционной смеси лишь в следовых количествах (ЯМР ^{31}P).

Таким образом, на основе прямого фосфорилирования 2-бромпиридина элементным фосфором в сверхосновной среде разработан новый удобный подход к синтезу востребованного трис(2-пиридил)фосфина. Полученные данные вносят принципиальный вклад в развитие новой методологии синтеза фосфорорганических соединений прямым фосфорилированием электрофилов элементным фосфором в присутствии сильных оснований (реакция Трофимова-Гусаровой [3]).

Литература

[1] G. R. Newkome, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2067-2089.
[2] A. P. Sadimenko, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2011**, *104*, 391-475.
[3] С. Ф. Малышева, С. Н. Арбузова Синтез фосфинов и фосфиноксидов на основе элементного фосфора реакцией Трофимова-Гусаровой в кн. “Современный органический синтез”. Ред. Д. Рахманкулов. М.: Химия. **2003**, 160-177.

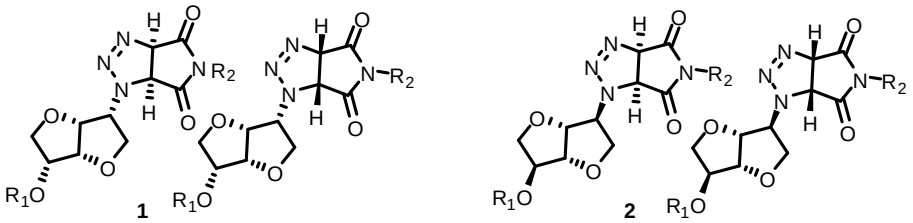
[2+3] ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ АЗИДОПРОИЗВОДНЫХ ДИАНГИДРОГЕКСИТОЛОВ МАЛЕИНИМИДАМИ

Н.Л. Бабак[1], С.В. Шишкина[1], И.М. Гелла[1]

[1]*Государственное научное учреждение «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина*
e-mail: nikolaj-babak@yandex.ru

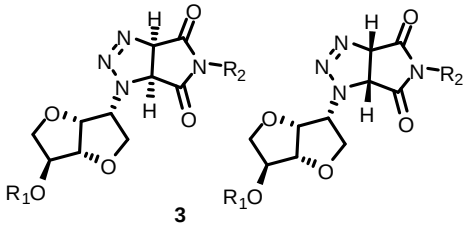
Азидосахара использовались как интермедиаты в синтезе гетероциклических аналогов нуклеозидов, обладающих противовирусной и противоопухолевой активностью. Арил- и алкилазиды гладко дают продукты 1,3-диполярного циклоприсоединения с алкинами и активированными алкенами. В случае азидопроизводных 1,4:3,6-диангидрогекситолов можно получить различные азагетероциклы с *эндо*- или *экзо*-ориентацией гетероциклического ядра.

При взаимодействии производных 2- или 5-азидодезоксидиангидрогекситолов с ацетилендикарбоновым эфиром и терминальными ацетиленами образуются соответствующие 1,2,3-триазолы. При реакции таких азидов с *N*-арилмалеимидами также образуются продукты 1,3-диполярного циклоприсоединения, 1,2,3-триазолино[4,5-*c*]пирролидиндионы в виде смеси диастереоизомеров, которые могут быть разделены кристаллизацией.

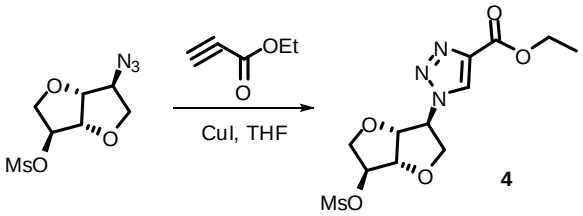


1

2



3



4

Строение полученных соединений доказано с помощью ЯМР ^{1}H, ^{13}C, NOE, двумерной гомо- и гетеядерной корреляционной ЯМР спектроскопии (H-COSY, HSQC, NOESY) и РСА.

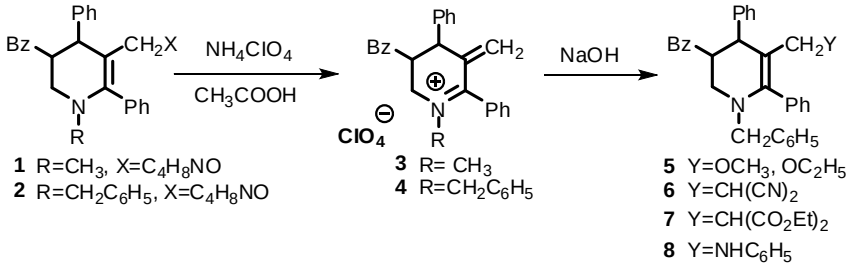
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРХЛОРАТОВ 1-АЗОНИА-1-R-5-БЕНЗОИЛ-2,4-ДИФЕНИЛ-3-МЕТИЛЕНО-1-ЦИКЛОГЕКСЕНА С МЕТИЛЕНАКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И АМИНАМИ

Н.П. Багрина, Е.Е. Яковлева
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
e-mail: bagrinan@mail.ru

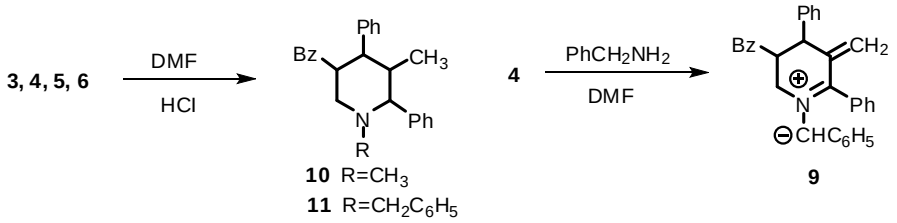
Авторы [1] получили перхлораты **3, 4** при обработке енаминов **1, 2** перхлоратом аммония в уксусной кислоте.

При добавлении к спиртовым растворам перхлоратов **3,4** раствора гидроксида натрия идет 1,4-присоединение соответствующих спиртов с миграцией двойной связи. Присоединение метиленактивных соединений (малонового и ацетоуксусного эфиров, малонодинитрила и цианацетамида) к перхлорату **4** проходит в диметилформамиде в присутствии гидроксида натрия по той же схеме 1,4-присоединения с образованием соединений **6**, **7** с выходами 70-90%

Взаимодействие перхлората **4** с аминами протекает не однозначно. Только с анилином нами был получен продукт 1,4-присоединения по сопряженной системе **8**. Взаимодействие с бензиламином и морфолином приводит к одному и тому же продукту с молекулярной массой 441, что соответствует илиду **9.**



Восстановление соединений **3**, **4**, **5**, **6** смесью ДМФА и HCl приводит к замещенным пиперидинам **10**, **11**, но в случае соединения **7** отщепление присоединенной группы не происходит.



Литература

[1] Г.В. Павель, Н.П. Багрина, М.Н. Тиличенко. Синтез гидрированных гетероциклических соединений на основе α-метен-1,5-дикетонов. Гидропиридины на основе реакции 1,3,5-трифенил-2-аминометил-4-метен-1,5-пентандиона с первичными аминами. *ХГС*. **1979**, *10*, 1374-1376.

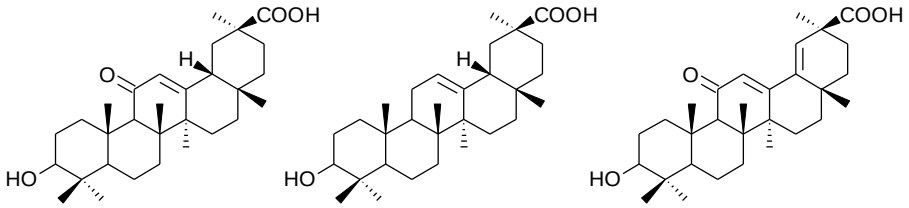
НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ СОЛОДКОВОГО КОРНЯ

Л.А. Балтина, А.С. Будаев, Л.Р. Михайлова

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия
e-mail: baltina@anrb.ru

Развитие химии растительных тритерпеноидов в последние десятилетия привело к получению целого ряда уникальных биологически активных веществ и соединений-лидеров для создания новых противоопухолевых и противовирусных агентов. Пентациклические тритерпеноиды представляют интерес также в качестве нового класса ингибиторов фосфорилирования гликогена, что открывает возможности конструирования на их основе новых терапевтических агентов для лечения диабета типа 2 [1]. Глицирретовая кислота (ГЛК) – основной тритерпеноид солодкового корня является ингибитором 11β-гидроксистероид дегидрогеназы типа **1** (11-ГД1) (фермента, ответственного за обмен глюкокортикоидов) в наномолярных концентрациях и является перспективным скаффолдом для получения новых антидиабетических агентов.

Нами проведены новые синтетические превращения 3-кетонов ГЛК, 11-дезоксо-ГЛК и 18,19-дегидро-ГЛК **(1-3)** по кольцу А. Окислением 3-кетонов данной группы тритерпеноидов кислородом воздуха в *трет*-бутаноле в присутствии *трет*-бутилата калия получены соответствующие олеан-1-ен-2-окси-3-оны (диосфенолы) и 2-окса-1α-оксипро-изводные (лактолы). Расщепление диосфенолов перекисью водорода в кипящем метаноле в присутствии КОН привело к образованию соответствующих 2,3-секо-производных, выделенных в виде метиловых эфиров.



1 **2** **3**

Стереоселективным гидроксилированием 3-кетона **(1-3)** и их метиловых эфиров *мета*-хлорпербензойной кислотой в смеси метанола-хлористого метилена в присутствии серной кислоты при комнатной температуре получены 2α-гидрокси-3-кетоны, восстановление которых $NaBH_4$ привело к образованию 2,3-диолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00462), ГК 14.740.11.0367 и НШ -3756.2010.3..

Литература

[1] X.Wen, H. Sun, J. Lin, K. Cheng, P. Zhang et al. Pentacyclic triterpenes. Part 5: Synthesis and SAR study of corosolic acid derivatives as inhibitors of glycogen phorsphorylases. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 3540-3554.

ОЦЕНКА ВЗАИМОСВЯЗИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БЕНЗО-1,3,4-ТРИАЗЕПИН-5-ОНОВ

Л.Ю. Кулешова[1], М.А. Фролова[1], А.В. Бардина[1], В.В. Алексеев[2], А.Ю. Ершов[3], Н.И. Гиричева[4], В.М. Петров[4]

[1]ГБОУ ВПО РязГМУ Минздравсоцразвития России, Рязань, Россия
[2]ФГБВОУ ВПО «Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова» МО РФ, Санкт-Петербург, Россия
[3]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
[4]ГОУ ВПО Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
e-mail: bardina-av@mail.ru

Особенности строения молекул определяют не только комплекс физико-химических свойств, но и их биологическую активность. Представления об электронном и геометрическом строении молекул приобретают особую важность при описании многоатомных систем, для которых характерно конформационное многообразие.

Целью нашей работы было изучение возможной взаимосвязи электронного строения и биологической активности продуктов конденсации N-метил-N'-(2-аминобензоил) гидразина с алифатическими альдегидами. По данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C в кристаллическом виде они имеют циклическое семичленное бензо-1,3,4-триазепиновое строение. Интерес к проведению структурных исследований этих веществ вызван возможностью проследить влияние заместителей (метил, этил, пропил, изопропил) на конформационные свойства соединений данного ряда. Это было практически осуществлено нами с помощью пакета Gaussian-03 методом функционала электронной плотности DFT (B3LYP/6-311+G**). Использование NBO-анализа позволило установить влияние орбитального и стерического взаимодействий на стабилизацию определенных конформаций бензо-1,3,4-триазепин-5-онов. Эта совокупность данных о структуре позволила с большой вероятностью предположить наличие биологической активности у изучаемых соединений.

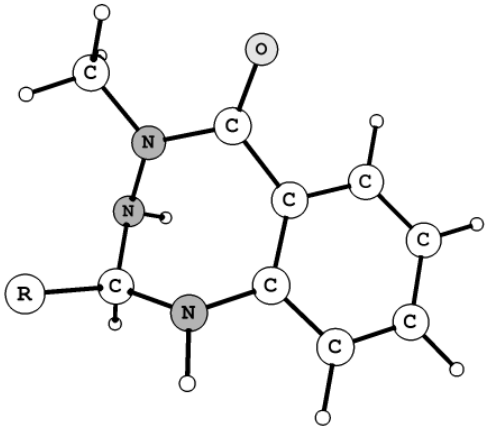


Рис.1. Модель молекул 4-метил-2-R- бензо-1,3,4-триазепин-5-онов, где R=Me, Et, Pr, *i*-Pr.

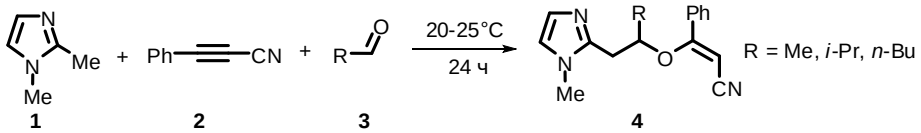
Микробиологические испытания, проведенные на широком спектре бактерий и грибов, показали наличие антибактериальной и фунгистатической активности. Это явилось экспериментальным подтверждением предварительных расчетов, что указывает на перспективность предварительного компьютерного тестирования для целенаправленного синтеза и сокращения пути поиска биологически активных веществ.

НОВАЯ ГРУППА ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА ИЗ 1,2-ДИМЕТИЛИМИДАЗОЛА, ФЕНИЛЦИАНАЦЕТИЛЕНА И АЛЬДЕГИДОВ

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

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

В продолжение систематических исследований реакционной способности цвиттер-ионов, генерируемых из 1-замещенных имидазолов и фенилцианацетилена [1-3], нами осуществлена новая трехкомпонентная реакция 1,2-диметилимидазола (**1**) с фенилцианацетиленом (**2**) и альдегидами **3**. Взаимодействие трех компонентов (соотношение 1:1:1) протекает в мягких условиях (20-25 °С, без катализатора и растворителя) и неожиданно приводит к новым *C*(2)-функционализированным производным имидазола – *Z*-(имидазолил-2)алкилэтоксипропенонитрилам **4** с выходом до 56%.



Образование конечных *Z*-(имидазолил-2)алкилэтоксипропенонитрилов **4**, вероятно, протекает через цвиттер-ионные интермедиаты.

Выделенные аддукты **4** представляют собой масла, растворимые в обычных растворителях. Структура их доказана методами ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N и ИК спектроскопии; состав – элементным анализом. Взаимодействие трех реагентов протекает стереоселективно: образование (имидазолил-2)алкилэтоксипропенонитрилов **4** в виде *Z*-изомера установлено методом двумерной спектроскопии (NOESY).

Тандемная трехкомпонентная реакция между 1,2-диметилимидазолом, фенилцианацетиленом и альдегидами приводит к однореакторной сборке новой группы производных имидазола – перспективных прекурсоров лекарственных препаратов.

Работа поддержана Советом по грантам Президента РФ (НШ 1550.2012.3), РФФИ (грант № 11-03-00203) и Президиумом ОХНиМ РФ (грант № 5.1.3.).

Литература

[1] B.A. Trofimov, L.V. Andriyankova, K.V. Belyaeva, A.G. Mal'kina, L.P. Nikitina, A.V. Afonin, I.A. Ushakov. Stereoselective *C*(2)-Vinylation of 1-Substituted Imidazoles with 3-Phenyl-2-propynenitrile. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9155-9157.

[2] Л.В. Андриянкова, К.В. Беляева, Л.П. Никитина, А.Г. Малькина, Т.И. Вакульская, С.С. Хуцишвили, Л.М. Синеговская, Б.А. Трофимов. Признаки образования и химической эволюции цвиттер-ионов в реакции 1-метилимидазола с фенилцианацетиленом и бензальдегидом. *ХГС*. **2011**, 1675-1679.

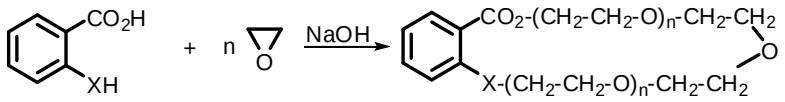
[3] B.A. Trofimov, L.V. Andriyankova, K.V. Belyaeva. New Methodology of Functionalization of the Imidazole Ring by Alkynes. *ХГС*. **2012**, 153-160.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Р.Н. Будагова, С.Б. Зейналов, Н.А. Касумова, Ф.М. Насири, С.М. Багирзаде

Институт Химических Проблем им. акад. М.Ф. Нагиева
Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку, Азербайджан.
Az-1143, пр. Г.Джавида-29, e-mail: chem@science.az

Макроциклические полиэфиры являются эффективными и перспективными соединениями из класса гетероциклических органических соединений для селективного извлечения ценных металлов из различных растворов. Они успешно применяются в аналитической химии, межфазном катализе, тонком органическом синтезе, экологии, медицине и агрономии. Ранее были получены макроциклические соединения на основе циклических кетонов и диоксимов [1-3]. Продолжая исследования в этом направлении, нами был разработан способ получения новых краун-эфиров на основе взаимодействия салициловой и тиосалициловой кислот с оксидом этилена в присутствии щелочи. Реакция поликонденсации салициловой и тиосалициловой кислот с оксидом этилена протекает по следующей схеме:



где: X = O, S; n = 6-24

Реакцию проводили в стальном автоклаве, используя раствор оксида этилена и тиокислоты в бензоле с добавлением щелочного катализатора. Реакционную смесь нагревали до 70-75 °С до прекращения снижения давления. После охлаждения смеси бензол удаляли при пониженном давлении. Остаток промывали водой и перекристаллизовывали из гептана. Выходы краун-эфиров составляют 51-73%. Структуры синтезированных соединений доказаны ЯМР ^{1}Н, ИК- и масс-спектроскопией. Синтезированные макроциклические полиэфиры проявляют выраженную способность к комплексообразованию и показывают высокоселективную избирательность при экстракции щелочноземельных и благородных металлов.

Литература

[1]. С.Б. Зейналов. Спирокраун-эфиры - новый класс органических соединений. Деп. рук. в ВИНИТИ, 03.07.2008, №575, В. 2008.
[2]. Т.А. Мурадов, С.Б. Зейналов, Р.Н. Будагова. Синтез новых краун-эфиров на основе диоксимов. Международная конференция ASOC CRIMEA, **2010**, 86.
[3]. Р.Н. Будагова, С.Б. Зейналов, Н.А. Касумова, Э.Р. Гусейнов. Синтез азотсодержащих макроциклических полиэфиров на основе диоксимов. Материалы конференции, посвященной 85-летию акад. Т.Н. Шахтахтинского, Баку. **2011**, 29.

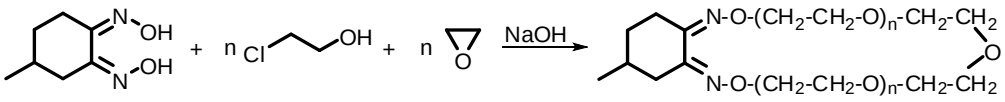
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕСЯ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 4-МЕТИЛ-1,2-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНДИОКСИМА

Р.Н. Будагова, М.И. Абдуллаева, Г.К. Садыхова

Институт Химических Проблем им. акад. М.Ф. Нагиева
Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку, Азербайджан.
Az-1143, пр. Г.Джавида-29, e-mail: chem@science.az

Повышенный интерес к комплексным соединениям объясняется их необычными химическими свойствами, а именно способностью связывать разнообразные ионы металлов в комплексы, отличающиеся высокой устойчивостью и каталитической активностью. Они являются отличными экстрагентами различных металлов, а также широко применяются в межфазном катализе, тонком органическом синтезе, электрохимии, медицине, агрономии, экологии, аналитической химии и металлургии.

В литературе отсутствуют данные о синтезе краун-эфиров на основе циклических диоксимов. Ранее нами были синтезированы азотсодержащие краун-эфиры на основе алициклических и алифатических диоксимов [1,2]. Продолжая исследования в этом направлении, нами был разработан способ получения новых краун-эфиров реакцией поликонденсации 4-метил-1,2-циклогександиондиоксима (4-метилниоксима) с оксидом этилена или этиленхлоргидрином в присутствии щелочи. Реакцию проводили в среде диэтилового эфира при температуре 20-25 °С при постоянном добавлении избытка оксида этилена или этиленхлоргидрина. Продолжительность реакции 10-12 ч. Реакция поликонденсации 4-метилниоксима с оксидом этилена или этиленхлоргидрином в присутствии щелочи протекает по следующей схеме:



где n = 4-12

Разработанный способ получения краун-эфиров позволяет избежать побочных реакций олигомеризации и изомеризации исходных соединений и достичь выхода целевых продуктов порядка 65-74%. Структуры синтезированных 4-метил-циклогексано-1,2-диаза-18-краун-6 эфиров доказаны ЯМР ^{1}Н, ИК и масс спектрами. Предварительные испытания синтезированных азотсодержащих макроциклических соединений показали выраженную способность их к комплексообразованию и высокоселективную избирательность при экстракции металлов в различных средах.

Литература

[1]. Р.Н. Будагова, С.Б. Зейналов, Н.А. Касумова и др. Синтез краун-эфиров – экстрагентов металлов. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, **2011**, 484.

[2]. Р.Н. Будагова, С.Б. Зейналов, Н.А. Касумова и др. Синтез краун-эфиров на основе диметилглиоксима. XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Суздаль, **2011**, 180-181.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ВЫХОД 2,1-БЕНЗИЗОКСАЗОЛ-3(1H)-ОНА ПРИ ФОТОЛИЗЕ 2-АЗИДОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

А.В. Будруев, Д.Ю. Синягина

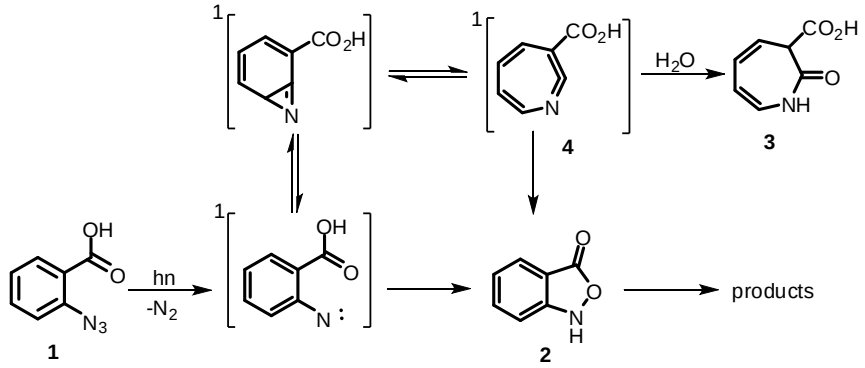
ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород, Россия, 603950, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

e-mail: budruev@gmail.com

При фотолизе 2-замещенных арилазидов в нуклеофильных растворителях, синглетные нитрены внедряются в кратную связь *орто*-заместителя с образованием конденсированных гетероциклов, или в бензольное кольцо изомеризуясь в 1,2-дидегидроазепины **4**, которые при взаимодействии с нуклеофилом дают стабильные 3H-азепины [1]. Ключевым интермедиатом разветвления этих процессов является синглетный нитрен. Увеличение концентрации нуклеофила в растворе должно приводить к росту выхода азепинов и, из-за конкуренции этих реакций, к уменьшению выхода конденсированного гетероцикла.

Нами методом ВЭЖХ, на хроматографе Shimadzu LC-20A, исследовалось влияния добавок воды в ацетонитрил, диоксан, ТГФ и этанол на выходы 2,1-бензизксазол-3(1H)-она **2** и 3*H*-азепин-2-он-3-карбоновой кислоты **3** при фотолизе 2-азидобензойной кислоты **1**.

Установлено, что при фотолизе (λ=254 нм) растворов **1** с увеличением концентрации воды в апротонных растворителях выход **2** увеличивался с 10% в сухом ацетонитриле, 18% в диоксане и 37% в ТГФ до 40% в воде. Добавление воды в этанол не приводило к изменению выхода **2** и в абсолютном этаноле, он оставался таким же, как и в воде. Выходы **3** возрастали пропорционально доли воды в растворителе.



Увеличение выхода **2** с ростом концентрации воды в растворе вероятно связано с нуклеофильной природой этого гетероцикла. При фотолизе **1** не зависимо от природы растворителя образуются **2** и **4**. В сухих растворителях **4** реагирует с образовавшимся **2**. С ростом концентрации **2** в растворе, **4** взаимодействует не только с водой, образуя **3**, но и с **2**. При больших концентрациях воды доля второй реакции не значительна, что приводит видимому увеличению выхода **2**.

Литература

[1] *Грицан Н.П. Успехи химии* **2007**, *76*, 1218-1240.

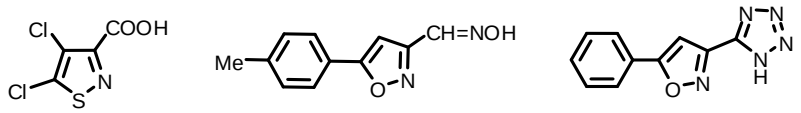
ЭФФЕКТИВНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ Pd-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И 1,2-АЗОЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ В ВОДЕ

Н.А. Бумагин[1], В.И. Поткин[2], А.В.Клецков[2], С.К. Петкевич[2], М.В. Ливанцов[1], Н.Е. Голанцов[1], И.С. Веселов[1]

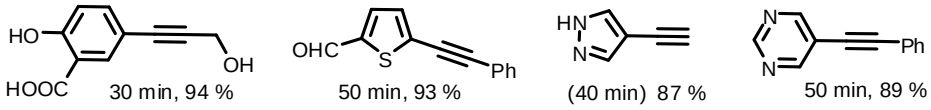
[1] *Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия, bna51@mail.ru*
[2] *Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь, potkin@ifoch.bas-net.by*

Pd-Cu катализируемое кросс-сочетание арилгалогенидов с терминальными ацетиленами (реакция Соногаширы) широко используются в современном органическом синтезе в качестве эффективного метода получения полифункциональных арил-ацетиленов, а также их гетероциклических аналогов. Соединения этого типа используются при получении современных лекарственных субстанций, для разработки новых материалов, входят в состав жидкокристаллических композиций [1].

Для разработки научных основ эффективных и экологически безопасных нанотехнологий получения арил-ацетиленов нами были синтезированы функционально замещенные изоксазолы и изотиазолы, способные к комплексообразованию с палладием и пригодные для *нековалентной* модификации оксидных носителей – силикагеля и оксида титана. Возможности золь-гель метода позволили разработать быстрый одностадийный способ приготовления гетерогенных Pd-катализаторов на этих носителях: к раствору 1,2-азола, например, 5-фенил-3-(*1H*-тетразол-5-ил)изоксазола, Na_2PdCl_4, $(EtO)_4Si$ в метаноле [или $(i\text{-PrO})_4Ti$ в изопропаноле] прибавляют воду и катализатор гелеобразования. Образующийся в течение 5-10 мин гель выдерживают 2 ч при 20 °C, затем сушат в микроволновой печи. В результате получают мезопористые композиты с содержанием Pd и 1,2-азола по ~0.1 ммоль/г (~1 вес% Pd/г), удельной поверхностью (БЭТ) до 900 $м^2$/г и диаметром пор 10-17 нм: ***SiO_2@$PdCl_2$-azole*** и ***TiO_2@ $PdCl_2$-azole***. Примеры 1,2-азольных лигандов:



Полученные композиты *SiO_2@$PdCl_2$-azole* и *TiO_2@$PdCl_2$-azole* (0.1 мол% Pd, H_2O, K_2CO_3, 100 °C, 30-50 мин) проявляют в реакции Соногаширы в водной среде на воздухе каталитическую активность, соизмеримую с активностью лучших гомогенных катализаторов даже в отсутствие медного со-катализатора, и могут быть использованы многократно (до 10-ти рециклов). Примеры синтезированных арил(гетероарил)-ацетиленов представлены ниже:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 12-08-90025-Бел_а, и БРФФИ, грант Х12Р-024.

Литература

[1] K. Sonogashira, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, ed. F. Diedrich, A. de Meijere, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, *1*, 319.

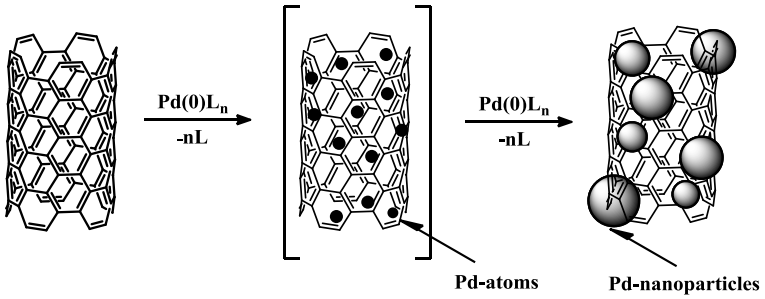
НАНОКЛАСТЕРЫ ПАЛЛАДИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ – ЭФФЕКТИВНЫЕ МНОГОРАЗОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ С УЧАСТИЕМ ГЕТЕРОАРИЛГАЛОГЕНИДОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Н.А. Бумагин, М.В. Ливанцов, Н.Е. Голанцов, Д.С. Белов, И.С. Веселов

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия, e-mail: bna51@mail.ru

Каталитические реакции кросс-сочетания органических галогенидов с металлоорганическими соединениями, олефинами и ацетиленами, открытые в 70-е годы прошлого столетия, в настоящее время широко используются в практике тонкого органического синтеза для построения новой связи углерод-углерод в ряду ароматических, гетероциклических и ненасыщенных соединений [1].

На основе наноразмерных кластеров палладия, нанесенных на многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT), активированный уголь и синтетический углеродный материал Сибунит, созданы высокоэффективные гетерогенные катализаторы для реакций кросс-сочетания в водных средах. Каталитические нанокомпозиты синтезированы по принципиально новой методике нанесения палладия на углеродные носители, позволяющей в одну стадию при невысокой температуре получать материалы с мелкодисперсным металлом. В основу метода иммобилизация палладия положена идея, что комплексы Pd(0) в растворе взаимодействуют с π-электронной системой графеновой поверхности MWCNT или угля, частично теряют лиганды и хемосорбируются на поверхности. Далее на этих адсорбированных атомах металла, служащих центрами кристаллизации, происходит образование наноразмерных кластеров палладия (PdNP).



Новые гетерогенные катализаторы проявляет в реакциях кросс-сочетания с участием галогенпроизводных тиофена, фурана и пиридина каталитическую активность соизмеримую с активностью лучших гомогенных катализаторов и не теряет ее при многократном использовании (до 10-ти рециклов в реакции каждого типа). Например, 2-хлорпиридин-3-амин при катализе 0.1 мол% Pd (в виде регенерированного после 6 рециклов Pd/MWCNT) реагирует с 2-тиенилборной кислотой в кипящей воде, давая за 20 мин 2-(2-тиенил)пиридин-3-амин с выходом 94 %. Проведение каталитических реакций в воде практически очень важно, поскольку вода является идеальной заменой органических растворителей в процессах “Green Chemistry”.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 11-08-00353-а.

Литература

[1] Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis; Negishi, E., Ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, USA, 2002.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ КРЕМНЕЗЕМУГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД В ВОДЕ

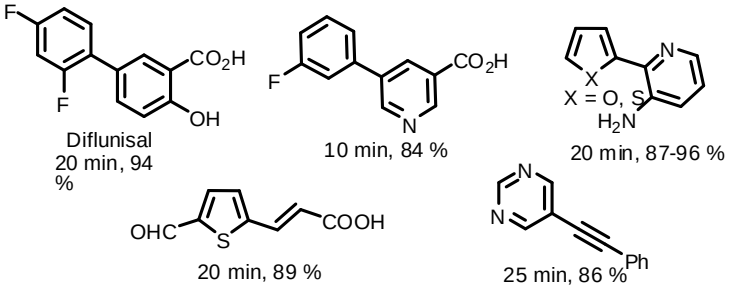
Н.А. Бумагин[1], Л.Ф. Шаранда[2], Н.Е. Голицина[1], В.М. Огенко[2], С.В. Волков[2], И.С. Веселов[1]

[1] *Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия, e-mail:bna51@mail.ru*
[2] *Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина*

С целью перехода от традиционных нанесённых металлических катализаторов, таких как палладий на угле, к более эффективным каталитическим системам на основе наноматериалов в данной работе разработаны и изучены новые гетерогенные палладиевые катализаторы на основе гибридных наноразмерных кремнеземуглеродных носителей. Синтез палладиевых катализаторов проводили путем кислотного гидролиза алкоксисиланов в присутствии УНТ методом золь-гель технологии с последующим инкорпорированием палладия в кремнеземуглеродную наноструктуру. Определены условия формирования однородных кремнеземуглеродных нанокомпозитных материалов и показано, что введение метильных и фенильных групп стабилизирует углеродные нанотрубки в кремнеземной матрице.

Синтезированные палладиевые катализаторы были исследованы методами РФЭС, РДС, СЭМ и ПЭМ. Методом электронной микроскопии выявлено, что углеродные нанотрубки в кремнеземуглеродном композите находятся в высокодисперсном состоянии, поверхность которых покрыта кремнеземной пленкой контролируемой толщины, минимальная величина которой составляет 1-2 нм. ПЭМ микрофотографии показывают также, что палладий довольно равномерно распределен по поверхности гибридного носителя, размер частиц Pd составляет 2-3 нм. Главной особенностью полученных гетерогенных катализаторов является то, что в них не только нанесённый переходный металл, но и сам носитель представляют собой наноразмерные частицы.

Новые палладиевые композиты Pd/УНТ-SiO_2 оказались чрезвычайно активными и многоразовыми катализаторами реакций Сузуки, Хека и Соногаширы в водных средах. Каталитические реакции этого типа с участием арил- и гетероарилгалогенидов в присутствии 0.1 мол% Pd завершаются в воде в отсутствие органических растворителей при 100 °C в течение 10-30 мин и приводят к получению соответствующих продуктов кросс-сочетания с высокими выходами. Ниже представлены примеры синтезированных соединений.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 11-08-90421-Укр_ф_а, и ГФФИ Украины, грант Ф40. 3/047.

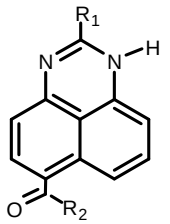
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРИМИДИНОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Е.А. Васильева, Н.Н. Летичевская, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова
Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
berberova@astu.org

Азотсодержащие ароматические гетероциклы составляют одну из наиболее известных на сегодняшний день группу гетероциклических систем. В настоящий момент на основе перимидинов созданы многие органические люминофоры, красители, эффективные лекарственные препараты. В последнее время возрос интерес к подобным соединениям, как люминесцентным интеркаляторам, а также в связи с развитием нанотехнологий, как к потенциальным «строительным блокам» для конструирования различных наноструктур [1].

Для изучения электрохимических превращений соединений I-III использовали метод циклической вольтамперометрии (потенциостат IPC-Pro). Анализ редокс-потенциалов проводили в бездиафрагменной трехэлектродной ячейке в смеси CH_3CN и CH_2Cl_2 в соотношении 1:1. В качестве рабочего электрода был выбран платиновый стационарный дисковый электрод (D=2 мм), вспомогательный – платиновая пластина (S=70 мм2), электрод сравнения – Ag/AgCl в нас. KCl. Фоновый электролит Bu_4NBF_4 (C=0,1 моль/л). Концентрация анализируемых соединений – 0,005 моль/л. Скорость развертки потенциала – 0,2 В/с. Восстановление исследуемых соединений I-III проводили в токе аргона.

Электрохимическое окисление соединений I-III (табл.) протекает в две одноэлектронные стадии. В результате реализуется механизм EEC. Восстановление соединений I-III протекает в две одноэлектронные стадии с образованием дианионов.



I: R_1=Ph, R_2=Ph
II: R_1=H, R_2=Ph
III: R_1=CH_3, R_2=Ph

*Электрохимические характеристики соединений **I-III***

Соединение	$E_{па1}$ В; $E_{па2}$ В	n_1; n_2	$-E_{пк}$ В	$I_{пк}/I_{па}$	n
I	0,76; 1,57	0,8; 1,0	1,59	0,60	0,7
II	0,73; 1,62	0,9; 1,0	1,61	0,55	0,8
III	0,72; 1,55	0,6; 1,0	1,55	0,42	0,9

Примечание: $\mathbf{E_{па}}$ – потенциалы окисления соединений **I-III**, $\mathbf{E_{пк}}$- потенциалы восстановления; $\mathbf{n_1,n_2}$ – число электронов, переносимое на первой и второй стадии окисления (восстановления), рассчитано по стандарту – ферроцену, отношения $I_{пк}/I_{па}$ указано для пиков восстановления.

Литература

[1] Аксенов А.В., Боровлев И.В., Ляховненко А.С., Аксенова И.В. Ацилирование перимидина 1,3,5-триазинами в полифосфорной кислоте. *ХГС* **2007**, 629-630.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00513), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК № 16.740.11.0441).

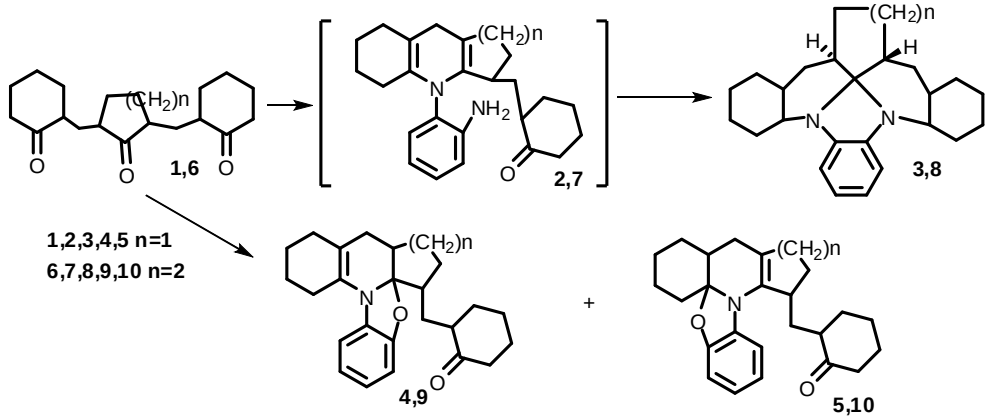
РЕАКЦИИ С БИНУКЛЕОФИЛАМИ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО 1,5,9-ТРИКЕТОНА-2,5-БИС[(2-ОКСОЦИКЛОГЕКСИЛ)МЕТИЛ]

П.В. Волкова[1], Т.И. Акимова[1]

[1]*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*
e-mail: volkpol@mail.ru

В ряду малоизученных алициклических 1,5,9-трикетонов некоторые реакции были исследованы на примере одного из них – содержащего только шестичленные циклы [1, 2]. Расширяя круг исходных субстратов, в качестве объекта исследования мы выбрали трикетон **1**, имеющий в составе пятичленный цикл.

Известно, что трикетон **6**, содержащий только шестичленные циклы, вступает в реакцию с *о*-фенилендиамином с образованием соединения **8**, являющегося основным продуктом реакции, а с *о*-аминофенолом образует смесь структурных изомеров **9** и **10** [2].



Реакция трикетона **1** с би-*N*,*N*-нуклеофилом - *орто*-фенилендиамином приводит к образованию соединения **3.** Процесс протекает через образование промежуточного продукта двойной циклизации **2**, который далее замыкается в конечное соединение **3**. По данным ЯМР ^{13}C, в котором число С-атомов сокращено вдвое, структура является симметричной (ось симметрии второго порядка), что однозначно определяет стереохимию соединения **3**. В реакции трикетона **1** с *о*-аминофенолом вместо ожидаемых двух изомеров **4** и **5** мы получили один изомер - продукт двойной циклизации **5**, структуру которого устанавливали с помощью 2 D ЯМР ^{13}C экспериментов HMBC и HSQC. Обращает на себя внимание тот факт, что в реакции трикетона **6** с *о*-аминофенолом продукт циклизуется с равной вероятностью по двум возможным направлением дигидропиридинового цикла. Напротив, в случае с трикетоном **1** циклизация направлена в сторону шестичленного цикла. Это, по-видимому, связано с большей устойчивостью двойной связи в пятичленном цикле, по сравнению с шестичленным.

Литература

[1] T.I. Akimova, N.S. Kravchenko, V.A. Denisenko. An alicyclic 1,5,9-triketone of 2,6- bis(2-oxocyclo-hexylmethyl)cyclohexanone. Its cyclic form and interaction with mononucleophiles. *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 9548-9554.

[2] N.S. Kravchenko, V.A. Denisenko, T.I. Akimova. The structure and configuration of novel polycyclic products derived from an alicyclic 1,5,9–trione and binucleophiles. *Helvetica Chimica Acta.* **2009**, *92*, 1282-1290.

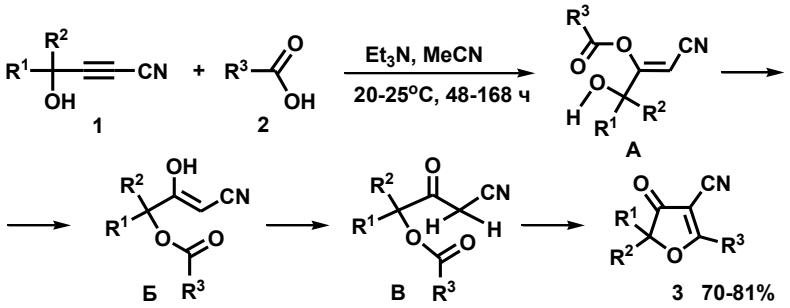
ТАНДЕМНАЯ РЕАКЦИЯ ЦИАНАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ: СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 4-ЦИАНО-3(2*H*)-ФУРАНОНОВ

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

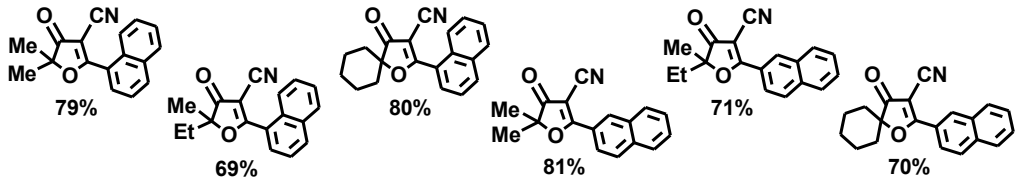
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, Россия, e-mail: volostnykh@irioch.irk.ru

3(2*H*)-Фураноны широко распространены в природе и привлекают внимание как перспективные фармакологические объекты, проявляющие противораковую, противоязвенную, противоаллергенную и противогрибковую активности. Эти свойства стимулируют широкомасштабные исследования в области направленного синтеза 3(2*H*)-фуранонов.

Нами показано, что тандемная реакция между третичными цианацетиленовыми спиртами **1** и ароматическими конденсированными карбоновыми кислотами (1- и 2-нафтеновые кислоты) **2** протекает в мягких условиях (эквимольное количество Et_3N, 20-25 °C, 48–168 ч, MeCN) с образованием полифункционализированных 3(2*H*)-фуранонов **3**, содержащих циано-, карбонильную группы и конденсированный ароматический фрагмент (выход 70-81%).



Примеры:



Реакция, по-видимому, начинается с нуклеофильного присоединения карбоновой кислоты к тройной связи третичного цианацетиленового спирта с образованием гидроксиэфира **А**, который далее подвергается переэтерификации, давая енол **Б**, переходящий в кетоэфир **В**. Последний подвергается сложно-эфирной конденсации с участием активированной метиленовой группы и карбонильной функции эфира, образуя 3(2*H*)-фуранон **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (Грант НШ-1551.2012.3), РФФИ (Грант 11-03-00203), по Интеграционным проектам Президиума РАН, ОХНМ РАН и СО РАН.

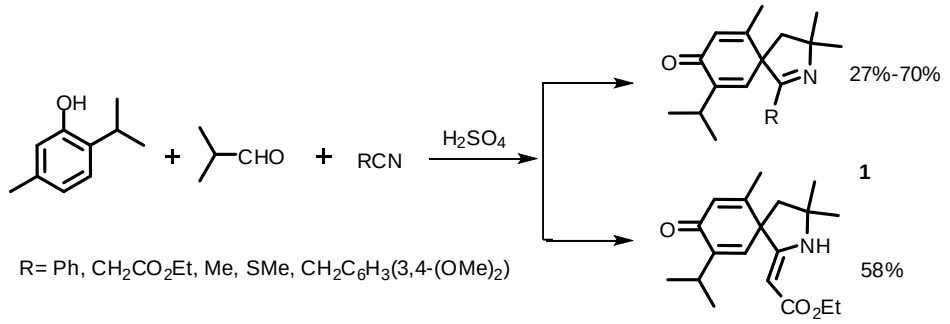
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ 2,5-ДИАЛКИЛФЕНОЛОВ, ИЗОМАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА И НИТРИЛОВ

К.А. Галата, Ю.С. Рожкова, Ю.В. Шкляев

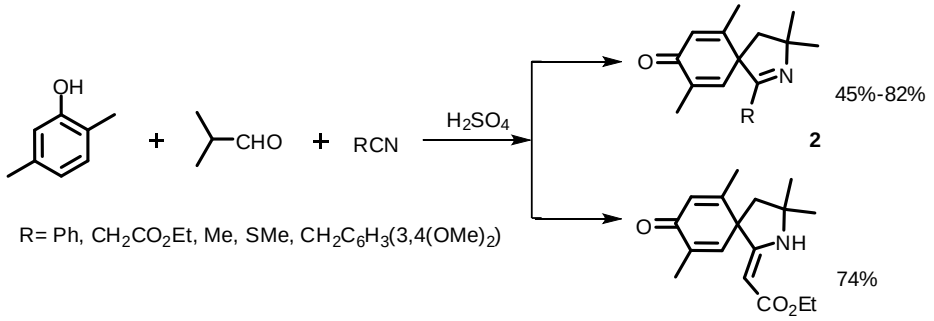
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия
e-mail: hmelevskaya_kristina@mail.ru

Ранее было показано, что взаимодействие 2,6-диалкилфенолов, изомасляного альдегида и нитрилов в концентрированной серной кислоте приводит к образованию 1-замещенных 2-азаспиро[4,5]дека-6,9-диен- и -1,6,9-триен-8-онов [1, 2].

Целью данного исследования являлось изучение реакции трехкомпонентной конденсации 2,5-диалкилфенолов, изомасляного альдегида и нитрилов. Установлено, что трехкомпонентная конденсация тимола (2-изопропил5-метилфенола), изомасляного альдегида и ряда нитрилов приводит к образованию 2-азаспиро[4,5]декановых систем **1** с хорошими выходами.



Аналогично протекает реакция трехкомпонентной конденсации с 2,5-диметилфенолом, в результате чего образуются спираны **2**.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-00367-а

Литература

[1] Ю.С. Рожкова, К.А. Хмелевская, Ю.В. Шкляев, М.А. Ежикова, М.И. Кодесс. Конденсация 2,6-диметилфенола изомасляного альдегида и нитрилов. Синтез 1-замещенных 2-азаспиро-[4,5]дека-6,9-диен- и -1,6,9-триен-8-онов. *ЖОрХ*, **2012**, 75-82.

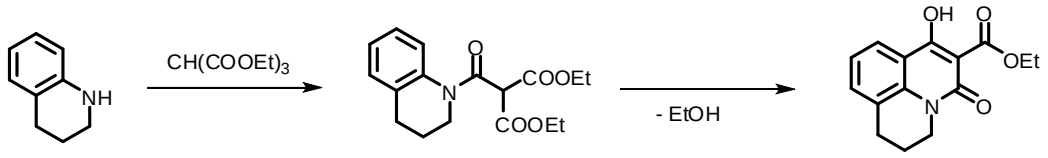
[2] Хмелевская К.А., Рожкова Ю.С., Шкляев Ю.В. Конденсация 2,6-диалкилфенолов изомасляного альдегида и нитрилов *Сборник материалов Школы-конференции молодых ученых “Современные проблемы фундаментальной и прикладной химии”*, **2011**, 99.

УЛУЧШЕННЫЙ СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 7-ГИДРОКСИ-5-ОКСО-2,3-ДИГИДРО-1*H,5H*-ПИРИДО[3,2,1-*ij*]ХИНОЛИН-6-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н.Ю. Голик[1], И.В. Украинец[1], И.Н. Черненок[2]

[1]*Национальный фармацевтический университет, Харьков, Украина*
[2]*Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина*
e-mail: uiv-2@mail.ru

Этиловый эфир 7-гидрокси-5-оксо-2,3-дигидро-1*H,5H*-пиридо[3,2,1-*ij*]хинолин-6-карбоновой кислоты (**1**), используемый в синтезе биологически активных веществ [1], получают реакцией 1,2,3,4-тетрагидрохинолина (**2**) с триэтилметантрикарбоксилатом по различным прописям: выдерживая смесь амина с большим избытком ацилирующего агента при 220 °С или же постепенно прибавляя амин к нагретому до 215-220 °С эквимолярному количеству триэфира. К сожалению, обе методики хорошие результаты дают только при наработке малых количеств эфира **1**. При больших загрузках появляются проблемы, специфические для каждого из способов. В первом, например, помимо нерационального использования дорогостоящего триэтилметантрикарбоксилата, невозможен быстрый нагрев значительной по объему реакционной массы до необходимых 220 °С. В результате активизируются побочные процессы, основным из которых является частичная трансформация первоначально образующегося монохинолин-1-иламида диэтилового эфира метантрикарбоновой кислоты (**3**) не в целевой продукт, а в метанди- или три-(хинолин-1-ил)-карбоксамиды. Работая по второму способу, приходится считаться с образованием в конце синтеза слишком вязкой реакционной массы. При больших количествах ее сложно перемешивать с требуемой эффективностью, вследствие чего в конце синтеза 1,2,3,4-тетрагидрохинолин (**2**) в заметной степени расходуется не на реакцию с остатками триэтилметантрикарбоксилата, а на амидирование ставшего основным компонентом реакционной смеси трициклического эфира **1**.



2 **3** **1**

Устранить отмеченные недостатки позволяет модифицированная нами методика, адаптированная под большие загрузки. По сути это все тот же упомянутый второй способ, отличающийся только тем, что амин прибавляют не к триэтилметантрикарбоксилату, а к его нагретому раствору в инертном высококипящем растворителе (например, в дифенилоксиде). Это, на первый взгляд, незначительное усовершенствование позволяет с хорошим выходом синтезировать практически в любых количествах не только эфир **1**, но и его многочисленные аналоги. Единственным ограничением метода является лишь термическая устойчивость используемого вторичного амина. Впрочем, это ограничение типично и для известных методик.

Литература

[1] И.В. Украинец, А.А. Ткач, Л.А. Гриневич. Синтез и противотуберкулезная активность N-R-амидов 1-гидрокси-3-оксо-6,7-дигидро-3*H,5H*-пиридо[3,2,1-*ij*]хинолин-2-карбоновой кислоты. *ХГС*. **2008**, *№ 8*, 1189-1202.

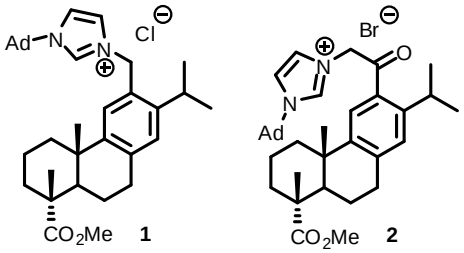
ТЕРПЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМАНТИЛИМИДАЗОЛА: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

М. С. Денисов[1], В. А. Глушков[1,2]

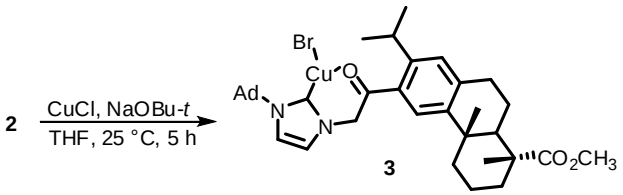
[1]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия, e-mail: m189@mail.ru*
[2]*Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия*

В последнее десятилетие N-гетероциклические карбены (NHC) активно используются как катализаторы в органокатализе [1] и металлокомплексном катализе [2]. Среди многочисленных известных к настоящему времени структурных типов NHC наше внимание привлекли NHC на основе ди- и тритерпенов [3]. В данной работе мы сообщаем о синтезе лигандов из пространстенно-затрудненого 1-адамантилимидазола.

Взаимодействием 1-адамантилимидазола с производными дегидроабиетиновой кислоты был осуществлен синтез солей **1** и **2** с выходами 64 и 70%, соответственно. Соли **1** и **2** испытаны как лиганды в реакции Соногаширы йодбензола с фенилацетиленом (выходы 1,2-дифенилацетилена 75-80%).



Из соли **2** получен медный комплекс **3** (выход 71%), который был использован для каталитического карбоксилирования органоборанов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-03-00841, 12-03-00276 Россия).

Литература

[1] D. Enders, O. Niemeier, A. Hanseler. Organocatalysis by *N*-heterocyclic Carbenes. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655.
[2] E.A.B. Kantchev, C. O`Brien, M.G. Organ Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions – A Synthetic Chemist`s Perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813.
[3] V.A. Glushkov, K.A. Arapov, M.S. Kotelev, K.S. Rudowsky, K.Yu. Suponitsky, A.A. Gorbunov, O.A. Maiorova, P.A. Slepukhin. Synthesis of Symmetrical and Unsymmetrical Imidazolium Salts with Abietane Moiety. *Heteroatom Chemistry*. **2012**, *23*, 5-15.

МАКРОЛИДЫ: ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПОИСКА НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

М.Х. Джафаров[а], А.Я. Джафарова[б]

[а]*Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина, Москва, РФ, 109472 ул. Академика Скрябина, д. 23.*
[б]*Российский университет дружбы народов, медицинский факультет, Москва, Россия*

Макролиды – природные вещества, содержащие в своем составе макроциклическое лактонное кольцо и продуцируемые, в основном, актиномицетами - нашли широкое применение в медицине, ветеринарии и сельском хозяйстве как антибиотики (эритромицин, джозамицин, кларитромицин, тилозин), антгельминтики (авермектин), фунгициды (амфотерицин), инсектициды (ивермектин) и иммуносупрессоры (рапамицин) [1]. Есть сообщения о противоопухолевой активности некоторых макролидов [2].

На практике для улучшения физикохимических, фармакодинамических и фармакокинетических характеристик, спектра биологического действия и снижения токсичности макролидов часто прибегают к их химической модификации, например, эритромицин применяется в виде сукцинатного эфира, авермектин – в дигидрированной форме (ивермектин) и т.д.

Ранее авторами работ [2,3] были получены эффективные 5-О- и 4``-производные природного авермектина B_{1a}.

Другое перспективное направление в разработке субстанций на основе авермектинов является гидроксилирование олефиновой двойной связи в спироацетальном фрагменте B_{1a} с целью увеличения его гидрофильности и возможного снижения попадания в состав молока (авермектины попадают в молоко, что приводит к ограничению реализации молока до 28 суток после обработки животных).

Нами получена смесь 22- и 23-гидроксипроизводных авермектина B_{1a}, обладающих большей растворимостью: 0.1 мг/мл (авермектин B_{1a} практически не растворяется в воде).

Синтез проводился в органическом растворителе с добавлением дистиллированной воды в присутствии неорганического катализатора и перхлората натрия предварительно защитив 5- и 4``-гидроксигрупп силильными остатками.

В настоящее время проводятся биологические испытания гидроксиавермектина B_{1a}.*

Литература

[1] Macrolide antibiotics. Chemistry, biology and practice. 2nd edition /S. Omura (ed.). N.Y., Elsevier Science, 2002.

[2] Джафаров М.Х., Мирзаев М.Н., Заварзин И.В. Противопаразитарная активность фамектина и некоторых соединений различной химической природы. *Сельскохозяйственная биология. Серия биология животных*. **2011**, 108-112.

[3] Заварзин И.В., Джафаров М.Х., Мирзаев М.Н., Колобов А.В., Чернобурова Е.И., Бобова Т.А. 5-О-Сукциноилавермектин B_{1a}, способ его получения и антипаразитарное средство на его основе. Заявка на патент №20011118586 от 11.05.2011 г.

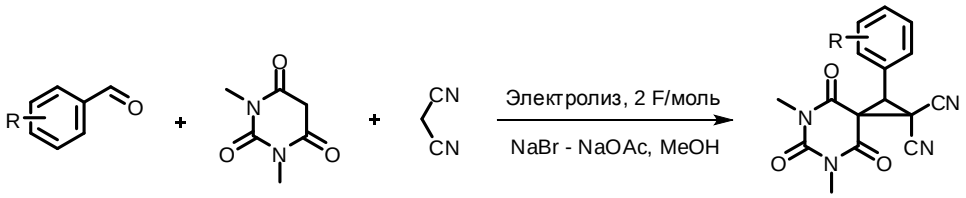
* По результатам работы готовится заявка на патент.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ, МАЛОНОНИТРИЛА И N,N´-ДИМЕТИЛБАРБИБУРОВОЙ КИСЛОТЫ В ЗАМЕЩЕННЫЕ СПИРОЦИКЛОПРОПИЛБАРБИТУРАТЫ

Е.О. Дорофеева, М.Н. Элинсон, А.Н. Верещагин, Г.И. Никишин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский проспект 47.
E-mail: e.o.dorofeeva@gmail.com

Совместный электролиз N,N´-диметилбарбитуровой кислоты, малононитрила и ароматических альдегидов в метаноле в бездиафрагменной ячейке в присутствии медиаторной системы NaBr - NaOAc приводит к образованию 4,6,8-триоксо-5,7-диазоспиро[2.5]октанов (спироциклопропилбарбитуратов) с выходом 60–70% (Схема 1).



Использование электрокаталитической стратегии в мультикомпонентном синтезе спироциклопропилбарбитуратов является перспективным, так как позволяет объединить one-pot методологию классической органической химии с экологическими преимуществами электрохимических процессов.

Электрокаталитическая трансформация протекает в мягких условиях и реализована с ароматическими альдегидами, имеющими как донорные, так и акцепторные заместители в фенильном кольце. Для проведения реакции используются доступные реактивы и электролизер без диафрагмы. Образующиеся соединения кристаллизуются непосредственно из реакционной смеси и не требуют дополнительной очистки. Для осуществления процесса используется универсальный, экологически чистый окислитель – электрический ток.

Таким образом, предложенная электрокаталитическая трансформация N,N'-диметилбарбитуровой кислоты, малононитрила и ароматических альдегидов представляет собой прямой и эффективный метод создания широкого спектра спироциклопропилбарбитуратов – аналогов известных соединений, обладающих успокаивающим, противосудорожным и противоэпилептическим свойствами, а также являющихся TNF и MMP ингибиторами.[1]

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки ведущих научных школ РФ, грант № 4659.2012.3).

Список литературы

[1]. C. J. Suckling In *Trends in Medicinal Chemistry* (Eds.: H. van der Goot, G. Domany, L. Pallos and H. Timmerman), Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 805.
J. Duan, B. Jiang, L. Chen, Z. Lu, J. Barbosa, W. J. Pitts *US Pat. Appl.*, 2003, 0229084.

АЛЮМИНАЦИКЛОПЕНТАНЫ В СИНТЕЗЕ 3-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФОЛАНОВ

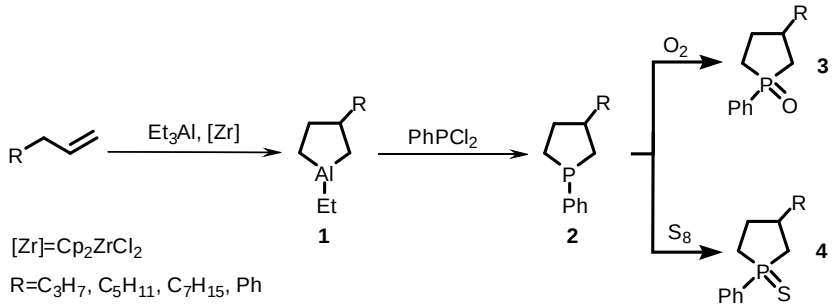
В.А. Дьяконов, А.А. Махаматханова, Д.Х. Умудумов, Т.В. Тюмкина, У.М. Джемилев

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия
e-mail: DyakonovVA@rambler.ru

Разработан эффективный однореакторный метод синтеза 3-алкилзамещенных фосфоланов путем последовательного каталитического циклоалюминирования α-олефинов с помощью $AlEt_3$ под действием катализатора Cp_2ZrCl_2 (5 мол.%) в условиях (толуол, ~ 20 ^oC, 12ч) с получением соответствующих алюминациклопентанов **1** [1-3], переметаллирование которых с помощью фенилдихлорфосфина (~ 20 ^oC, 30 мин) *in situ* приводит к 3-алкил-1-фенилфосфоланам **2** с высокими выходами.

Полученные фофоланы **2** взаимодействием с H_2O_2 в хлороформе или взаимодействием с элементной серой были превращены в фосфолан-1-оксиды **3** и фосфолан-1-сульфиды **4**, соответственно.

Структура соединений **2-3** надежно охарактеризована с помощью одномерных (^1H, ^{13}C, Dept 135) и двумерных (HSQC, HMBC и HH COSY) экспериментов ЯМР.



Обсуждается влияние соотношения реагентов, времени и температуры реакции на выход целевого продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №10-03-00046, 11-03-00103, 11-03-97001).

Литература

[1]. У.М. Джемилев, А.Г. Ибрагимов, А.П. Золотарев, Р.Р. Муслухов, Г.А. Толстиков. *Известия АН СССР, Серия химическая.* **1989**,194.
[2]. V.A. D'yakonov, *Dzhemilev Reactions in Organic and Organometallic Synthesis*; NOVA Sci. Publ.: New-York, **2010**, 96 p.
[3]. U.M. Dzhemilev. *Mendeleev Commun.*, **2008**, *18*, 1.

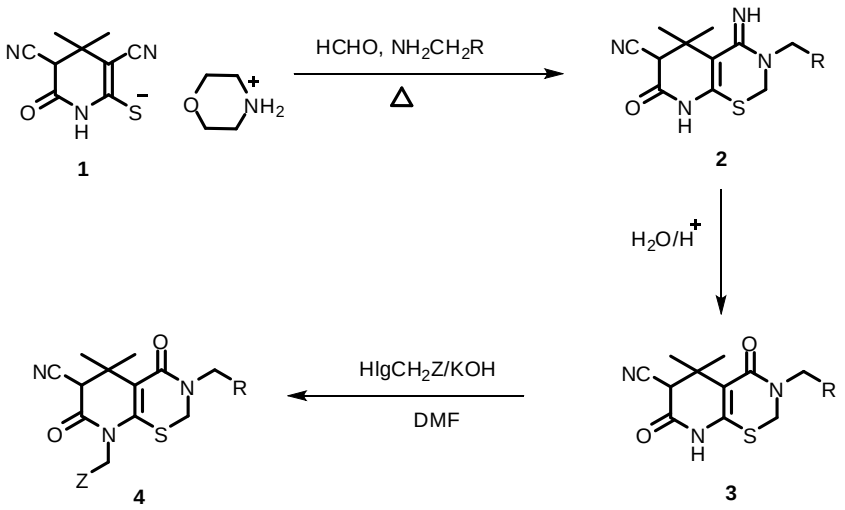
СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ – ПИРИДО-[3,2-*e*][1,3]ТИАЗИНА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ МАННИХА

В.Д. Дяченко, А.А. Никишин, А.Д. Дяченко

Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, Луганск, Украина, 91011, ул. Оборонная, 2
e-mail: chem@luguniv.edu.ua

Вовлечение в реакцию Манниха нитрилов 2-меркаптоникотиновой кислоты приводит к образованию различных конденсированных гетероциклических систем, при формировании которых цианогруппа не затрагивалась.

Впервые показано, что при аминометилировании полученной нами ранее соли **1** [1] в условиях реакции Манниха образуется ранее неизвестная гетероциклическая система пиридо[3,2-*e*][1,3]тиазина **2**.



R=Ph, 2-фурил; Z=H, Alk, Ar, Het, COOAlk, CONHY; Y=H, Alk, Ar, Het.

Кислотный гидролиз соединений **2** заканчивается образованием соответствующих 4-оксопроизводных **3,** при алкилировании которых синтезированы N-алкилпроизводные **4**.

Строение полученных соединений **2-4** подтверждено данными масс-, ИК-, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектрометрией.

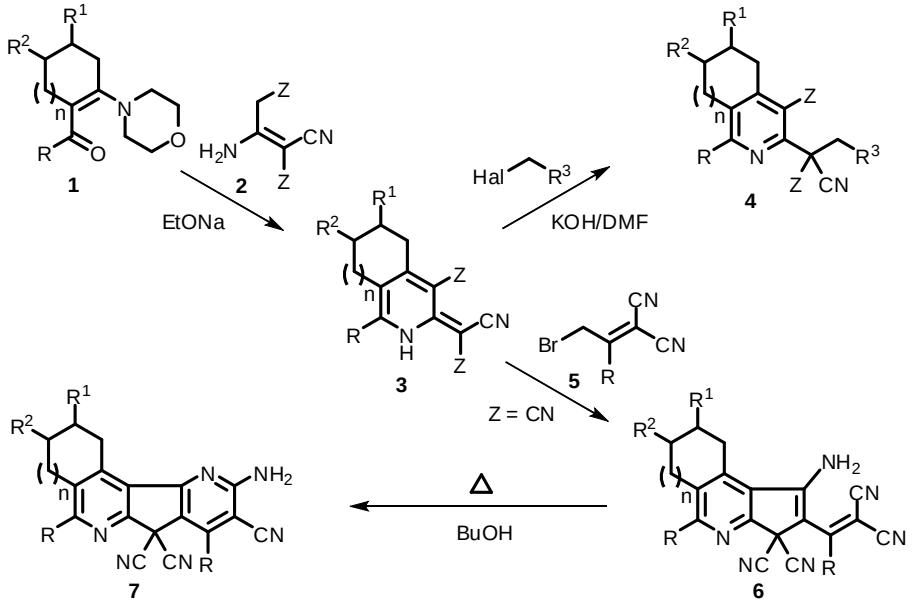
Литература

[1] В.Д. Дяченко, А.А. Никишин, В.П. Литвинов. Этилкротонаты в синтезе 4,4-дизамещенных 3,5-дициано-6-оксо-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолатов. *ХГС* **1997**, *7*, 996-997.

СИНТЕЗ И С-АЛКИЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБО[*c*]АННЕЛИРОВАННЫХ ПИРИДИН-2-ИЛИДЕНАЦЕТОНИТРИЛОВ

И. В. Дяченко[1], М. В. Вовк[2]
[1]*Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, Луганск, Украина*
[2]*Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина*
e-mail: ivladya87@e-mail.ua

Реакцией нуклеофильного винильного замещения (S_NVin) енаминокетонов **1** с СН-кислотами **2** синтезированы ранее неизвестные карбо[*c*]аннелированные функционализированные пиридин-2-илиденацетонитрилы **3**. Дальнейшее алкилирование их происходит по атому углерода с образованием соответствующих С-алкилпроизводных **4**. Использование в качестве алкилирующих средств соединений **5** заканчивается формированием структур **6**, которые при кратковременном кипячении в н-бутаноле притерпевают внутримолекулярную гетероциклизацию в новую гетероциклическую систему **7**.



R = Alk, Ar, Het; R^1 = H, Me, Et, Ph; R^3 = Alk, ArCO, HetCO, C≡CH, CH=CH_2, ArNHCO, HetNHCO, COOAlk, $CONH_2$; n = 0-3; Z = CN, COOMe, COOEt, $CONH_2$.

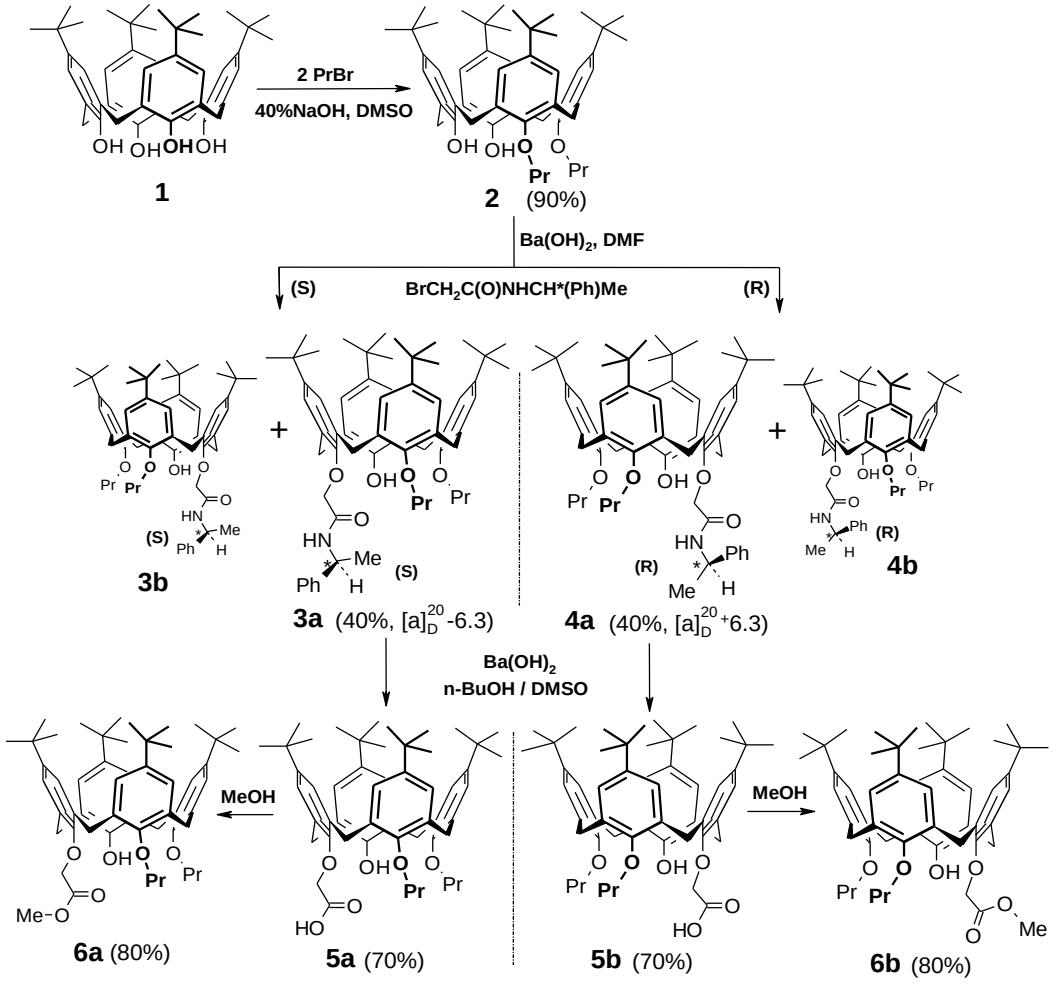
Строение синтезированых соединений подтверждено данными ИК-, хроматомасс-, ПМР- и ЯМР ^{13}С-спектрометрией. Соединения 2-(1-метил-4-циано-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин-3-ил)-2-(2-оксо-2-фенилэтил)малононитрил **4** и 10-амино-8-фенил-5-(2-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидро-7*H*-пиридо-[2',3':3,4]циклопента[1,2-*c*]изохинолин-7,7,9-трикарбонитрил **7** изучены методом РСА.

ПРОСТОЙ СИНТЕЗ ВНУТРЕННЕ ХИРАЛЬНЫХ ТЕТРА-*ТРЕТ*-БУТИЛКАЛИКС[4]АРЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А.А.Есипенко[1], А.О.Карпусь[2], В.И.Бойко[1], Л.П.Андронов[2], З.В.Войтенко[2], В.И.Кальченко[1]

[1]*Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина;*
e-mail: esipenko@ioch.kiev.ua
[2]*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина*

В работе предлагается простой, препаративный метод синтеза внутренне хиральных тетра-*n-трет*-бутилкаликс[4]аренкарбоновых кислот **5a,b**. Особенность метода в том, что промежуточные амиды **3a** и **4a** из смеси диастереомеров выделяются с помощью обычной кристаллизации из ацетонитрила. Структура и абсолютная конфигурация продуктов доказана методами ЯМР спектроскопии и РСА. Все соединения находятся в конформации *конус*.



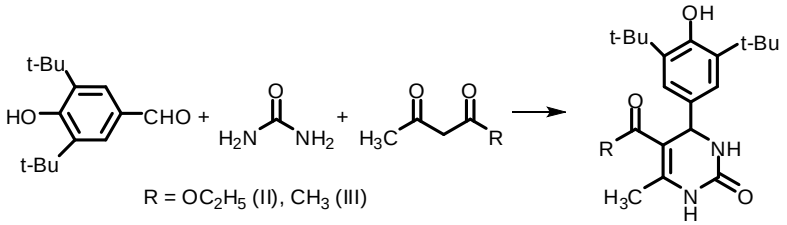
Полученные оптически чистые кислоты **5a,b** и эфиры **6a,b** являются удобными реагентами для синтеза разнообразных внутренне хиральных производных тетра-*n-трет*-бутилкаликс[4]арена. Они также перспективны как хиральные стационарные фазы, катализаторы ассиметричного синтеза, энантиоселективные сорбенты и сенсоры.

СИНТЕЗ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИГИДРОПИРИМИДИНОНОВ – СОЕДИНЕНИЙ БИДЖИНЕЛЛИ

Р.И. Ефтеньева, А.С. Лявинец

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, Черновцы, Украина
e-mail: nusya_sr@mail.ru

Трехкомпонентной циклоконденсацией (реакция Биджинелли) 3,5-ди(*трет*-бутил)-4-гидроксибензальдегида (I), мочевины и ацетоуксусного эфира (ацетилацетона) синтезированы 5-замещенные 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-оны, содержащие в 4 положении гетероцикла арильный заместитель с пространственно экранированной гидроксильной группой.



При проведении конденсации в присутствии таких CH_2-компонентов как амид ацетоуксусного эфира (IV), *п*-хлоранилид ацетоуксусного эфира (V), анилид ацетоуксусного эфира (VI) были синтезированы 3,4-дигидропиримидинкарбоксамиды с соответствующими заместителями в 5 положении дигидропиримидинового цикла.

Исследование антиоксидантной активности полученных соединений проводилось на модельной системе жидкофазного инициированного окисления кумола при T = 343 K в интервале концентраций антиоксидантов $(2,5\text{-}10)\cdot10^{-4}$ моль/л.

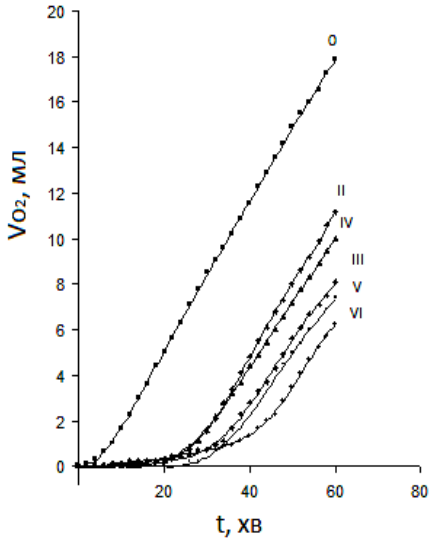


Рис.1. Кинетические кривые инициированного окисления кумола в присутствии синтезированных соединений [АІБН] = $1\cdot10^{-2}$ моль/л, [InH]= $2,5\cdot10^{-4}$ моль/л. Кривая 0 – без ингибитора.

Эффективность антиокислительного действия веществ оценивалась по степени снижения скорости поглощения кислорода при инициированном окислении модельного субстрата. По величине периода индукции рассчитали стехиометрический коэффициент ингибирования *f*. Для синтезированных соединений значение *f* в пределах 2.

Установлено, что все изученные нами вещества обладают выраженным антиокислительным действием в пределах концентраций $(2,5\text{-}10)\cdot10^{-4}$ моль/л.

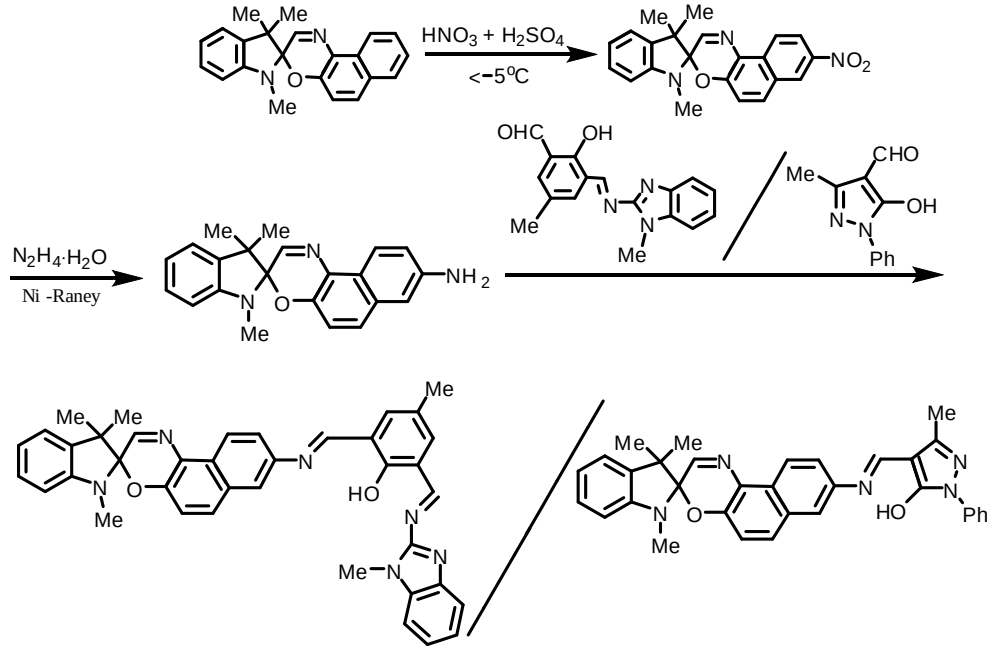
НОВЫЙ КЛАСС ФОТОАКТИВНЫХ ГИБРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ И ФОТОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Н.Л. Зайченко[1], Л.С. Кольцова[1], А.И. Шиенок[1], О.Ю. Оськина[1], В.Н. Вознесенский[1], С.И. Левченков[2], Л.Д. Попов[2]

[1]ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия, 119991, ул. Косыгина, 4
e-mail: zaina@polymer.chph.ras.ru
[2]ФГОУ ВПО «Южный федеральный университет»,
Ростов-на-Дону, Россия

Ранее нами были разработаны методы синтеза гибридных соединений, молекулы которых включают в себя два функционально различающихся светочувствительных фрагмента, в которых могут протекать разные по природе фотопроцессы с разными оптическими откликами в виде поглощения. В некоторых из них обнаружена зависимость выхода фотопродуктов от длины волны возбуждающего света. Такие соединения представляют интерес для создания молекулярных переключателей и логических устройств на их основе. Однако больший практический интерес в качестве регистрируемого параметра представляет люминесценция из-за легкости регистрации и большей чувствительности метода. В настоящей работе разработан метод синтеза новых гибридных соединений, характеризующихся множественным люминесцентным откликом при возбуждении светом одной и той же длины волны или двух разных длин волн.

Метод синтеза этих соединений – последовательность реакций нитрования и восстановления 1,3-дигидро-1,3,3-триметилспиро[2*H*-индол-2,3'-[3*H*]-нафто[2,1-*b*][1,4]оксазина] и дальнейшая конденсация с 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-4-карбоксальдегидом и 2-гидрокси-5-метил-3-(1-метил-2-бензимидазолилиминометил)-бензальдегидом:



Ожидается, что и в этих гибридных соединениях возможно селективное возбуждение люминесценции разных фрагментов светом разной длины волны.

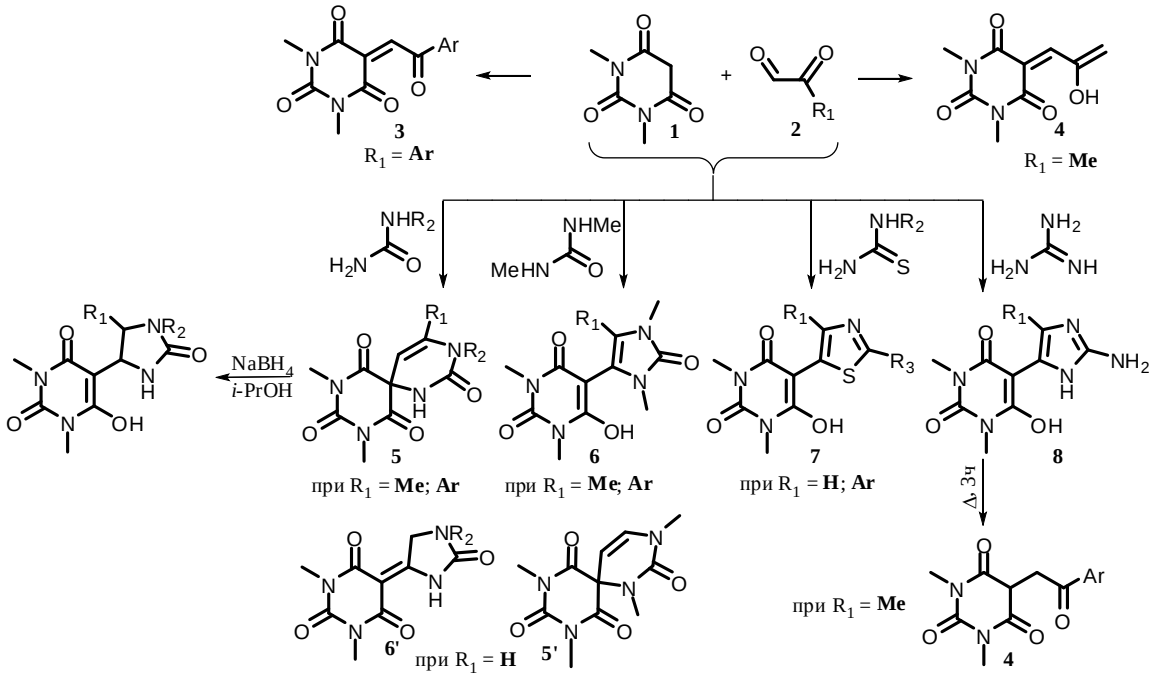
Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа № 8)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДИМЕТИЛБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ С ГЛИОКСАЛЯМИ И 1,3-БИНУКЛЕОФИЛАМИ

Замигайло Л.Л.,[1]Липсон В.В.[1,2], Колос Н.Н.[3], Чечина Н.В.[3]
[1]*ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАНУ, Харьков, Украина*
[2]*ГУ «Институт проблем эндокринной патологии имени В.Я. Данилевского НАМНУ», Харьков*
[3]*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина*
e-mail: lalilali@mail.ru

Исследование взаимодействий 1,3-диметилбарбитуровой кислоты **1** (ДМБК), гидратов глиоксалей **2** и типичных 1,3-*N*- и *S*-содержащих бинуклеофильных реагентов привело нас к получению как ожидаемых спиропиримидинонов, имидазолонов, тиазолов, так и к некоторым непредвиденным результатам в случае использования пировиноградного или оксальдегида как бикарбонильных компонентов.

Одним из этапов стало проведение конденсации Кневенагеля с участием кислоты **1** и арилглиоксалей или пировиноградного альдегида. Фенацилиденпроизводные **3** были описаны ранее [1]; механизм реакции предполагает нуклеофильную атаку альдегидной группы арилглиоксаля CH^--группой кислоты, дегидратацию и формирование двойной связи. В случае 2-оксопропаналя было выделено гидроксиаллилиденпроизводное **4**.



Спираны, имидазолоны, тиазолы, метилтио-, аминоимидазолы были синтезированы постадийно, через полупродукты **3** и **4**, и с помощью “one-pot” реакций при участии **1**, глиоксалей **2** и 1,3-бинуклеофилов. Неожиданным оказалось образование продуктов **5’** и **6’** в случае оксальдегида; имидазолидиноны **9** были выделены при восстановлении спиросоединений **5**. Все полученные нами данные дают возможность очертить возможные механизмы реакций.

Литература

[1] L.L. Gozalishvili, N.N. Kolos et al. A rapid and facile synthesis of new spiropyrimidines from 5-(2-arylethylidene-2-oxo)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6-triones. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 8759-8765.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ЭПИХЛОРГИДРИНА С ТИОКИСЛОТАМИ

С.Б. Зейналов, С.К. Шарифова, Ф.А. Абдуллаева, С.М. Багирзаде

Институт Химических Проблем им. академика М.Ф. Нагиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан
e-mail:chem.@science.az

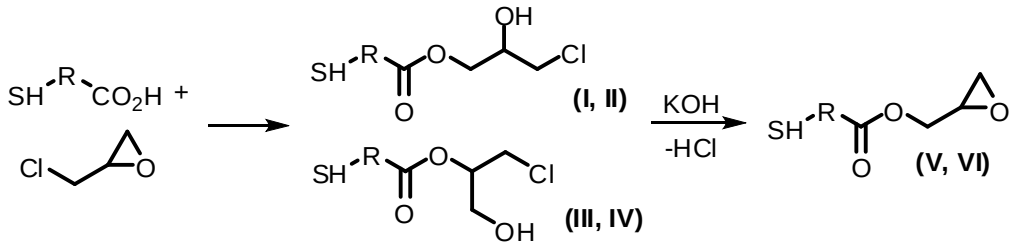
Исследована реакция эпихлоргидрина (ЭХГ) с тиосалициловой и тиогликолевой кислотами в растворе толуола в присутствии основного катализатора триэтиламина в количестве 0.05 молей на 1 моль кислоты.

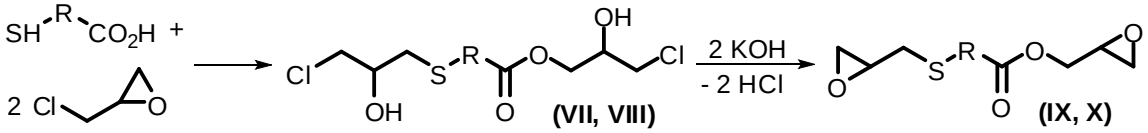
При мольном соотношении ЭХГ к тиогликолевой и тиосалициловой кислотам 1:1 реакция протекает по карбоксильной группе с образованием 83% 1,2-хлоргидриновых эфиров (**I, II**) и 17% 1,3-хлоргидриновых эфиров (**III, IV**).

Дихлоргидриновые эфиры (**VII, VIII**) получали при мольном соотношении компонентов 2:1 и продолжительности реакции 3 ч.

Эпоксидированием моно- и дихлоргидриновых эфиров кислот КОН [1] синтезированы моно- и диэпоксиэфиры кислот (**V, VI, IX, X**).

Реакции протекают по схемам:





R = $-CH_2-$, *o*-C_6H_4-

Литература

[1] С.Б. Зейналов, Р.Н. Будагова, С.К. Шарифова. Синтез эпоксиэфиров нафтенового ряда. *Процессы нефтехимии и нефтепереработки.* **2007**, *30*, 23-26

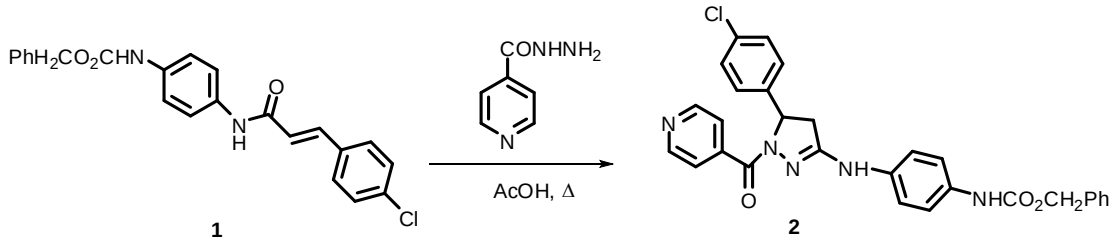
СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТАРИЛКАРБАМАТОВ

В.А. Ионова, А.В. Великородов, С.И. Темирбулатова, Е.А. Мелентьева

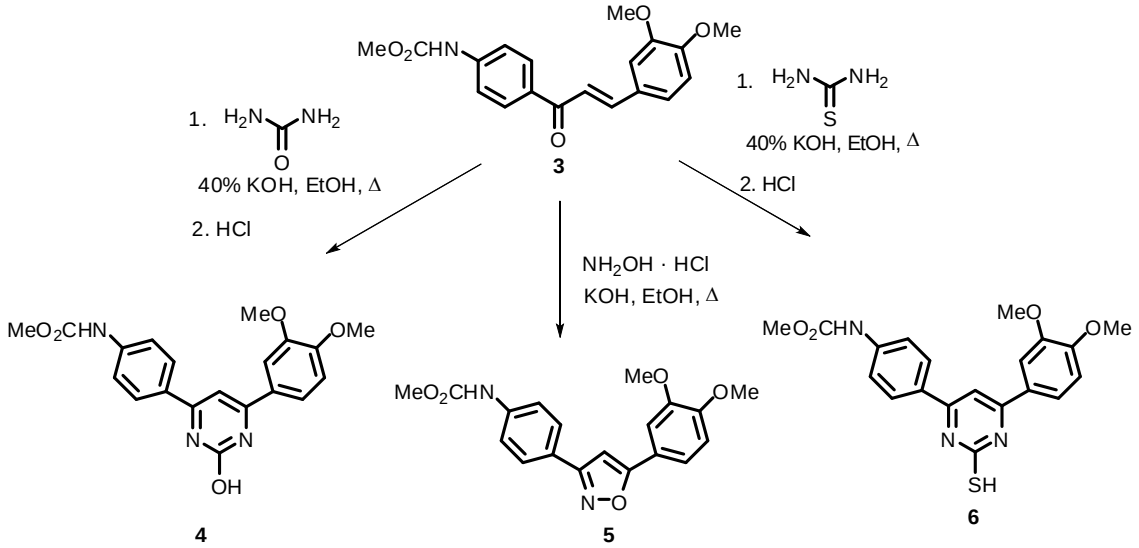
Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия
e-mail: org@aspu.ru

В развитие исследований по синтезу азагетероциклов на основе халконов с карбаматной функцией нами получены соединения (**1,3**). Халкон (**1**) с выходом 62% получен конденсацией бензил-N-(4-ацетамидофенил)карбамата с 4-хлорбензальдегидом в этаноле в присутствии 2% водного раствора KOH. Метил N-{4-[3-(3,4-диметоксифенил)-2-пропеноил]фенил}карбамат (**3**) с выходом 59% получен конденсацией метил N-(4-ацетилфенил)карбамата с вератровым альдегидом в ДМФА в присутствии 40% водного раствора KOH.

Кипячение соединения (**1**) с гидразидом изоникотиновой кислоты в уксусной кислоте приводит к получению производного 4,5-дигидро-1*H*-пиразола (**2**) с выходом 42%.



Конденсация соединения (**3**) с карбамидом и тиокарбамидом в присутствии 40% KOH в этаноле приводит к образованию производных 2-гидрокси- и 2-тиопроизводных пиримидина (**4,6**) с выходами 68 и 75% соответственно. Кипячение халкона (**3**) с гидрохлоридом гидроксиламина в этаноле в присутствии 40 %-ного водного растворaKOH в течение 10 ч сопровождается образованием 3,5-дизамещенного изоксазола (**5**) с выходом 58%.



Структура всех новых соединений подтверждена методами ИК, ЯМР ^{1}H спектроскопии и масс-спектрометрии.

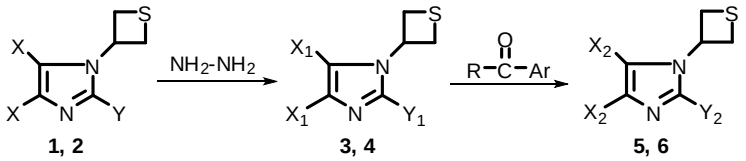
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 2-БРОМИМИДАЗОЛА, СОДЕРЖАЩИХ ТИЕТАНОВЫЙ ЦИКЛ

Г.Ф. Исхакова, И.М. Шарипов, А.Р. Валеева, А.Г. Пестрикова, Ф.А. Халиуллин

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации, Уфа, Россия, e-mail: khaliullin_ufa@yahoo.com

Благодаря широкому спектру биологического действия производных имидазола интерес к ним возрастает, что подтверждается большим количеством публикаций в мировой литературе [1]. Особое место среди производных имидазола занимают галогенимидазолы, характеризующиеся высокой реакционной способностью, а также возможностью селективного замещения атомов галогена в различных положениях имидазольного цикла. Поэтому нами синтезированы и изучены оригинальные ряды производных 2-бромимидазола, содержащих тиетановый цикл. Одним из таких рядов являются илиденгидразидоимидазолы, содержащих тиетановый цикл, которые могут быть потенциальными биологически активными веществами [2].

При взаимодействии диметилового эфира 2-бром-1-(тиетанил-3)-имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (1) и метилового эфира 2-[4,5-дибром-1-(тиетанил-3)имидазолил-2-тио]уксусной кислоты (2) с избытком гидразингидрата в среде низших спиртов синтезированы дигидразид **3** и гидразид **4**. Проведение реакций с использованием большего избытка гидразингидрата и увеличение продолжительности реакций не приводят к замещению атомов брома ни в одном из положений имидазольного цикла, что подтверждается данными ЯМР ^{1}H спектроскопии. В ЯМР ^{1}H спектрах соединений **3 и 4** наблюдаются сигналы протонов CONH и NH_2 групп остатка гидразидов, также содержатся характерные сигналы протонов тиетанового цикла.



1 (X= $COOCH_3$; Y= Br); **2** (X= Br; Y= SCH_2COOCH_3)
3 (X_1= $CONHNH_2$; Y_1= Br); **4** (X_1= Br; Y_1= $SCH_2CONHNH_2$)
5 (X_2=CONHN=CR(Ar); Y_2=Br); **6** (X_2=Br; Y_2=SCH_2CONHN=CR(Ar))

Реакцией гидразидов **3** и **4** с различными альдегидами и кетонами получены ряды диилиден- (**5**) и илиденгидразидов (**6**). Подобраны оптимальные условия их синтеза, изучены физико-химические свойства, а строение доказано ИК- и ЯМР ^{1}H-спектрами. Синтезированные соединения переданы на биологические испытания.

Литература

1. M.Negver. Organic chemical drugs and their synonyms. Berlin: Academie-Verlag. **1994**, *Vol. 1-3*.
2. Е.Э.Клен, Г.Ф. Исхакова, Ф.А. Халиуллин, И.Л. Никитина, А.К. Булгаков, Е.К. Алехин. Синтез и биологическая активность тиетансодержащих 5-илиденгидразино-3-бром-1,2,4-триазолов. *Башкирский хим. журн.* **2008**, *15*, 110-114.

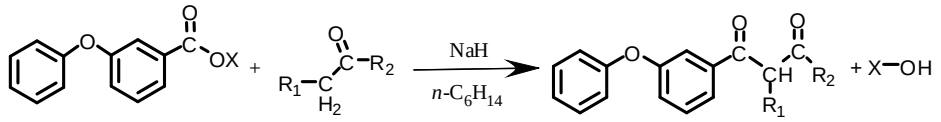
СИНТЕЗ НОВЫХ 3-ФЕНОКСИФЕНИЛСОДЕЖАЩИХ 1,3-ДИКЕТОНОВ

Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, Г.В. Калмыкова, Е.А. Шинкаренко

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
e-mail: shinkarenko.ek@gmail.com

В настоящее время широко известно о различных видах фармакологической активности функциональных производных дифенилоксида. Большой интерес в ряду производных дифенилоксида представляют β-дикетоны. Эти соединения обладают значительной стабильностью, проявляют различные виды биологической активности, а также могут служить исходными для синтеза различных карбо- и *N,O,S*-гетероциклических соединений, обладающих медико-биологическими свойствами.

Для получения 3-феноксифенилсодержащих β-дикетонов нами была осуществлена конденсация сложного эфира 3-феноксибензойной кислоты с кетонами [1], в результате чего образуется 1-(3-феноксифенил)-бутан-1,3-дион (**I**) и его производные по схеме:

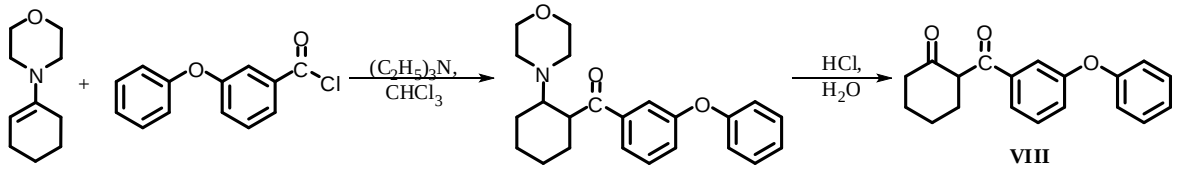


I-VII

X = - CH_3, - CH_2 - CH_3; R_1 = - H, - CH_3 R_2 = - CH_3, - C_2H_5, - $C_6H_5OCH_3$, - C_6H_5

Конденсацию проводили в присутствии гидрида натрия в циклогексане, при температуре 80 °С в течение 2.5-3 ч. После выделения выходы 1-(3-феноксифенил)-бутан-1,3-диона (**I**) и его производных (**II-VII**) составили 50-74 %.

В результате взаимодействия хлорангидрида 3-феноксибензойной кислоты с основаниями Шиффа образуются β-дикетоны следующего строения:



VIII

Реакцию проводили при температуре 35 °С в течение 5 ч, мольное соотношение хлорангидрида 3-феноксибензойной кислоты и 4-(циклогексен-1-ил)морфолина составило 1 : 1. Выход составил 70 %.

Строение всех полученных соединений подтверждено ИК- и ЯМР ^{1}H-спектроскопией.

В связи с возможной высокой фармакологической активностью полученных β-дикетонов, в программе «PASS» был проведен вычислительный прогноз возможного наличия фармакологической активности. У синтезированных соединений с вероятностью больше 0.7 (Pa>0.7) прогнозируются следующие виды биологической активности: фибринолитическая, антисеборейная, цитопротекторная. Прогнозируется также высокая противовирусная и фунгицидная активности.

Литература

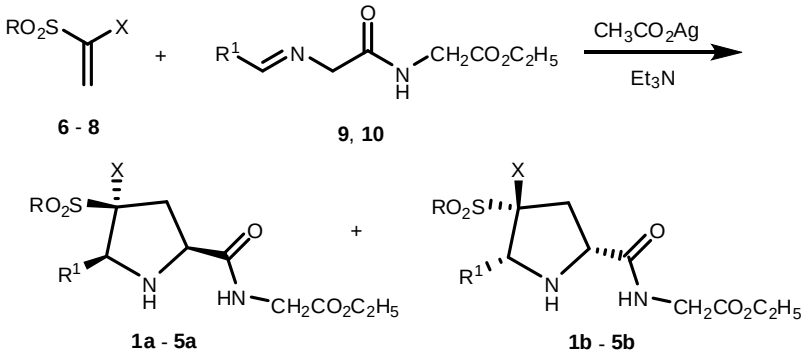
[1] Заявка на изобретение № 2012104267. 3-Феноксифенилсодержащие 1,3-дикетоны в качестве исходных соединений для получения их хелатных комплексов с ионами меди (II) и способ получения 3-феноксифенилсодержащих 1,3-дикетонов. Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, Г.В.Калмыкова и др. Приоритет от 7.02.2012.

СИНТЕЗ ДИПЕПТИДОВ С ОСТАТКОМ СУЛЬФОНИЛЗАМЕЩЁННОГО ПРОЛИНА НА ОСНОВЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИЛ-ГЛИЦИНА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ СОРТАЗЫ А ЗОЛОТИСТОГО СТАФИЛОКОККА

В.А. Калязин, Т.Н. Голованова, В.А. Васин

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
e-mail: orgchem@mrsu.ru

В литературе [1] недавно сообщалось о синтезе некоторых сульфонилзамещённых производных пролина и проявляемой ими ингибирующей активности в отношении сортазы А золотистого стафилококка. В поисках новых перспективных соединений этого ряда мы обратились к синтезу дипептидов **1** – **5**, полагая, что сродство ингибитора к сортазе А должно возрастать, если в нём помимо пролинового фрагмента будет присутствовать дополнительный остаток какой-либо из природных аминокислот. Основанием для такого предположения служили сообщения об эффективном связывании активного центра сортазы А со специфическими тетрапептидами, построенными из природных α–аминокислот.



R = CH_3 (**1** - **4**, 6, **7**), C_6H_5 (**5**, **8**); R^1 = C_6H_5 (**1**, **2**, **5**, **9**), *p*-ClC_6H_4 (**3**, **4**, **10**);
X = H (**1**, **3**, **5**, **6**, **8**), Br (**2**, **4**, **7**)

В нашем синтезе мы исходили из винилсульфонов **6** – **8**, которые в присутствии ацетата серебра и триэтиламина вводились во взаимодействие с азометинами **9** и **10**, полученными из бензальдегида- и *п*-хлорбензальдегида в реакции с этиловым эфиром глицил-глицина. Взаимодействие осуществляли в толуоле без доступа света в атмосфере сухого аргона при 20 °С в течение 48 – 72 ч. В этих условиях из азометина генерируется металлдиполь с *син,син*-конфигурацией, который с высокой регио- и стереоселективностью присоединяется к диполярофилу. Дипептиды **1** – **5**, образующиеся в виде двухкомпонентной смеси энантиомеров ***a*** и ***b***, выделены в кристаллическом состоянии. Их строение устанавливали методами ИК, ЯМР ^{1}Н и ЯМР ^{13}С спектроскопии с учётом характеристик модельных соединений. В дальнейшем мы планируем провести испытание ингибирующей активности соединений **1** – **5** по отношению к сортазе А в лабораторных условиях.

Литература

[1] K.V. Kudryavtsev, M.L. Bentley, D.G. McCafferty. Probing of the *cis*-5-phenyl proline scaffold as a platform for the synthesis of mechanism-based inhibitors of the *Staphylococcus aureus* sortase SrtA isoform. *BMC*, **2009**, *17*, 2886–2893.

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИДИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3-ФЕНОКСИФЕНИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

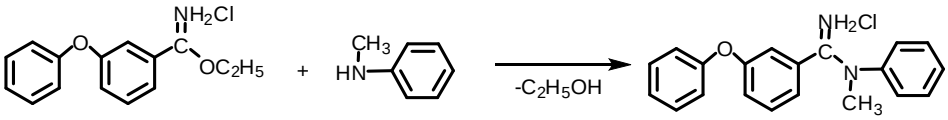
Ю.В. Попов, Т.К. Корчагина, Е.А. Каратаева

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
e-mail: korolevavstu@yandex.ru

Большой интерес в ряду производных дифенилоксида представляют *N*-замещённые ароматические амидины. Эти соединения проявляют различные виды биологической активности, а также могут служить исходными реагентами для синтеза целого ряда фармакологически активных производных.

В качестве исходного реагента для получения *N*-метил-*N*-фенил-3-феноксифениламидина использовался гидрохлорид этилимидата 3-феноксибензойной кислоты, полученный из 3-феноксибензонитрила по реакции Пиннера [1]:

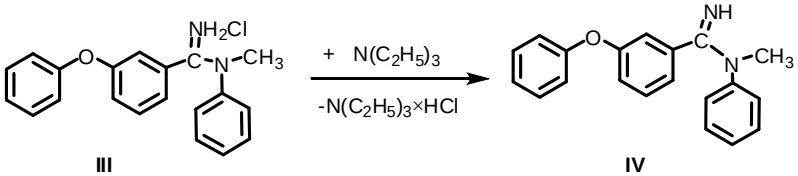
Синтез *N*-метил-*N*-фенил-3-феноксифениламидина осуществляли двухстадийным методом через его гидрохлорид (**III**), который был получен при взаимодействии гидрохлорида этилимидата 3-феноксибензойной кислоты (**I**) с *N*-метиланилином (**II**) по реакции:



I **II** **III**

Реакция протекает при температуре 101 °С в среде абсолютного диоксана в течение 4-х часов при мольном соотношении гидрохлорид этилимидата: *N*-метиланилин, равном 1:1.2.

Свободный *N*-метил-*N*-фенил-3-феноксифениламидин (**IV**) получен при взаимодействии гидрохлорида (**III**) с сильным основанием – триэтиламином по реакции:



III **IV**

Реакцию проводили при комнатной температуре в среде абсолютного диоксана в течение 2-х часов при мольном соотношении гидрохлорид амидина: триэтиламин, равном 1:1. Выход *N*-метил-*N*-фенил-3-феноксифениламидина составил 60%.

N-Фенил-3-феноксифениламидин получен аналогичным способом при использовании в реакции (1) анилина. Однако выход *N*-фенил-3-феноксифениламидина не превысил 55%.

Такое понижение выхода, вероятно, можно связать с различной основностью применяемых аминов, так при pKa *N*-метиланилина равном 4.85, выход *N*-метил-*N*-фенил-3-феноксифениламидина составил 60%, при pKa анилина равном 4.58, *N*-фенил-3-феноксифениламидин получен с выходом 55%.

Литература

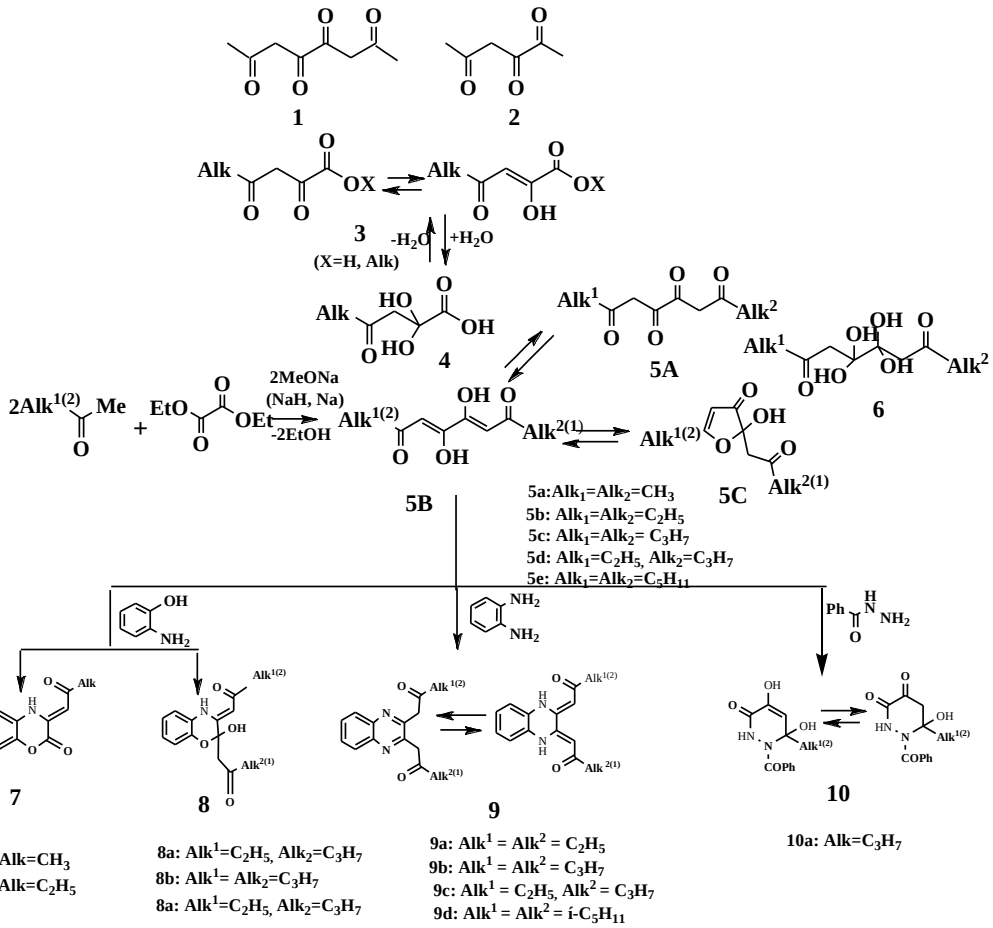
[1] Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Смирнова М.В. *Изв. ВолгГТУ. Сер. Хим. и технол. элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. **2007**, *Вып. 4*, 52.

ОТ ОКСО-ФОРМ 1,2,4-ТРИКАРБОНИЛЬНЫХ И 1,3,4,6-ТЕТРАКАРБОНИЛЬНЫХ СИСТЕМ ЧЕРЕЗ ОКСОЕНОЛЫ И 1,3-ОКСАДИЕНЫ К *О*-АЦЕТАЛЯМ И ОКСОФУРАНАМ: ДЛИННЫЙ ПУТЬ К ИСТИНЕ

О.Г. Карманова, В.О. Козьминых, П.П. Муковоз, Е.Н. Козьминых

Пермский государственный педагогический университет, г.Пермь, Россия, 614990
e-mail: o_karmanova@mail.ru

Обоснована взаимосвязь между 1,3,4,6-тетракарбонильными системами (**1**) и их структурными предшественниками - производными 1,2,3-трикарбонильных соединений (**2**). Проведено структурно-функциональное сравнение алканоилпировиноградных кислот (**3**) и их гидратных производных (**4**) с 1,6-диалкил-3,4-дигидрокси-2,4-гексадиен-1,6-дионами (**5,** формы **A-C**), полученными конденсацией Клайзена алкилметилкетонов с диэтилоксалатом в присутствии оснований. В отличие от устойчивых 2-*О*-ацеталей (**4**) подобные им 3,4-*бис*-*О*-ацетали (**6**), рассматриваемые как альтернатива оксофуранам (**5C**), выделить не удалось. Основная функция тетракетонов (**5**) – нуклеофильные реакции: с 2-аминофенолом, 1,2-диаминобензолом и бензоилгидразином, в результате которых выделены оксопроизводные бензоксазинов (**7**, **8**), хиноксалинов (**9**) и пиридазинов (**10**).



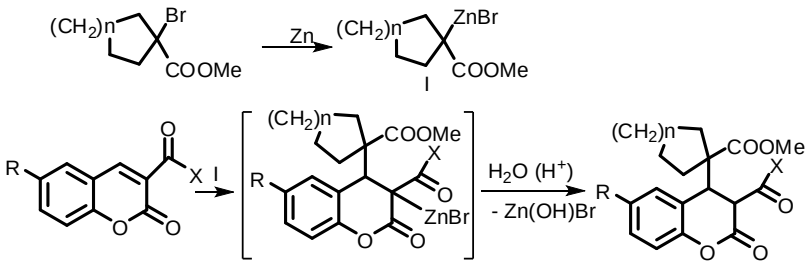
Работа выполнена в рамках диссертационного исследования аспиранта ПГПУ Кармановой О.Г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ-1-БРОМЦИКЛОАЛКАНКАРБОКСИЛАТОВ С ЦИНКОМ И ПРОИЗВОДНЫМИ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ОКСОХРОМЕН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Н.Ф. Кириллов, Е.А. Никифорова, М. Дмитрюк

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия, e-mail: kirillov@psu.ru

Ранее было установлено, что реактивы Реформатского, полученные из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот, присоединяются к двойной углерод – углеродной связи ариламидов 2-оксохромен-3-карбоновых кислот [1,2]. В продолжение этих исследований нами было изучено взаимодействие этих реактивов Реформатского с эфирами и третичными амидами 2-оксохромен- и 6-бром-2-оксохромен-3-карбоновых кислот. В результате реакции были выделены соответствующие производные (эфиры и амиды) 4-(1-метоксикарбонилциклоалкил)- или 6-бром-4-(1-метоксикарбонилциклоалкил)-2-оксохроман-3-карбоновых кислот.



n = 1,2. R = H, Br. X = OMe, OEt, пиперидин-1-ил, морфолин-4-ил.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ^{1}H спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 3.3925.2011).

Литература

[1] В.В. Щепин, Н.Ф. Кириллов, М.И. Вахрин, О.Б. Баянова, С.Н. Шуров, П.С. Силайчев. Взаимодействие реактива Реформатского, образованного из метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты и цинка, с N-ариламидами 2-оксохромен- и 6-бром-2-оксохромен-3-карбоновых кислот. *ЖОХ.* **2006,** 76, 1194-1197.

[2] В.В. Щепин, Н.Ф. Кириллов, М.И. Вахрин, О.Б. Баянова, С.Н. Шуров Взаимодействие реактива Реформатского, полученного из метилового эфира 1-бромциклопентанкарбоновой кислоты и цинка, с N-ариламидами 2-оксохромен- и 6-бром-2-оксохромен-3-карбоновых кислот. *ЖОрХ.* **2007**, 43, 1545-1547.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИСАХАРИДОВ ЦВЕТКОВ ПИЖМЫ ОБЫКНОВЕННОЙ

Е.Е. Кириченко, И.А. Сычев, Г.Ю. Чекулаева

РязГМУ им. акад. И.П.Павлова, Рязань, Россия
avikon3412@yandex.ru

Пижма обыкновенная (Tanacetum vulgare L.) используется в медицине как желчегонное и противоглистное средство. Химический состав цветков пижмы представлен такими группами биологически активных веществ как флавоноиды, эфирные масла, гидроксикоричные кислоты, дубильные вещества, полисахариды.

Для выделения полисахаридного комплекса брали воздушно-сухие цветки пижмы, отвечающие требованиям Государственной фармакопеи, 40%-ным этанолом отделяли полифенольные соединения. Затем экстракцией аммония оксалатом на кипящей водяной бане в течение 1,5 часов извлекали полисахаридный комплекс, который очищали 96%-м этанолом, ацетоном и эфиром.

Солюбилизирующую способность полисахаридного комплекса определяли по растворимости гидрофобного красителя судана (III), способный растворяться во внутренней углеводородной части мицелл. Концентрацию красителя в исследуемых растворах определяли по градуировочному графику, для построения которого готовили бензольные растворы судана (III) в пределах 0,02 – 0,18 мг/мл.

Полисахаридный комплекс цветков пижмы обыкновенной представляет собой аморфное вещество светло-серого цвета, выход которого составил 6,5%. Было установлено, что зависимость растворимости солюбилизата от концентрации солюбилизатора (полисахаридного комплекса цветков пижмы обыкновенной) в области концентраций, близких к образованию сферических мицелл, линейна, а при концентрациях 6-8 мг/мл имеет перегиб, что связано с усилением поверхностной активности и переходом мицелл в другую форму с большим внутримицеллярным объемом. Для исследуемого полисахарида определена солюбилизирующая способность (S_m) как отношение концентрации полисахарида к концентрации солюбилизата в растворе. Значения S_m приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость красителя в растворах полисахаридного комплекса цветков пижмы обыкновенной

№ п/п	Концентрация раствора полисахаридного комплекса, C (мг/мл)	Оптическая плотность	Концентрация солюбилизата в растворе, или растворимость судана III, S (мг/мл)	Удельная солюбилизирующая способность, S_m $S_m = S/C \cdot 10^{-3}$
1.	10	0,825	0,243	24,3
2.	8	0,720	0,216	27,0
3.	6	0,660	0,194	32,3
4.	4	0,478	0,146	36,5
5.	2	0,350	0,108	54,0
6.	1	0,270	0,084	84,0

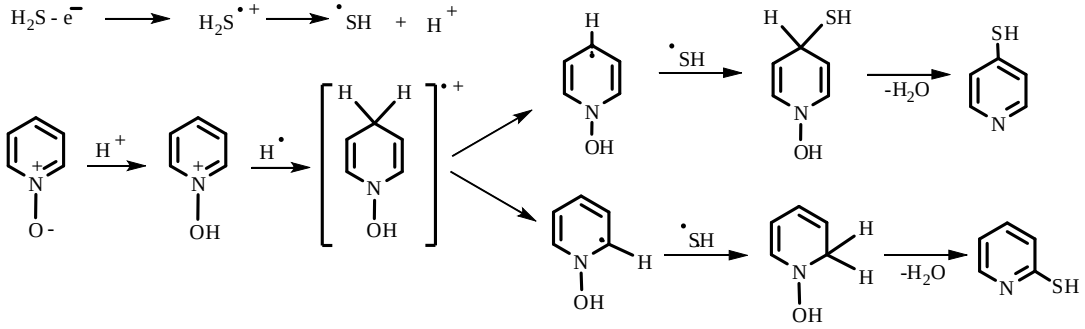
Полученные результаты дают основания для дальнейшего углубленного изучения возможности применения полисахаридного комплекса пижмы обыкновенной в качестве солюбилизатора в технологии лекарственных препаратов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N-ОКИСИ ПИРИДИНА С КАТИОН-РАДИКАЛОМ СЕРОВОДОРОДА

Ю.Ю. Колдаева, Е.В. Шинкарь, Н.Н. Летичевская, Н.Т. Берберова
Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
berberova@astu.org

Ранее нами установлено, что при взаимодействии пиридина (Py) с активированным на аноде H_2S идет SH-функционализация гетерокольца. При электрохимическом окислении H_2S (1.60 В) образуется катион-радикал и далее продукты его фрагментации – протон и тиильный радикал. Протонирование пиридина приводит к катиону PyH^+ (-0.58 В), который вступает в реакцию радикального присоединения с $HS^{\bullet}$. В данной реакции участвует также генерированный из H^+ на катоде атомарный водород. В результате электролиза смеси (Py + H_2S) при потенциале окисления реагента получены 2-меркапто-1,2-дигидропиридин (1.14 В) и 4-меркапто-1,4-дигидропиридин (0.80 В) в соотношении 1.8:1.

Для подтверждения радикального механизма взаимодействия катион-радикала сероводорода с пиридиновым кольцом была рассмотрена реакция с *N*-окисью пиридина (PyO) (1.86 В, λ_1=216 нм, λ_2=276 нм). В присутствии PyO потенциал окисления H_2S (1.40 В) смещается в катодную область. Активация H_2S на аноде до катион-радикала приводит к образованию катиона $PyOH^+$ (-0.56 В). В ходе электролиза смеси (H_2S + PyO) при потенциале окисления реагента протекают следующие превращения:



В результате электросинтеза получены 2-меркаптопиридин-1(2*H*)-ол (0.67 В) и 4-меркаптопиридин-1(4*H*)-ол (1.03 В) в соотношении 1:1.6. Увеличение времени реакции приводит к образованию 2- и 4-меркаптопиридинов, окисление которых при потенциале электролиза способствует в дальнейшем получению соответствующих *N*-гетероциклических дисульфидов. Таким образом, взаимодействие катион-радикала сероводорода как с пиридином, так и с *N*-окисью пиридина приводит только к радикальному SH-замещению в кольце и отсутствию продуктов рециклизации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00513), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК № 16.740.11.0441).

СИНТЕЗ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА, СОДЕРЖАЩЕГО СПЕЙСЕР С КОНЦЕВОЙ АЛКОКСИСИЛИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Ю.Н. Кононевич, И.Б. Мешков, Н.В. Воронина, Н.М. Сурин, А.М. Музафаров

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, РФ
e-mail: kononevich.yuriy@gmail.com

Хорошо известно, что производные дикетонатов дифторида бора обладают рядом ценных фотофизических и фотохимических свойств [1], в связи с чем, особый интерес представляет иммобилизация данного типа соединений на полимерную матрицу (SiO_2).

Ранее нами был осуществлен синтез алкоксисилильных производных дибензоилметанатов дифторида бора ($DBMBF_2$) реакцией гидросилилирования О-аллильных производных $DBMBF_2$ триэтоксисиланом в присутствии 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметил-дисилоксан-платины (0) в толуоле, а также изучены фотофизические свойства полученных соединений [2].

В продолжение работы по синтезу и иисследованию фотофизических свойств алкоксисилильных производных $DBMBF_2$ нами был осуществлен синтез соединения **5** реакцией бромметильного производного $DBMBF_2$ **4** с 3-меркаптопропилметилдиметоксисиланом в CH_2Cl_2 с триэтиламином (Схема 1) [3]. На рис. 1 показаны спектры поглощения (λ_{abs}=371 нм) и флуоресценции (λ_{em}=420 нм) для раствора соединения **5** в тетрагидрофуране. Квантовый выход флуоресценции 1.5%.

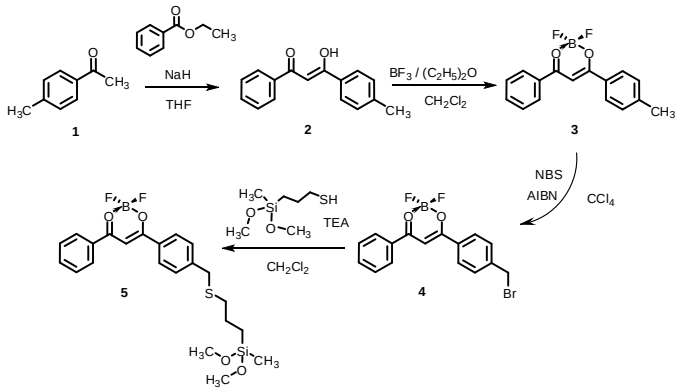


Схема 1.

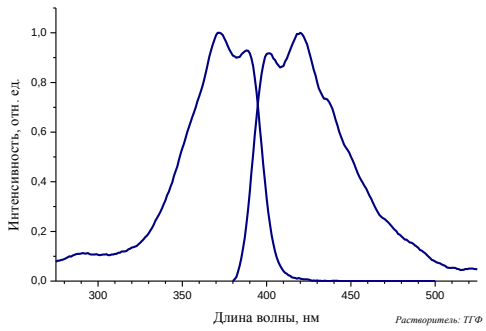


Рис. 1.

Структура синтезированных соединений подтверждена методами ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si ЯМР-, ИК-спектроскипии и масс-спектрометрии (ESI).

Работа выполнена при поддержке госконтракта Министерства образования и науки РФ № 02.527.11.0009).

Литература

[1] E. Cogne-Laage, J.-F. Allemand, O. Ruel, et. al., *Chem. - Eur. J.*, **2004**, *10*, 1445-1455.
[2] Y.N. Kononevich, I.B. Meshkov, N.V. Voronina, N.M. Surin, A.M. Muzafarov, *International Congress on Organic Chemistry*, Kazan, Russia, September 18-23, **2011**, 149.
[3] В.А. Сажников, А.М. Музафаров, В.Н. Копысов, В.М. Аристархов, Ю.Н. Кононевич, И.Б. Мешков, Н.В. Воронина, М.В. Алфимов. Кремнеземные наночастицы с ковалентно привитым флуорофором как супромолекулярные хеморецепторы с селективным откликом на аналиты. *Российские нанотехнологии*, **2012**, *7*, 24-30.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛЛИЛСУЛЬФОНОВ С УГЛЕВОДОРОДАМИ ТРИЦИКЛО[4.1.0.0.^{2,7}]ГЕПТАНОВОГО РЯДА

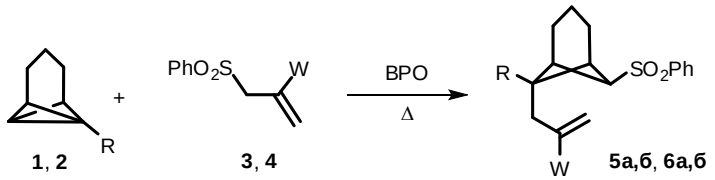
Д.Ю. Коровин, В.А. Васин

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
e-mail: orgchem@mrsu.ru

Известно [1], что некоторые аллилсульфоны в условиях радикального инициирования вступают во взаимодействие с алкенами и образуют с ними в результате каскадных превращений аддукты состава 1:1. Ключевой стадией процесса является формирование сульфонильного радикала, который присоединяется по связи C=C алкена, что приводит к возникновению углеродцентрированного радикала. Этот радикал, в свою очередь, присоединяется к аллилсульфону с выбросом сульфонильного радикала и воссозданием аллильной системы. Тем самым обеспечивается цепной механизм реакции присоединения.

Ранее [2] было показано, что углеводороды трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда **1**, **2**, центральная бициклобутановая связь C–C которых подобна по строению π–связи алкенов, легко взаимодействуют с сульфонильными радикалами, генерируемыми из галогенангидридов, тио- и селеноэфиров арил- и метансульфокислот, арен- и метансульфоцианидов, -азидов и –тиоцианатов, образуя аддукты состава 1:1. Учитывая это, были все основания полагать, что трициклогептаны **1** и **2** окажутся способными реагировать и с аллилсульфонами в условиях радикального инициирования. В настоящей работе мы представляем экспериментальное подтверждение такому предположению на примере реакций указанных углеводородов с аллилсульфонами **3** и **4**.

Взаимодействие соединений **1**, **2** с двукратным избытком аллилсульфонов **3**, **4** осуществляли при кипячении в сухом толуоле или бензоле с каталитической добавкой пероксида бензоила (BPO) в течение 16–32 ч. Основным продуктом реакции в каждом случае оказался моноаддукт – соответствующий сульфонилзамещенный норпинан **5а,б**, **6а,б**.



R = H (**1**, **5**), Ph (**2**, **6**); W = CO_2Me (**5а**, **6а**), CN (**5б**, **6б**)

Соединения **5а,б**, **6а,б** были выделены в индивидуальном виде флэш-хроматографией на силикагеле с выходом 40–55 %. Их строение установлено методами ИК и ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии. Осуществлённые превращения служат эффективным способом получения новых функционализированных норпинанов – удобных строительных блоков для создания новых каркасных и полициклических структур.

Литература

[1] I.W. Harvey, E.D. Phillips, G.H. Whitham. Free Radical Addition Reactions of Allylic Sulfones to Alkenes. *Tetrahedron*. **1999**, *53*, 6493–6508.

[2] В.А. Васин, С.Г. Кострюков. Сульфонилзамещенные циклобутаны и бицикло-[1.1.0]бутаны: синтез и превращения. *Совр. проблемы орган. химии: Сб. статей*. СПбГУ. СПб.: Изд-во СПбГУ, **1998**, *12*, 60–78.

N-ГЛЮКОЗИЛИРОВАНИЕ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА (1-6)^{14}C-D-ГЛЮКОЗОЙ

Кублашвили Р.И., Угрехелидзе Д.Ш.
Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили. Грузия, Тбилиси, проспект И.Чавчавадзе №3

Исследовали некоторые параметры реакции Майлларда на примере N-глюкозилирования бычьего сывороточного альбумина (1-6)^{14}C-D-глюкозой. Глюкозилирование проводилось в 0,06 М фосфатном буфере, при pH 5,0; 7,0; и 8,0; в темноте, при 25°C, 45°C и 65°C. Через определенные интервалы времени, из реакционных смесей отбирались пробы, которые диализировались против дистиллированной воды, в мешочках SERVAPOR® (удерживает белки с молекулярной массой >12000). Контроль образования N-глюкозилированных продуктов осуществлялся путем определения радиоактивности 1 мл диализируемого раствора. Количество в 1-6^{14}C-глюкозы в гидролизате N-глюкозилированного альбумина определяли методом авторадиографии.

Изучение влияния температуры и молярного соотношения альбумин-глюкоза на реакцию N-глюкозилирования при pH 7,0, показало, что на скорость реакции значительно более сильное воздействие оказывает повышение температуры, чем увеличение молярного соотношения реагирующих компонентов. Интенсивность реакции между альбумином и глюкозой повышается с повышением pH реакционной среды. По мере повышения концентрации глюкозы повышается и степень включения меченного углерода в альбумин. В наших экспериментах использованы низкие концентрации глюкозы и поэтому сравнительно интенсивное развитие меланоидиновой окраски наблюдалось лишь при температуре 65°C в нейтральной и щелочной средах. **Минимальная степень N-глюкозилирования альбумина** (0,6% глюкозилированных первичных аминогрупп альбумина) была зафиксирована при эквивалентном соотношении альбумин-глюкоза 1 : 1, температуре 25°C, pH 7,0 и продолжительности реакции 672 ч. Максимальная степень N-глюкозилирования была зафиксирована при эквивалентном соотношении альбумин-глюкоза 1 : 5, температуре 65°C, pH 8,0 и продолжительности реакции 240 ч. (табл. 3). Следует отметить, что в результате 40-суточной инкубации смеси альбумин-глюкоза (37°C, фосфатный буфер pH 7,4) был получен белок, в котором степень глюкозилирования ε-аминогрупп лизина составила 75,7% от общего количества лизина. В результате блокирования свободных первичных аминогрупп белок теряет способность связывать глюкозу, что подтверждается экспериментом с ацетилированым альбумином в котором почти 95% свободных первичных аминогрупп белка были блокированы. Чтобы исключить возможность гидролитического отщепления ацетильных групп, процесс глюкозилирования ацетилированного альбумина был исследован в нейтральной среде, при температурах 45°C и 65°C. Оказалось, что в этих условиях включение глюкозы или ее фрагментов в состав альбумина не происходит.

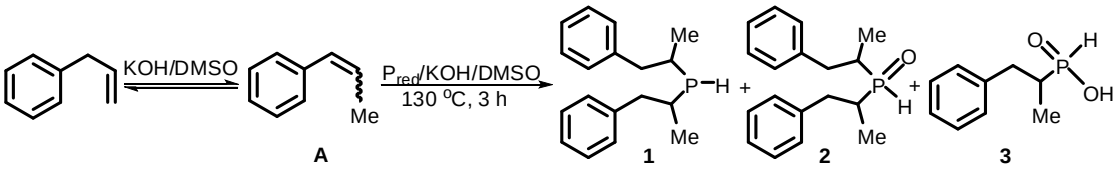
ПРЯМОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АЛЛИЛБЕНЗОЛОВ КРАСНЫМ ФОСФОРОМ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ТРОФИМОВА-ГУСАРОВОЙ

В.А. Куимов, С.Ф. Малышева, А.В. Артемьев, Н.А. Белогорлова, А.О. Корочева
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия
e-mail: kuimov_vladimir@irioch.irk.ru

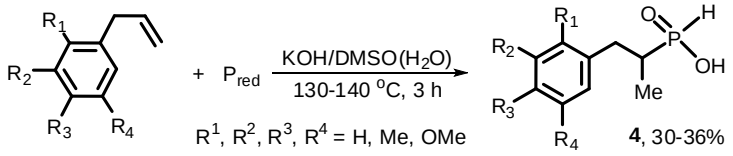
Активация элементного фосфора в присутствии сверхсильных оснований типа КОН-ДМСО позволила осуществить прямое фосфорилирование органилгалогенидов, ацетиленов, оксиранов, арил- и гетарилалкенов (реакция Трофимова-Гусаровой [1]) и разработать удобные “бесхлорные” способы получения органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот [2].

Здесь мы сообщаем о новой реакции красного фосфора с аллилбензолами, протекающей в системе КОН-ДМСО с образованием связи Р-С.

Эксперименты показали, что красный фосфор реагирует с аллилбензолом (КОН-ДМСО, 130 °С, 3 ч, Ar), образуя смесь вторичных фосфина (**1**), фосфиноксида (**2**) и фосфиновой кислоты (**3**). Фосфиноксид **2** и фосфиновая кислота **3** были выделены из реакционной смеси с 35 и 32% выходами, соответственно. В реакционной смеси идентифицирован также 1-фенилпроп-1-ен (**A**) - продукт [1,3H] изомеризации аллилбензола под действием супероснования.



В аналогичных условиях реакция фосфорилирования монометокси-, диметокси- и алкилметоксиаллилбензолы красным фосфором протекает селективно с образованием соответствующих фосфиновых кислот **4** (выход до 36%), которые являются биологически активными соединениями.



Микроволновое облучение реакции красного фосфора с аллилбензолами позволяет селективно синтезировать соответствующие вторичные фосфины **1** с хорошим выходом.

Таким образом, развит удобный “бесхлорный” метод синтеза вторичных фосфинов и фосфиновых кислот из красного фосфора и аллилбензолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-03-00286а) и Президента РФ (программа поддержки ведущих научных школ, грант НШ-1550.2012.3).

Литература

[1] Малышева С.Ф., Арбузова С.Н. В кн. Современный органический синтез, под ред. Д.Л. Рахманкулова, М.: Химия, **2003**, 160.
[2] B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, *Mendeleev Comm.* **2009**, *19*, 295-302.

ОЦЕНКА ВЗАИМОСВЯЗИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БЕНЗО-1,3,4-ТРИАЗЕПИН-5-ОНОВ

Л.Ю. Кулешова[1], М.А. Фролова[1], А.В. Бардина[1], В.В. Алексеев[2], А.Ю. Ершов[3], Н.И. Гиричева[4], В.М. Петров[4]

[1]ГБОУ ВПО РязГМУ Минздравсоцразвития России, Рязань, Россия
[2]ФГБВОУ ВПО «Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова» МО РФ, Санкт-Петербург, Россия
[3]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
[4]ГОУ ВПО Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
e-mail: bardina-av@mail.ru

Особенности строения молекул определяют не только комплекс физико-химических свойств, но и их биологическую активность. Представления об электронном и геометрическом строении молекул приобретают особую важность при описании многоатомных систем, для которых характерно конформационное многообразие.

Целью нашей работы было изучение возможной взаимосвязи электронного строения и биологической активности продуктов конденсации N-метил-N'-(2-аминобензоил) гидразина с алифатическими альдегидами. По данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C в кристаллическом виде они имеют циклическое семичленное бензо-1,3,4-триазепиновое строение. Интерес к проведению структурных исследований этих веществ вызван возможностью проследить влияние заместителей (метил, этил, пропил, изопропил) на конформационные свойства соединений данного ряда. Это было практически осуществлено нами с помощью пакета Gaussian-03 методом функционала электронной плотности DFT (B3LYP/6-311+G**). Использование NBO-анализа позволило установить влияние орбитального и стерического взаимодействий на стабилизацию определенных конформаций бензо-1,3,4-триазепин-5-онов. Эта совокупность данных о структуре позволила с большой вероятностью предположить наличие биологической активности у изучаемых соединений.

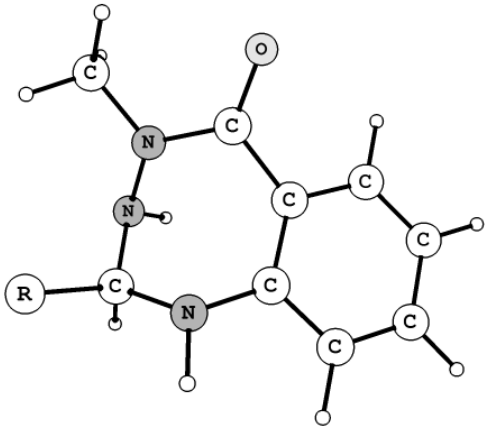


Рис.1. Модель молекул 4-метил-2-R- бензо-1,3,4-триазепин-5-онов, где R=Me, Et, Pr, *i*-Pr.

Микробиологические испытания, проведенные на широком спектре бактерий и грибов, показали наличие антибактериальной и фунгистатической активности. Это явилось экспериментальным подтверждением предварительных расчетов, что указывает на перспективность предварительного компьютерного тестирования для целенаправленного синтеза и сокращения пути поиска биологически активных веществ.

СИНТЕЗ *N*-АРИЛМОРФОЛИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗИРУЕМОГО МЕДЬЮ C-N КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

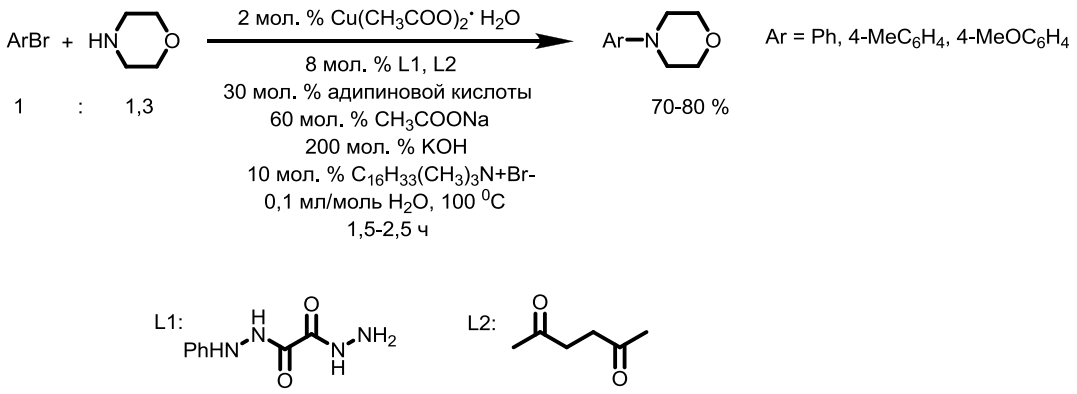
Д. В. Курандина, Е. В. Елисеенков, В. П. Боярский

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dashakura@gmail.com

Катализ комплексами переходных металлов реакций образования связи C-N имеет большое значение в органическом синтезе. Классическими примерами подобных превращений являются катализируемые соединениями меди реакции Ульмана и Гольдберг. В последние десятилетия они были усовершенствованы с помощью использования бидентатных лигандов, например, пиррол-2-карбогидразидов и N^2,$N^{2'}$-замещённых бисгидразидов щавелевой кислоты, что позволило с приемлемыми выходами проводить аминирование арилгалогенидов в воде.

Ранее нами было установлено, что N^2-монозамещенные бисгидразиды щавелевой кислоты также являются эффективными лигандами в катализируемой медью реакции C-N кросс-сочетания при получении диариламинов. Однако для *N*-арилморфолинов выходы оказались значительно ниже. Поэтому цель данной работы заключалась в распространении использования изученных нами лигандов для *N*-арилирования морфолина в воде. Предположение о том, что низкое содержание гидрофильного морфолина в органической фазе препятствует протеканию реакции, оправдалось: десятикратное уменьшение количества воды привело к возрастанию выхода 4-(4-толил)морфолина с 6 % до 40 %. Также было показано, что на выход данного продукта и скорость реакции существенное влияние оказывают добавленные в реакционную смесь соли карбоновых кислот. Добавление ацетата натрия увеличивает выход с 36 % до 55 % (время реакции: 16 мин., 100 °C), а адипата калия – с 58 % до 80 % (2 ч, 100 °C).

С учётом полученных данных были проведены препаративные синтезы N-арилморфолинов в новых условиях, которые позволяют получать их с выходами 70-80 %.



Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (мероприятие 1.2.1, госконтракт П-676 от 20.05.2010) и при финансовой поддержке гранта СПбГУ на проведение НИР в 2011–2013 гг. и РФФИ (гранты № 11-03-00048-а и 10-03-00600-а).

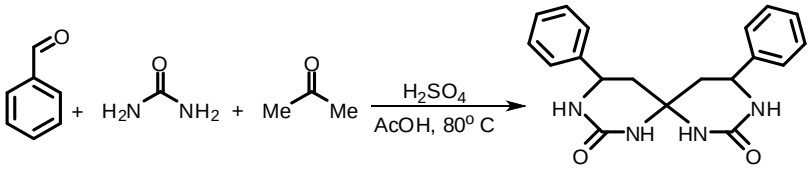
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 4,10-ДИФЕНИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗАСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНА

М.М. Курбанова, А.З. Садигова, А.В. Курбанов, А.В. Заманова, А.М. Магеррамов

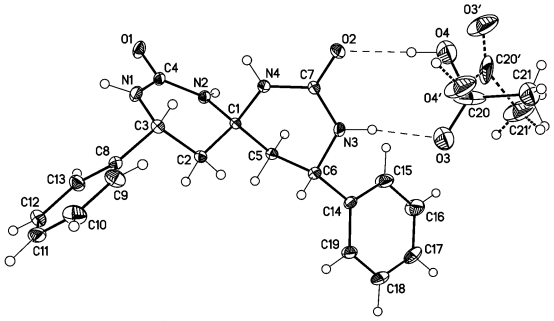
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
e-mail: mkurbanova72@mail.ru

Как известно, производные пиримидинов являются фрагментами многих биологически активных и фармакологически важных соединений, в том числе агонистов и антагонистов различных рецепторов, препаратов с высокой антибактериальной или противовирусной активностью. Такое разнообразие применений производных пиримидинов объясняет появление модификаций классических методов синтеза и поиск новых методов, обеспечивающих доступность соответствующих функциональнозамещенных пиримидинов.

Нами была проведена трёхкомпонентная конденсация бензальдегида, мочевины и ацетона в присутствии серной кислоты и в результате была синтезирована и доказана кристаллическая структура 4,10-дифенил-1,3,7,9-тетраазаспиро[5.5]ундекан-2,8-диона:



Кристалл соединения $C_{19}H_{20}N_4O_2 \cdot CH_3COOH$ желтый, т.пл. 242 °С, размер 0.10×0.20×0.30 мм, моноклинный: a = 11.422 (2), b = 8.993 (2), c = 19.908 (4), β = 99.163° (4), V = 2018.7 (7) Å^3, пространственная группа $P2_1/c$, Z = 4, d_x = 1.304 г/см^3, μ = 0.092 мм$^{-1}$.

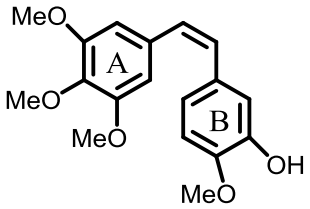


В молекуле имеются два пиримидиновых цикла: **A** – C(1) C(2) C(3) N(1) C(4) N(2) и **B** – C(1) C(5) C(6) N(3) C(7) N(4), соединенных вершинами в атоме углерода C(1). Оба эти гетероцикла в кристалле имеют конформацию софы: в цикле **A** атом C(2) на -0,597Å отклоняется от средней плоскости, проведенной через атомы C(1), C(3), N(1), C(4) и N(2) (плоскость 1, отклонение указанных атомов от плоскости 1 не превышает 0,07Å при среднем значении 0,04Å), а в цикле **B** атом C(5) на 0,642Å отклоняется от средней плоскости, проведенной через атомы C(1), C(6), N(3), C(7) и N(4) (плоскость 2, отклонение указанных атомов от плоскости 2 не превышает 0,06Å при среднем значении 0,05Å). Оба фенильных заместителя ориентированы псевдоэкваториально: атом C(8) отклоняется от плоскости 1 на -0,851Å, а атом C(14) отклоняется от плоскости 2 на 0,504Å За счет H-связей N(2)-H(2N)…O(1)#2 и N(4)-H(4N)…O(2)#1 молекулы объединяются в центросимметричные «молекулярные столбы», ориентированные вдоль оси **в**. Эти «молекулярные столбы» винтовыми осями «упаковываются» по принципу «выпуклость к впадине» и в результате получается кристаллическая структура, но со сквозными «дырками», ориентированными вдоль оси **в**. Именно в этих «дырках» и располагаются сольватные молекулы уксусной кислоты, «цепляясь» H-связями за основной молекулярный каркас кристаллической структуры.

Соединение I является диастереомером с двумя асимметрическими центрами при атомах углерода C(3) и C(6).Кристалл изученного соединения представляет собой рацемат с относительной конфигурацией хиральных атомов – *rac* 3***R****, 6***S****.

СИНТЕЗ 3-ГЕТАРИЛ-4-(ПИРРОЛ-1-ИЛ)ФУРАЗАНОВ

Лагутина Н.К.[1], Садчикова Н.П.[1], Шереметев А.Б.[2]
[1]*Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия, E-mail: mpcpr@yandex.ru*
[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*



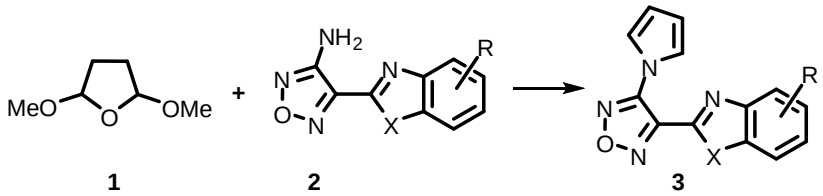
Комбретастатин

При создании новых противораковых препаратов в качестве модельных часто используют соединения природного происхождения. Одним из таких соединений является ***комбретастатин***. Это вещество выделено из африканской ивы (Combretum caffrum). Оно ингибирует полимеризацию тубулина, что ведет к прерыванию митоза в метафазе и, соответственно, к невозможности деления опухолевых клеток.

В поисках более эффективных и доступных соединений, обладающих противораковой активностью, в ряде исследовательских лабораторий мира проводятся работы по синтезу аналогов ***комбретастатина***, заменяя этиленовый мостик или циклы **A** и **B** на различные фрагменты, в том числе и гетероциклы. При этом получен ряд соединений, которые по биологической активности превосходят ***комбретастатин***.

Ранее [1] нами было показано, что этиленовый мостик может быть заменен таким электонодефицитным гетероциклом, как фуразана, а циклы **A** и **B** – на ариламинные и бензиламинные фрагменты. Структурные элементы, вводимые вместо циклов **A** и **B,** должны обладать элекронодонорным характером.

В продолжение этой работы проведено исследование по синтезу фуразанов, включающих в качестве заместителей два элекронодонорных гетероцикла, один из которых пиррольный. Изучена реакция взаимодействия 2,5-диметокситетрагидрофурана **1** с аминофуразанами **2**, связанными с бензоимидазольным или бензоксазольными фрагментами, содержащими различные заместители R. Показано, что реакция протекает в среде ледяной уксусной кислоты при кипячении. Целевые соединения **3** были получены с выходами от 75 до 88%.



X=O, NR[1] R=OAlk, Alk, Hal, CN

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и данными элементного анализа. Ряд соединений передан для скрининга биологической активности.

[1] A. B. Sheremetev, D. E. Dmitriev, N. K. Lagutina, M. M. Raihstat, A. S. Kiselyov, M. N. Semenova, N. N. Ikizalp, and V. V. Semenov. “New functionalized aminofurazan as potential antimitotic agents in the sea urchin embryo assay”, *Mendeleev Commun.*, **2010**, *20*, 132-134.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НИТРОЗИРОВАНИЯ ФЕНОЛА

Д.Е. Лахманов, Ю.Г. Хабаров, Д.Е. Косяков, Н.В. Ульяновский

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск
e-mail: khabarov.yu@mail.ru

Давно открытое и нашедшее применение в синтетической органической химии, аналитической химии нитрозирование фенолов под действием азотистой кислоты и в настоящее время привлекает внимание различных исследователей, которые изучают вопросы кинетики реакции нитрозирования [1, 2], а так же возможность применения нитрозосоединений в различных отраслях [3]. Реакция отличается очень высокой региоселективностью в *п*-положение по отношению к фенольной гидроксильной группе, так при нитрозировании фенола соотношение *орто*- и *пара*-изомеров составляет 15:1.

При совершенствовании фотометрического метода определения фенола с помощью нитрозирования было установлено, что изменение условий проведения реакции позволяет увеличить чувствительность метода почти на порядок [4].

Проведенные спектрофотометрические исследования нитрозирования фенола в различных условиях позволили выявить различия в электронных спектрах продуктов фотометрической реакции. Различие в продуктах фотометрической реакции подтверждается и разложением спектра на гауссианы. Электронные спектры продуктов реакции зависят не только от типа кислоты, использованной для создания кислой среды, необходимой для протекания реакции, но и от концентрации реагентов. С увеличением концентрации реагентов увеличивается интенсивность полосы поглощения при 350 нм и уменьшается при 400 нм. При минимальном объеме реакционной смеси полоса поглощения при 400 нм не наблюдается.

В дальнейшем с помощью экстракции были выделены продукты фотометрической реакции нитрозирования фенола с использованием для подкисления муравьиной, уксусной, азотной и серной кислот. С помощью метода хромато-массспектрометрии установлено, что во всех случаях образуется не одно вещество, а, по крайней мере, два. Наряду с *п*-нитрозофенолом в продуктах реакции обнаружены и нитропроизводные во фенола.

Таким образом, установлено, что наряду с электрофильным замещением при проведении реакции нитрозирования протекают и окислительно-восстановительные превращения.

Литература

[1] M. Paz Fernandez-Liencres at al. Nitrosation Kinetics of Phenolic Components of Foods and Beverages. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1997**, *29*, 119–125.

[2] D. Vione, S. Belmondo, L. Carnino. A kinetic study of phenol nitration and nitrosation with nitrous acid in the dark. *Environ Chem. Lett*., **2004**, *2*, 135–139.

[3] Е.Е. Козлов, С.В. Тельнов. Получение *п*-нитрозофенола и оценка его ингибирующей активности. *Труды НГТУ*, **2004**, 45, 45–47.

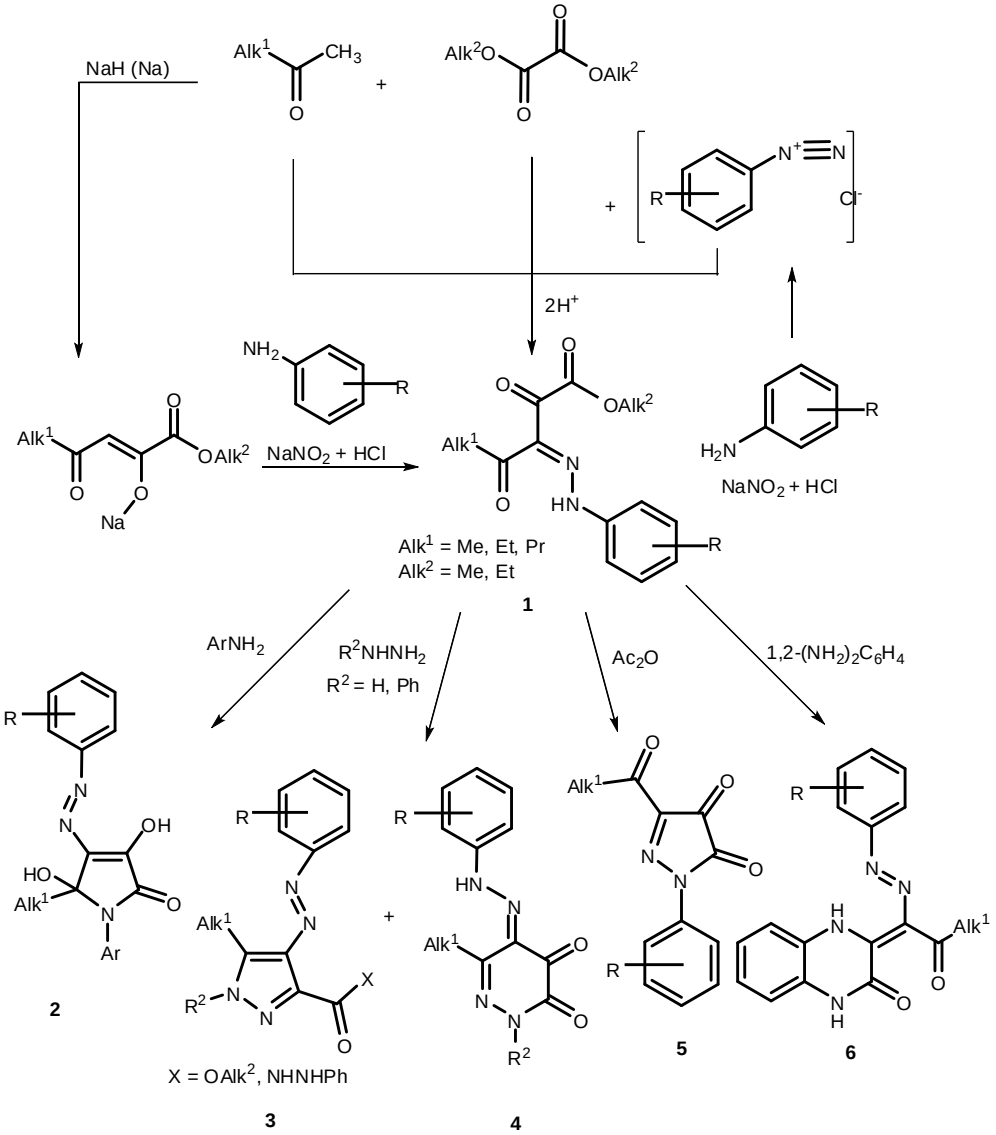
[4] Ю.Г. Хабаров, Н.Д. Камакина, Д.Е. Лахманов Влияние условий проведения реакции нитрозирования на определение фенола. *Химия и химическая технология*, **2011**, *54*, 54–56.

ОДНОРЕАКТОРНОЕ АЗОСОЧЕТАНИЕ В СИСТЕМЕ АЛКИЛМЕТИЛКЕТОНЫ – ДИАЛКИЛОКСАЛАТЫ: СИНТЕЗ ЭФИРОВ 2,4-ДИОКСО-3-(АРИЛГИДРАЗОНО)АЛКАНОВЫХ КИСЛОТ, ИХ СТРОЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ

Т. В. Левенец[1], В.О. Козьминых[1,2], А. Н. Виноградов[1], Е.Н. Козьминых[2]

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия[1]
e-mail: ltv.2009@yandex.ru[1]
Пермский государственный педагогический университет, Пермь, Россия[2]
e-mail: kvoncstu@yahoo.com[2]

Нами предложена новая трехкомпонентная однореакторная конденсация алкилметилкетонов с диалкилоксалатами и солями арилдиазония, в результате которой с препаративным выходом получены ранее неизвестные практически значимые реакционноспособные эфиры 2,4-диоксо-3-(арилгидразоно)алкановых кислот (**1**). Изучены гетероциклизации соединений **1**, приводящие к образованию азо- и оксопроизводных пиррола (**2**), пиразола (**3**, **5**), пиридазина (**4**) и хиноксалина (**6**).



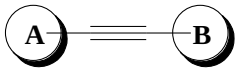
Исследование выполнено по материалам диссертационной работы аспиранта Т. В. Левенец в рамках проекта 1.3.09 Федерального агентства по образованию РФ на 2011-2013 гг.

НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ

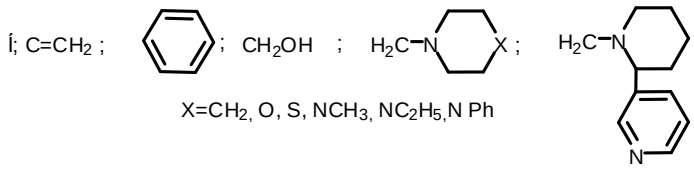
Ч.П. Ли, Ж.К. Мыктыбаева, Л.Н. Искакова, И.Б. Сагатбекова, К.Д. Пралиев, В.К. Ю
АО «Институт химических наук им. А.Б .Бектурова»,
Казахстанско Британский Технический Университет, Алматы, Казахстан
e-mail: lee_che@mail.ru

Целесообразность введения тройной C≡C связи в молекулу состоит в появлении новых биологических свойств и снижении токсичности, а также легкой модификации по тройной связи в новые производные. Основанием для проведения настоящей работы послужил ранее синтезированный в лаборатории гидрохлорид 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-бензоилоксипиперидина (казкаин), показавший высокую эффективность как проводниковый и инфильтрационный анестетик и средство, снимающее сердечные аритмии различной этиологии, при низкой токсичности [1].

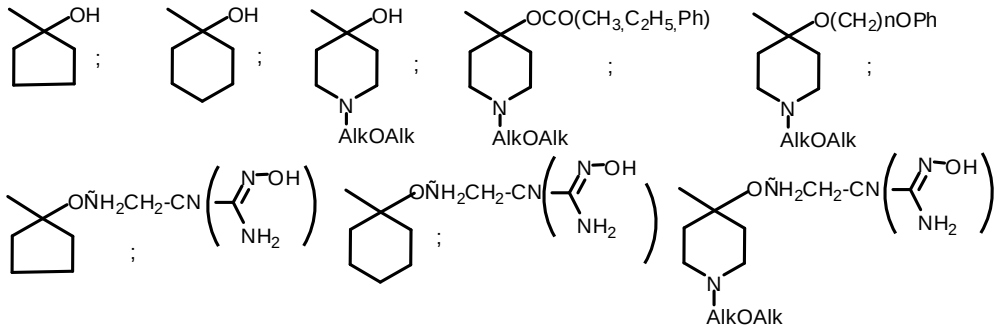
В настоящей работе представлены некоторые результаты по направленному дизайну ряда ацетиленов как потенциальных биологически автивных веществ. Главная цель исследования состояла в синтезе дизамещенных ацетилена с различными функциональными группами **A** и **B** и изучение активности этинильных производных.



Синтезированы ацетилены, в которых радикал **A** представлял:



В качестве **B** в состав молекулы входили следующие фрагменты:



Для получения большей части целевых ацетиленов использована классическая реакция Фаворского – этинилирование циклических кетонов в присутствии порошкообразного технического КОН в жидком аммиаке, диэтиловом эфире или диоксане. Дальнейшие трансформации включали ацилирование, алкилирование по Вильямсону и Михаэлю с участием гидроксильной группы. Реакционная способность терминального водорода этинила группы использована в реакциях Манниха с образованием сложных пропаргильных производных, содержащих азотистый гетероцикл. Среди ацетиленовых производных найдены анальгетики, спазмолитики, антибактериальные средства, местные анестетики и/или иммуностимуляторы.

Литература

[1] К.Д. Пралиев, Б.Ж. Джиембаев, М.П. Ирисметов, В.К. Ю, Г.Т. Барамысова. Разработка, создание и внедрение новых оригинальных отечественных лекарственных средств из синтетического и растительного сырья Казахстана // *Химический журн. Казахстана* **2003**, 12-25.

ДИМЕРИЗАЦИЯ И ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ ПЕРИМИДИНОВ

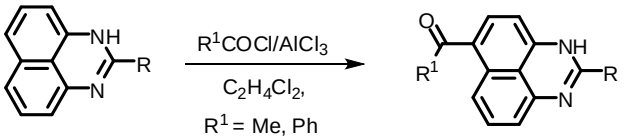
Н.А. Аксенов, М.Х. Магамадова, А.В. Аксенов, Д.А. Лобач

Ставропольский государственный университет, Ставрополь, Россия
e-mail: k-biochem-org@stavsu.ru

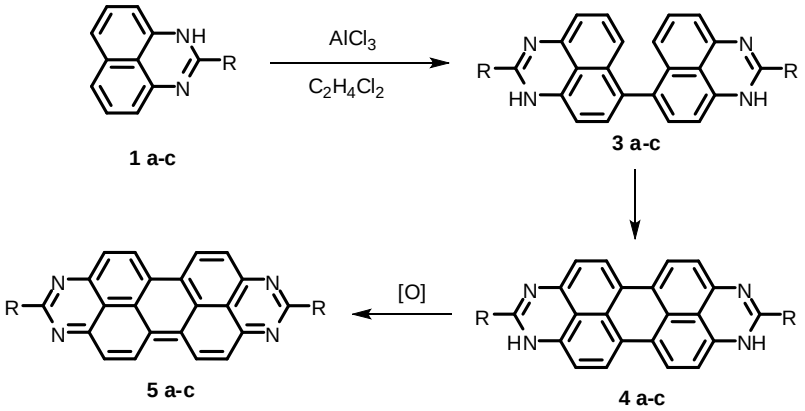
Полиядерные ароматические и гетероароматические соединения представляют интерес в качестве органических люминофоров, красителей, люминесцентных интеркаляторов. В последнее время возрос интерес к подобным структурам, в первую очередь в связи с развитием нанотехнологий.

Данная работа посвящена синтезу ранее неизвестного класса гетероциклических соединений – производных пиримидо[4’,5’6’:6,7]феналено[1,2,3-*gh*]перимидинов (дипиримидопериленов) **5a-c**.

Перимидины **1a-c** легко ацилируются хлорангидридами кислот при комнатной температуре с образованием соответствующих кетонов **2** с выходом близким количественному:



В отсутствие ацилирующего реагента реакция ранее не проводилась. Оказалось, что в этих условия реакция легко протекает с образованием дипиримидопериленов **5a-c** с выходом 67-74%:



1-5 a: R =H; **b**: R=Me; **c**: Ph;

В качестве промежуточных постулируется образование 6(7),6’(7’)-биперимидинилов **3a-c**. Эти вещества были получены с выходом близким количественному при замене дихлорэтана в качестве растворителя на нитрометан:

Последующей реакцией с хлоридом алюминия в дихлорэтане эти соединения удалось превратить в дипиримидоперилены **5a-c** с высоким выходом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00193а)

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 1-ФЕНИЛ-3,5-ДИАМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА В РЕАКЦИЯХ С АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ

А.Г. Мажарова, А.В. Астахов, В.М. Чернышев
Южно-Российский государственный технический университет (НПИ), Новочеркасск, Россия
e-mail: fghore@gmail.com

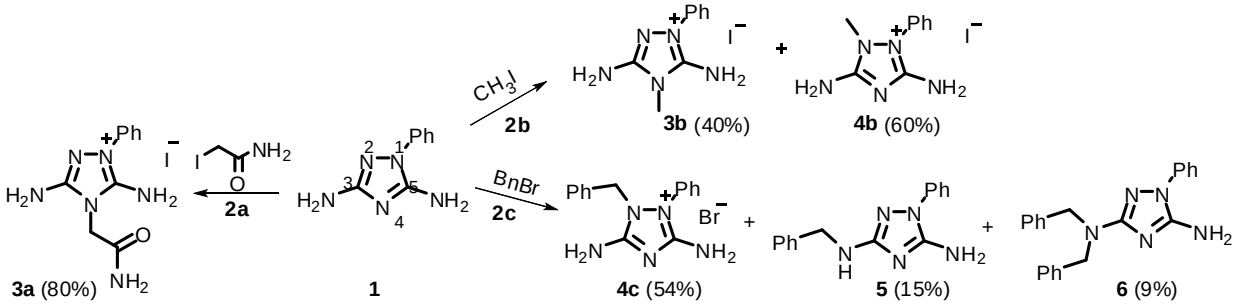
1-Замещенные 3,5-диамино-1,2,4-триазолы содержат в своих молекулах фрагменты как 3-амино-1-R-, так и 5-амино-1-R-1,2,4-триазолов, что позволяет их использовать в качестве удобных модельных соединений для изучения относительной реакционной способности в реакциях с электрофильными реагентами. В данном докладе приводятся результаты исследований реакционной способности 1-фенил-3,5-диамино-1,2,4-триазола в реакциях с алкилирующими агентами.

Квантово-химический расчет индексов реакционной способности 1-метил-3,5-диамино-1,2,4-триазола в качестве модельного соединения (MP2/aug-cc-pVDZ) предсказывает бо́льшую нуклеофильность аминогруппы в положении 3 по сравнению с положением 5 триазольного цикла, при этом нуклеофильность эндоциклического атома N2 должна быть существенно выше, чем атома N4. Однако при более детальном исследовании этой реакции и расчета переходных состояний метилирования 1-метил-3,5-диамино-1,2,4-триазола и 1-фенил-3,5-диамино-1,2,4-триазола нами установлено, что алкилирование по атому N2 определяется стерическими препятствиями заместителей алкильной группы и заместителя в положении 1 триазольного цикла. Поэтому взаимодействие по атому N2 более предпочтительно для 1-фенил-3,5-диамино-1,2,4-триазола.

а) *б*)

Рис. 1 – Переходные состояния метилирования: *а*) 1-метил-3,5-диамино-1,2,4-триазола; *б*)-1-фенил-3,5-диамино-1,2,4-триазола

При экспериментальном исследовании реакции алкилирования 1-фенил-3,5-диамино-1,2,4-триазола (**1**) установлено, что в зависимости от природы заместителя в алкилирующем агенте реакция протекает при участии как эндоциклических атомов азота (положение 2 и 4), так и по экзоциклической аминогруппе в положении 3 с образованием изомерных продуктов **3-6**.



Работа выполнена при финансовой поддержке МО и Н РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г., ГК П1297)

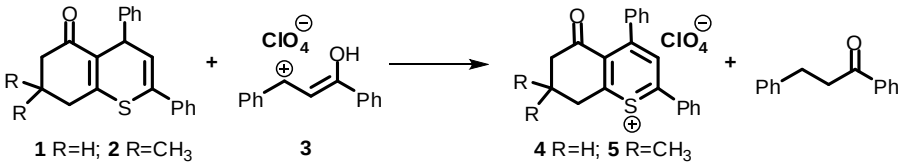
ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ОКСО-1,5-ДИКЕТОНОВ РЯДА 2-(3-ОКСОПРОПИЛ)-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНА-1,3 В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА

Л.И. Маркова[1], Т.Н. Сердюкова[2]

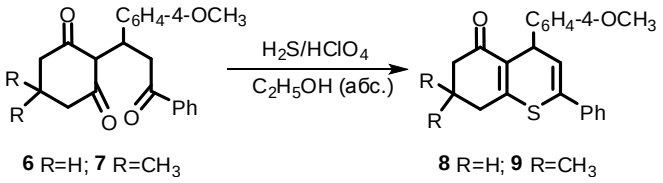
[1]*ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», институт химии, Саратов, Россия*
e-mail: pchelinzevanv555@mail.ru
[2]*ФГОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова», Саратов, Россия*

Ранее было установлено [1], что характер среды существенно не влияет на процесс гетероциклизации фенил- и алкилзамещённых оксо-1,5-дикетонов в реакциях с сероводородом в условиях кислотного катализа. В различных растворителях (ледяная уксусная кислота, метанол, бензол, трифторуксусная кислота) с количественными выходами образуются соответствующие 5-оксотетрагидро-4*H*-тиохромены, и не наблюдается диспропорционирование последних. Процесс солеобразования становится возможным, когда исходные оксо-1,5-дикетоны содержат электронодонорные группы.

Мы попытались получить соли 5-оксотетрагидротиохромилия из фенилсодержащих 4*H*-тиохроменов **1**, **2**, использовав дополнительный акцептор гидрид-иона – бензальацетофенон **3** [2]. Оказалось, что в этом случае выход перхлоратов **4**, **5** в 2-3 раза выше, чем выход солей с электронодонорными группами в фенильных заместителях.



Нами было изучено отношение трикетонов **6, 7** к сероводороду в присутствии хлорной кислоты в среде абсолютного этилового спирта.



Оказалось, что трикетоны **6, 7** с выходами 72% и 76% соответственно превращаются в 5-оксотетрагидро-4*H*-тиохромены **8**, **9**. Обнаружить диспропорционирование продуктов **8**, **9** в изученных условиях не удалось.

Литература

[1] Л.И. Маркова, Н.Г.Коробочкина, Т.Н.Сердюкова, В.Г.Харченко. *Химия гетероцикл. соедин.* **2000**, 1182-1189.
[2] Г.Н.Дорофеенко, Е.И.Садекова, Е.В.Кузнецов. Препаративная химия пирилиевых солей. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, **1972**, 233.

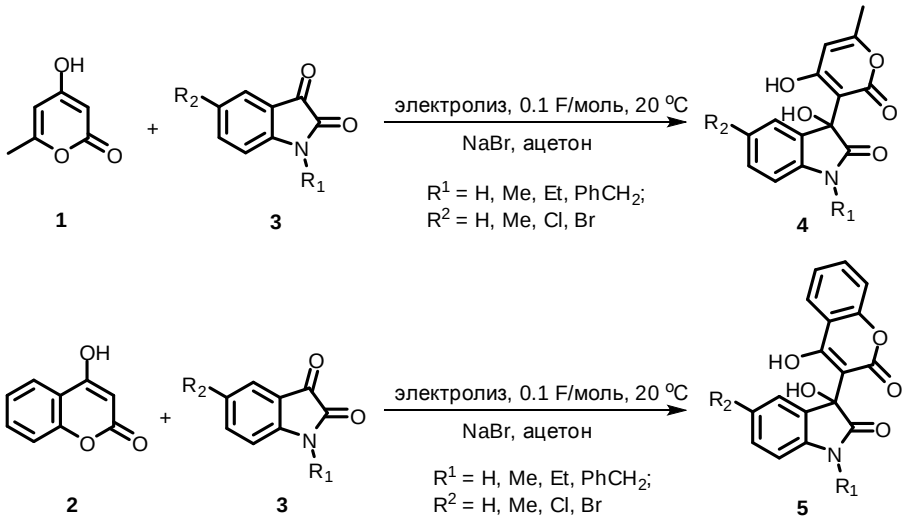
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННЫЕ ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ: АЛЬДОЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ИЗАТИНОВ, 4-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-2*H*-ПИРАН-2-ОНА И 4-ГИДРОКСИКУМАРИНА

Меркулова В.М., Иловайский А.И., Элинсон М.Н., Никишин Г.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
e-mail: merk68@mail.ru

Альдольная реакция является широко распространенным методом образования С-С связи. Структурный фрагмент β-гидроксикарбонильного соединения (альдоля) встречается во многих природных молекулах и фармакологически активных агентах. Вместе с тем, достаточно редки примеры альдольного присоединения циклических 1,3-дикарбонильных соединений по карбонильной группе под действием оснований, при котором не происходит последующая дегидратация, т.е. конденсация Кневенагеля.

Электрокаталитическое инициирование альдольной реакции является более мягким процессом по сравнению с традиционными химическими методами [1]. Электрохимически инициированное присоединение 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-она **1** и 4-гидроксикумарина **2** к изатинам **3** в ацетоне в бездиафрагменной ячейке в присутствии бромида натрия в качестве электролита приводит к соответствующим альдольным аддуктам **4** и **5** с выходом 70–90% и выходом по току 700–900%, при этом продукты конденсации Кневенагеля не образуются. Роль электрического тока заключается в генерации на катоде каталитических количеств анионов СН-кислот, необходимых для инициирования цепного электрокаталитического процесса.



Поскольку при электролизе в бездиафрагменной ячейке возникает низкая текущая концентрация основания, реакция проходит в исключительно мягких условиях, что позволяет избежать последующей конденсации Кневенагеля и получить аддукты **4** и **5** с высоким выходом.

Литература

[1] M.N. Elinson, V.M. Merkulova, A.I. Ilovaisky, A.O. Chizhov, P.A. Belyakov, F. Barba, B. Batanero. *Electrochimica Acta,* 2010**, 55**, 2129-2133.

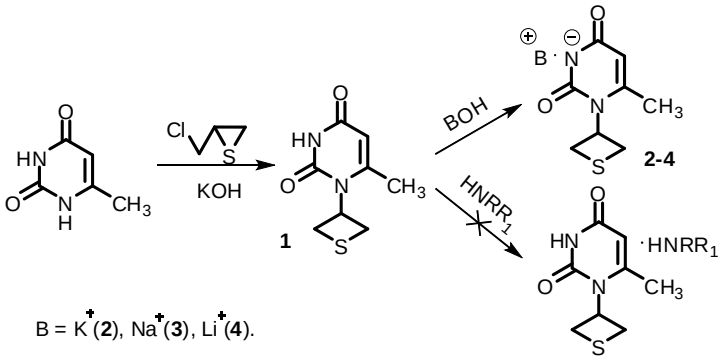
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЛЕЙ 6-МЕТИЛ-1-(ТИЕТАНИЛ-3)ПИРИМИДИН-2,4-ДИОНА

С.А. Мещерякова, Д.А. Мунасипова, З.В. Фазылова, В.А. Катаев, Р.А. Халиков

Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, Башкортостан, Россия
e-mail: SvetlanaMA@mail.ru

Природные пиримидин-2,4-дионы и их синтетические аналоги, относящиеся к труднорастворимым веществам в воде и большинстве органических растворителях, обладают разнообразной биологической активностью и широко применяются в медицине. Одним из важнейших направлений развития современной фармации является разработка эффективных средств доставки активных ингредиентов лекарственных средств – так называемые “Drug Delivery Systems”. Основной целью которого является повышение эффективности и безопасности твердых лекарственных средств путем коррекции их солюбилизационных характеристик.

В настоящей работе представлены результаты исследования возможностей получения солей щелочных металлов и аддуктов с аминами труднорастворимого 6-метил-1-(тиетанил-3)пиримидин-2,4-диона. 6-Метил-1-(тиетанил-3)пиримидин-2,4-дион **1** синтезирован в результате тииран-тиетановой перегруппировки при взаимодействии эквимолярных количеств 6-метилпиримидин-2,4-диона и 2-хлорметилтиирана в присутствии гидроксида калия при 50-60^{0}С в водной среде при интенсивном перемешивании. 6-Метил-1-(тиетанил-3)пиримидин-2,4-дион – белый кристаллический порошок, нерастворим в воде, спиртах, растворим в диметилформамиде и диметилсульфоксиде.



Калиевая, натриевая, литиевая соли **2-4** получены в результате кипячения в этаноле тиетиналпиримидин-2,4-диона **1** с 1,2-кратным мольным избытком оснований. Соли **2-4** – белые с кремоватым оттенком кристаллические порошки, гигроскопичны, растворимы в воде, нерастворимы в хлороформе, ацетоне. Взаимодействие соединения **1** с аминами (пиперидином, морфолином, этилендиамином) в смеси бензола и этанола или при сливании спиртовых растворов тиетиналпиримидин-2,4-диона **1** и аминов с последующим упариванием досуха не приводит к образованию ожидаемых кислотно-аддитивных солей 6-метил-1-(тиетанил-3)пиримидин-2,4-диона и аминов.

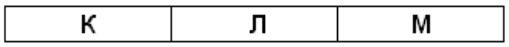
Строение соединения **1** подтверждено методами ИК-, ЯМР ^{1}Н- и ^{13}С-спектроскопии, масс-спектрометрии, соединений **2-4** – данными элементного анализа, ИК-спектроскопии.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕСВЯЗАННЫХ МЕЖДУ СОБОЙ ФРАГМЕНТОВ В МОЛЕКУЛАХ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ АЦЕТАЛЕЙ

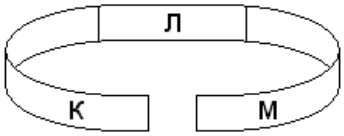
В.Л. Мизюк, В.В. Шибанов

Украинская академия печати, Львов, Украина
e-mail: vlm46@mail.ru

Анализ спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C различных классов органических соединений позволил предположить, что в условиях их регистрации могут происходить **внутримолекулярные взаимодействия через пространство не связанных друг с другом химическими связями фрагментов молекулы,** что приводит к **изменениям** по сравнению с ожидаемыми **величинами химсдвигов**. Изучаемая молекула схематически разделена на фрагменты «К-Л-М». Фрагменты «К» и «М» связаны химическими связями только с противоположными концами «серединного» фрагмента «Л». Деление проводится произвольно с целью изучения спектральных параметров фрагмента «М» в зависимости от структуры фрагмента «К». В линейной конформации **1** взаимодействие фрагментов «К» и «М» отсутствует. В изогнутой конформации **2** оно возможно, и этим мы объясняем отклонения спектральных параметров фрагмента «М» от ожидаемых величин. Переходные состояния с изогнутыми конформациями (типа **2**) известны, например, в реакциях электрофильной циклизации, или в реакциях замещения, протекающих с переносом реакционного центра. Предполагаемое взаимодействие постулировано нами в насыщенных алканах, алкилбензолах, спиртах, простых и сложных эфирах, фенилсульфонах, что позволяет **предположить его всеобщий характер**.



1



2

В спектрах ПМР ацеталей и кеталей введение в качестве заместителя арильной группы **приводит к сильнопольному** смещению сигналов алкоксильных групп **вместо ожидаемого слабопольного**. В ряду $XCH(OCH_3)_2$ найдены следующие величины сигналов δ^{H}_{OCH3} (в м.д.): 3.43 (X = $–COOCH_3$); 3.42 (X = Ac); 3.40 (X = $–CH_2OCH_3$); 3.36 (X = H); 3.33 (X = $–CH{=}CH_2$); 3.318 (X = $–CH_2CH_3$); 3.309 (X = $–CH_3$,стандарт); 3.302 (X = Ph). Смещение от ожидаемого значения (~3.37 м.д.) составляет –0.07 м.д.; смещение от стандарта –0.007.м.д. В ряду ацеталей $XCH_2CH(OCH_3)_2$ найдено: 3.409 (X = Cl); 3.403 (X = Br); 3.40 (X = $–OCH_3$); 3.36 (X = $–COOCH_3$); 3.36 (X = Ac); 3.34 (X = $–CH_2OCH_3$); 3.318 (X = $–CH_3$, стандарт); 3.319 (X = Ph). А для ацеталя $PhCH(CH_3)CH(OCH_3)_2$ один из метоксильных сигналов ещё сильнее смещён в сильное поле (3.21 м.д., второй – 3.34 м.д.). В ряду кеталей $XYC(OCH_3)_2$ найдено: 3.29 (X = $BrCH_2$–, Y = $ClCH_2$–); 3.25 (X = Ac, Y = Me); 3.24 (X = $BrCH_2$–, Y = Me); 3.212 (X = Bz, Y = Ph); 3.193 (X = Y = Me); 3.18 (X = Ph, Y = Me); 3.121 (X = Y = Ph). Снова происходит значительное сильнопольное смещение (δ^{H}_{OCH3}) при замене метильной группы на фенильную. Подобные смещения метильных сигналов в этоксильной группе отмечены и в некоторых этилацеталях (протоны метиленовой группы магнитно неэквивалентны, поэтому их мы не обсуждаем). Так, в ацетале $CH_3CH(OCH_2CH_3)_2$, принятом за образец, найдено $\delta^{H}_{OCH2\underline{CH3}}$ = 1.21 м.д., а в несимметричных ацеталях $PhCH_2CH_2OCH(CH_3)O–CH_2CH_3$ и $p\text{-}BrC_6H_4OCH(CH_3)O–CH_2CH_3$ эти величины равны соответственно 1.148 и 1.19 м.д. Наблюдаемое сильнопольное смещение метильных сигналов в этих соединениях мы объясняем воздействием через пространство системы из шести кольцевых π-электронов арильной группы (фрагмент «К») на протоны этоксильной группы (фрагмент «М»).

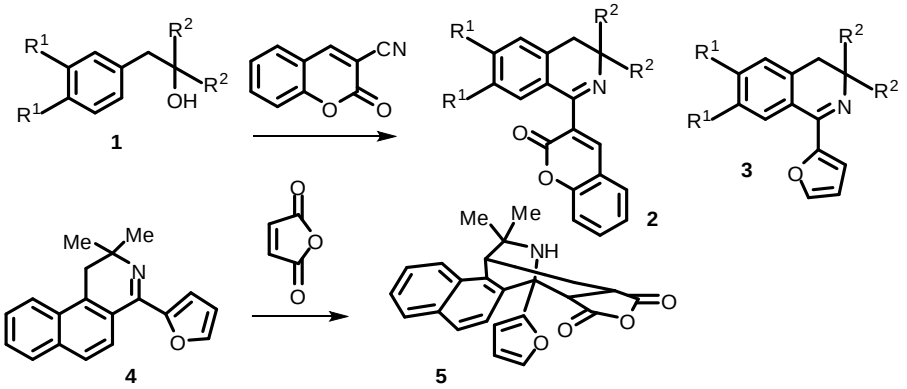
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИЗОХИНОЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА И ФУРАНА

О.В. Сурикова[1], А.Г. Михайловский[1], З.Г. Алиев[2]

[1]*Пермская государственная фармацевтичесекая академия, Пермь, Россия*
e-mail: neorghim@pfa.ru
[2]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

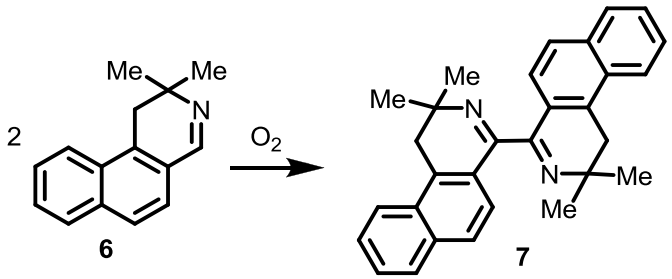
Соединения, имеющие в своей структуре одновременно изохинолин и кислородсодержащий гетероцикл, в литературе малоизвестны. Сочетание двух различных гетероциклических систем в одной молекуле часто приводит к проявлению неожиданных химических свойств и новым видам биологической активности. Целью данной работы является синтез гетероциклических систем, содержащих в молекуле одновременно изохинолин и кумарин или фуран.

Ранее нами были получены производные 1-(3-кумаринил)-изохинолина **2**. Синтез



представляет собой циклоконденсацию карбинолов общей формулы **1** с 3-цианокумарином (R^1=H, MeO, $2R^2$=2Me, $(CH_2)_5$ и др.). Аналогично реакцией с 2-цианофураном получены вещества **3**. Последние интересны тем, что содержат в своей структуре два диеновых фрагмента: систему 1-азадиена и фуран. Аналогично получены бензо[*f*]изохинолины, например, соединение **4**. В реакции диенового синтеза с использованием в качестве диена основания **4**, а в качестве диенофила малеинового ангидрида выделен аддукт **5**, структура которого доказана данными РСА.

При попытке осуществления азадиенового синтеза с участием соединения **6**, аналогичного **4**, но без фуранового заместителя, был выделен димер **7**, представляющий собой продукт окислительной димеризации. Его структура также доказана с помощью РСА.



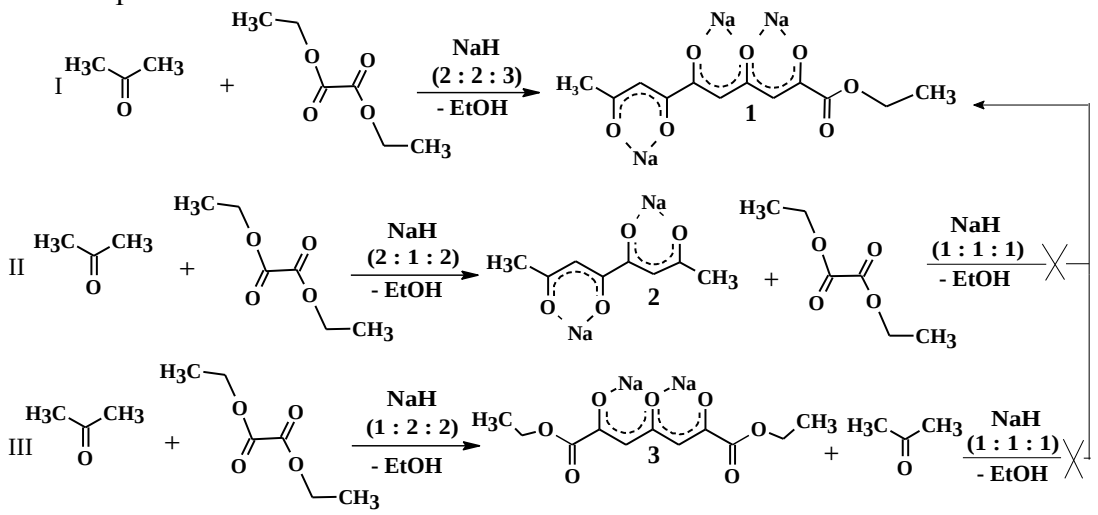
ОСОБЕННОСТИ КОНДЕНСАЦИИ КЛАЙЗЕНА АЦЕТОНА С ДИЭТИЛОКСАЛАТОМ: СИНТЕЗ 1-ЭТОКСИ-1,4,9-ТРИОКСО-2,5,7-ДЕКАТРИЕН-2,6,7-ТРИОЛАТА НАТРИЯ

Е. М. Мозгунова[1], А. В. Давыдова[1], П. П. Муковоз[2], В. О. Козьминых[1,3]

[1]*Оренбургский Государственный Университет, Оренбург, Россия*
[2]*Институт клеточного и внутриклеточного симбиоза, УрО РАН, Оренбург, Россия*
[3]*Пермский Государственный Педагогический Университет, Пермь, Россия*
e-mail: mozgunova_em@mail.ru

Поликарбонильные соединения с системой сопряженных α- и β-диоксофрагментов находят применение в органическом синтезе как реакционноспособные вещества, обладающие биологической активностью [1]. Известно, что в зависимости от соотношения исходных реагентов в конденсации Клайзена ацетона и диэтилоксалата образуются три-, тетра-, пента- или гексакарбонильные соединения, возможно выделение также более сложных поликетидов [2].

С целью разработки новых препаративных методов получения практически значимых гексакарбонильных соединений, содержащих β-трикетонное звено, изучена однореакторная конденсация ацетона и диэтилоксалата в присутствии гидрида натрия в соотношении 2:2:3 в среде толуола. Реакцию проводили в одну стадию (реакция I) или в две стадии с образованием на первом этапе натриевого енолята тетракетона **2** (реакция II), или натриевого енолята хелидоната **3** (реакция III). Ожидаемый продукт – 1-этокси-1,4,9-триоксо-2,5,7-декатриен-2,6,7-триолат натрия **1** образуется только в результате реакции I. Изучение реакций II и III показало, что интермедиаты **2** и **3** в дальнейшую конденсацию по второй стадии не вступают. Строение соединения **1** установлено методами ИК и ЯМР ^{1}H спектроскопии.



Литература

[1] В.О. Козьминых и др. Синтез, экологические аспекты безопасности три- и тетракарбонильных лигандов и конструирование на их основе *металла*-хелатов и *металла*-криптандов как потенциальных молекулярных магнетиков. *Вестник Оренбургского гос. ун-та. Проблемы экологии Южного Урала* (Часть 2). **2007**, *75*, с. 171-174.

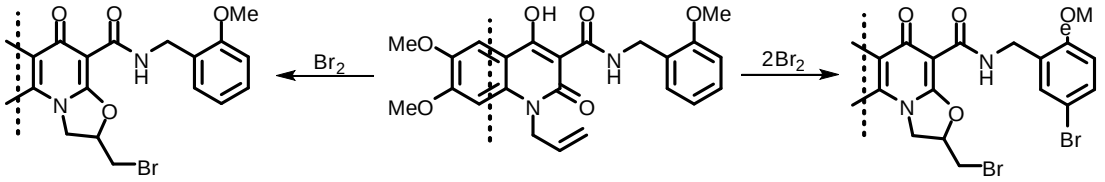
[2] В.О. Козьминых и др. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений (Обзор. Часть 1). *Вестник Оренбургского гос. ун-та.* **2007**, *3*, с. 112-122.

БРОМИРОВАНИЕ АРИЛАЛКИЛАМИДОВ 1-АЛЛИЛ-4-ГИДРОКСИ-6,7-ДИМЕТОКСИ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Е.В. Моспанова[1], И.В. Украинец[2], О.В. Бевз[2]

[1]*Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. Владимира Даля, Рубежное, Украина*
[2]*Национальный фармацевтический университет, Харьков, Украина*
e-mail: elena_mospanova@list.ru

Как было установлено нами ранее, алкиламиды 1-аллил-4-гидрокси-6,7-диметокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты при взаимодействии с эквивалентом брома в уксусной кислоте легко галогенциклизуются в 2-бромметил-7,8-диметокси-5-оксо-1,2-дигидро-5*H*-оксазоло[3,2-*a*]хинолин-4-карбоксамиды, тогда как при избытке брома реакция проходит дальше и заканчивается формированием комплексов дитрибромидов (4-алкилкарбамоил-2-бромметил-5-гидрокси-7,8-диметокси-1,2-дигидрооксазоло-[3,2-*a*]хинолиния) с бромом [1]. Такое же поведение в реакции с эквивалентом брома отмечено и в случае арилалкиламидов, продемонстрированное нами на примере 2-метоксибензиламида **1**. Однако с избытком брома реакция проходит иначе. Причина – наличие в амидном фрагменте дополнительного реакционного центра. В результате после первоначального образования оксазолохинолина **2** избыточный бром расходуется далее на электрофильное ароматическое замещение в бензильном фрагменте:



2 **1** **3**

Ациламинометильная и метоксигруппы являются *орто-пара*-ориентантами, поэтому закономерно ожидать конкуренции замещения. Отсюда установление строения продукта реакции сводится к определению местоположения атома брома в бензильном фрагменте. Такие задачи решаются с помощью спектроскопии ЯМР и ее приемов, в частности, ЯЭО. В растворе ДМСО-d_6 такое исследование результата не дало из-за совпадения сигналов МеО-групп, помешавшего произвести опыты по их селективному насыщению. Более подходящим оказался смешанный растворитель (ДМСО-d_6 – C_6D_6 в соотношении 1:1), позволивший беспрепятственно произвести эксперименты ЯЭО и однозначно установить, что атом брома в бензильном фрагменте находится в *пара*-положении по отношению к метоксильной группе, а продуктом реакции 2-метоксибензиламида **1** с двойным избытком брома является 5-бром-2-метоксибензиламид **3**. Кроме того, параллельно решен еще один, возможно не столь важный в установлении структуры, но довольно любопытный вопрос – конкретное отнесение в спектре ЯМР ^{1}H сигналов МеО-групп.

Литература

[1] И.В. Украинец, Е.В. Моспанова, А.А. Давиденко, С.В. Шишкина. Синтез, химические превращения и анальгетическая активность алкиламидов 1-аллил-4-гидрокси-6,7-диметокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты. *ХГС*. 2010, *№ 9*, 1345-1359.

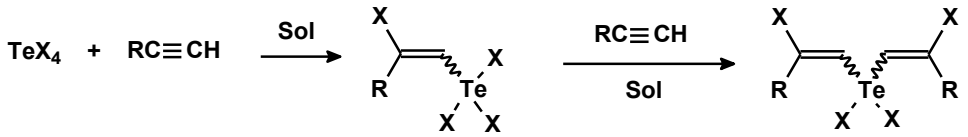
ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НОВЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БАЗЕ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ТЕЛЛУРА И АЦЕТИЛЕНОВ

М.В. Мусалова, В.А. Панов, А.Г. Хабибулина, С.А. Живетьева, В.А. Потапов, С.В. Амосова

Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН
Иркутск, Российская Федерация
e-mail: maria_musalova@irioch.irk.ru

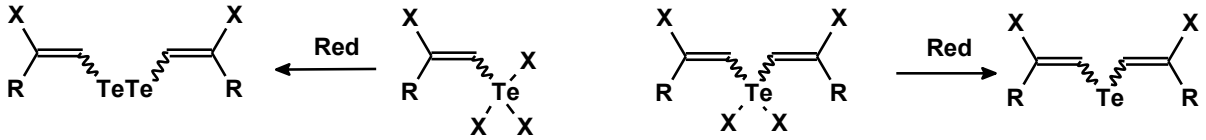
На основе систематического изучения реакций тетрахлорида и тетрабромида теллура с ацетиленами разработаны эффективные регио- и стереоселективные методы синтеза ненасыщенных теллурорганических соединений, перспективных в качестве реагентов для микроэлектроники и биологически активных веществ.

Впервые осуществлены реакции тетрахлорида [1,2] и тетрабромида теллура с ацетиленом. Установлено, что реакции протекают стереоспецифично как *анти*-присоединение и приводят к неизвестным ранее *E*-2-галогенвинилтеллуртригалогенидам и *E,E*-бис(2-галогенвинил)теллурдигалогенидам с выходами 70-96%. Это первые примеры *анти*-присоединения тетрагалогенидов теллура к ацетиленовым углеводородам.



X = Cl, Br; R = H, Bu, CH_2Cl, CH_2Br, Ph; Sol = CCl_4, C_6H_6, $CHCl_3$, CH_3CN, CH_2Cl_2

Реакции тетрагалогенидов теллура с замещенными ацетиленами протекают с образованием продуктов *син*-присоединения по правилу Марковникова, имеющих *Z*-конфигурацию. На основе реакций присоединения тетрагалогенидов теллура к гексину-1, фенилацетилену, пропаргилхлориду и пропаргилбромиду разработаны эффективные регио- и стереоселективные способы получения новых ненасыщенных теллурорганических соединений. Показана возможность селективного получения либо моноаддуктов, либо бис-аддуктов с выходами 84-98%.



X = Cl, Br; R = H, Bu, CH_2Cl, CH_2Br, Ph; Red = $Na_2S_2O_5$, $N_2H_4 \cdot H_2O$, $NaBH_4$

Восстановлением полученных соединений синтезированы ранее неизвестные дивинилтеллуриды и дивинилдителлуриды - перспективные полупродукты для получения новых теллурорганических соединений и синтоны для органического синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00543_а и 11-03-00810_а).

Литература

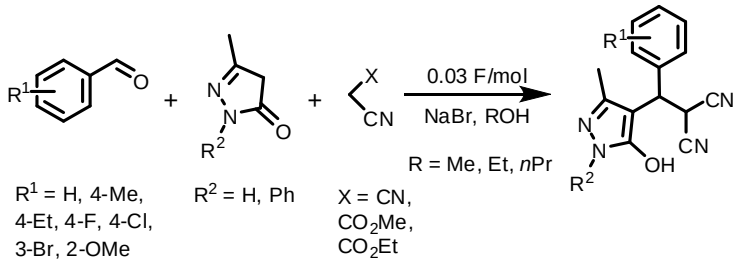
[1] В.А. Потапов, М.В. Мусалов, М.В. Мусалова, С.В. Амосова. Реакция тетрахлорида теллура с ацетиленом. *Известия АН. Серия химическая*. **2009**, *11*, 2327-2328.
[2] В.А. Потапов, М.В. Мусалова, С.В. Амосова. Синтез *E*-2-хлорвинилтеллуртрихлорида и *E,E*-бис(2-хлорвинил)дителлурида. *Известия АН. Серия химическая*. **2012**, *1*, 201-202.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННАЯ КАСКАДНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ, ПИРАЗОЛИН-5-ОНОВ И С-Н КИСЛОТ В ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРАЗОЛ-5-ОЛОВЫЕ СИСТЕМЫ

Р.Ф. Насыбуллин, М.Н. Элинсон, Г.И. Никишин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский проспект 47
E-mail: vimto@yandex.ru

Электрокаталитическая цепная каскадная трансформация ароматических альдегидов, 3-метил-2-пиразолин-5она и С-Н кислот в присутствии NaBr в качестве электролита приводит к образованию функционально замещенных пиразол-5-олов с выходами 80-97% по веществу и 2600-3200% по току (схема 1):
Схема 1.



Полученные соединения находят широкое применение в области биомедицинской химии. В настоящее время производные 4-замещенных 3-метил-2-пиразолин-5-онов, содержащие нитрильную группу, особенно замещенные 3-(5-гидрокси-3-метипиразол-4-ил)-3-арилпропионитрилы, представляют особый интерес как сердечно-сосудистые препараты вследствие ингибирования фосфодиэстеразы-1 и -5 в кровеносных сосудах [1].

Таким образом, в ходе работы предложен и систематически исследован метод электрокаталитической каскадной трансформации ароматических альдегидов, 3-метил-2-пирозолин-5-онов и С-Н кислот в соответствующие бициклические гетероциклические соединения.

Для проведения реакции используются доступные реактивы и оборудование, бездиафрагменная ячейка. Образующиеся соединения кристаллизуются непосредственно из реакционной смеси и не требуют дополнительной очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки ведущих научных школ РФ, грант № 4659.2012.3).

Список литературы

[1]. K. Yamazaki, N. Kusunose, K. Fujita, H. Sato, S. Asano, A. Dan, M. Kanaoka, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, *16*, 1371-1379.

ДИМЕРИЗАЦИЯ ФУРФУРИЛАМИНОВ – НОВЫЙ ПУТЬ К 5*H*,10*H*-ДИПИРРОЛО[1,2-*a*;1',2'-*d*]ПИРАЗИНАМ

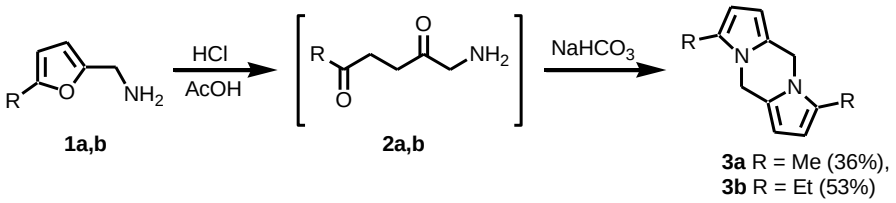
Т.А. Неволина[1], В.А. Щербинин[1], П.М. Шпунтов[1], А. В. Бутин[1,2]

[1]*НИИ ХГС Кубанского государственного технологического университета, Краснодар, Россия*
[2]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
e-mail: alexander_butin@mail.ru

Одним из важнейших свойств фурановых соединений, широко используемым в синтетической практике, является их способность к раскрытию цикла с образованием 1,4-дикетонов [1].

Нужно отметить, что в литературе отсутствуют сведения о реакции протолитического раскрытия фурфуриламинов, известно лишь, что эти соединения в условиях электрофильного раскрытия фуранового кольца дают 3-гидроксипиридины [2]. Поэтому целью данной работы являлось изучение поведения фурфуриламинов в присутствии кислот.

Нами было обнаружено, что при обработке фурфуриламинов **1a,b** смесью концентрированной соляной и ледяной уксусной кислот при температуре 60 °С в течение 4 ч и последующее нагревание этой смеси 1 ч в присутствии гидрокарбоната натрия приводит к образованию дипирроло[1,2-*a*;1',2'-*d*]пиразинов **3a,b** [3]. Предположительно реакция протекает через промежуточное образование 1,4-дикетонов **2a,b**, которые впоследствии димеризуются в соединения **3**.



Таким образом, мы разработали новый метод получения дипирроло[1,2-*a*;1',2'-*d*]пиразинов, основанный на рециклизации производных фурфуриламина. Как известно, ранее синтез дипирролопиразинов осуществляли из производных пирролов [4].

Строение соединений **3a,b** подтверждено ЯМР ^{1}H, ^{13}C и масс-спектрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00254-а) и министерства образования Пермского края.

Литература

[1] G. Piancatelli, M. D'Auria, F. D'Onofrio. Synthesis of 1,4-Dicarbonyl Compounds and Cyclopentenones from Furans. *Synthesis*. **1994**, 867-889.
[2] D.Y. Gin, K.M. Peese, Asymmetric Synthetic Access to the Hetisine Alkaloids: Total Synthesis of (+)-Nominine. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1654-1665.
[3] Т.А. Неволина, В.А. Щербинин, П.М. Шпунтов, А.В. Бутин Протолитическое раскрытие фурана в синтезе 5*H*,10*H*-дипирроло[1,2-*a*;1',2'-*d*]пиразинов. *ХГС*. **2012**, (в печати).
[4] H.R. Hensel. Aminale heterocyclischer α-Aldehyde. *Chem. Ber.* **1966**, 99, 868-871.

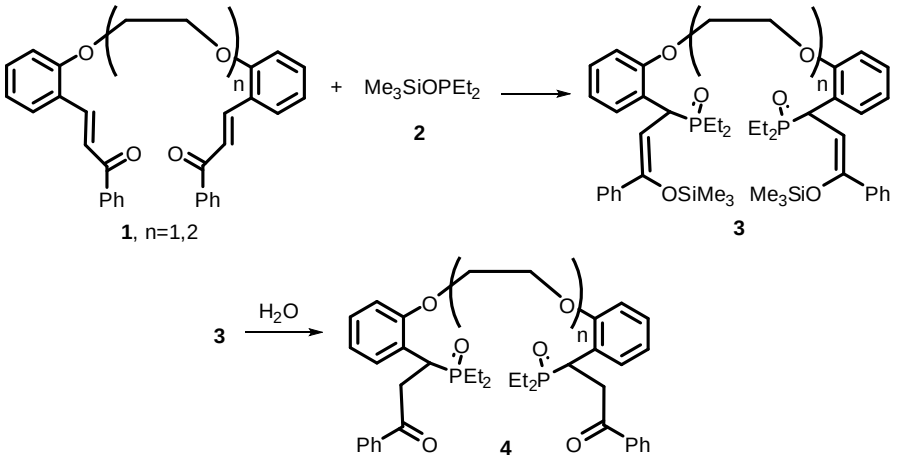
МОСТИКОВЫЕ ДИБЕНЗАЛЬАЦЕТОФЕНОНЫ В РЕАКЦИИ С ДИАЛКИЛ-О-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)ФОСФИНИТАМИ. СИНТЕЗ НОВЫХ *Р*-ПОДАНДОВ

А.В. Немтарев[1], Т.А. Баронова[1], В.Ф. Миронов[1], Г.Л. Русинов[2], Б.И. Бузыкин[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*
[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
e-mail: a.nemtarev@mail.ru

В современной органической химии все большую роль приобретают методы металлокомплексного катализа. Выбор металла в качестве координационного центра для составления каталитической системы неразрывно связан с выбором лиганда, в роли которого, зачастую, выступают фосфины. В связи с этим разработка новых удобных методов синтеза функционализированных фосфинов и их прекурсоров – фосфиноксидов является одним из актуальных направлений.

Известно, что *О*-силилированные фосфиниты проявляют высокую реакционную способность по отношению к альдегидам и кетонам. В настоящей работе предпринята попытка синтеза фосфорилированных подандов на основе реакции мостиковых дибензальацетофенонов (**1**) с *О*-триметилсилилдиэтилфосфинитом (**2**). В результате были получены силоксиаллилфосфиноксиды (**3**) с выходами, близкими к количественным. Дифосфиноксиды (**3**) представляют собой густые маслообразные вещества.



Дифосфиноксиды (**3**) подвергаются легкому гидролизу до кристаллических оксоалкилфосфиноксидов (**4**), которые весьма перспективны в качестве тетрадентантных лигандов для экстракции различных металлов.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ, федеральный контракт № 02.740.11.0633.

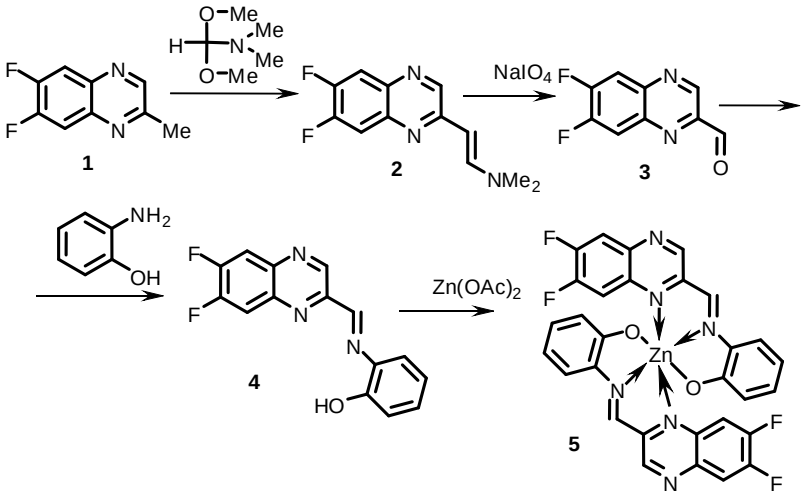
[2-(6,7-ДИФТОРХИНОКСАЛИН-2-ИЛМЕТИЛЕН)АМИНО]ФЕНОЛ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

Э.В. Носова[1], Т.В. Ступина[1], Н.А. Малых[1], Г.Н. Липунова[2], В.Н. Чарушин[2]

[1] *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, ул. Мира 19, e-mail: emily74@rambler.ru*
[2]*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН*

В последние годы возрос интерес к комплексам Zn(II) азометинов с гетероциклическими заместителями, поскольку такие соединения перспективны для применения в медицине в качестве флуоресцентных сенсоров [1].

Синтез неописанного ранее альдегида **3** осуществлен реакцией 2-метил-6,7-дифторхиноксалина **1** с диметилацеталем диметилформамида и окислением полученного интермедиата **2** периодатом натрия. На основе альдегида **3** получен азометин **4** и комплекс Zn(II) **5**, а также исследовано комплексообразование **4** с солями других металлов.



Спектр ЯМР ^{1}H комплекса **5** характеризуется отсутствием сигнала OH-группы, а также смещением сигналов протонов H^8, $H^{6'}$ и группы CH=N в слабое поле по сравнению с сигналами соответствующего лиганда **4**, и смещением сигналов протонов H^3 и $H^{3'}$ в сильное поле. Обсуждаются фотофизические свойства лиганда **4** и комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 11-03-00718).

Литература

[1] E. Knipping, I. U. Roche, S. Dufresne, N. McGregor, W.G. Skene. Selective fluorescence turn-on of a prefluorescent azomethine with Zn^{2+}. *Tetrahedron Letters*. **2011**, 52, 4385-4387.

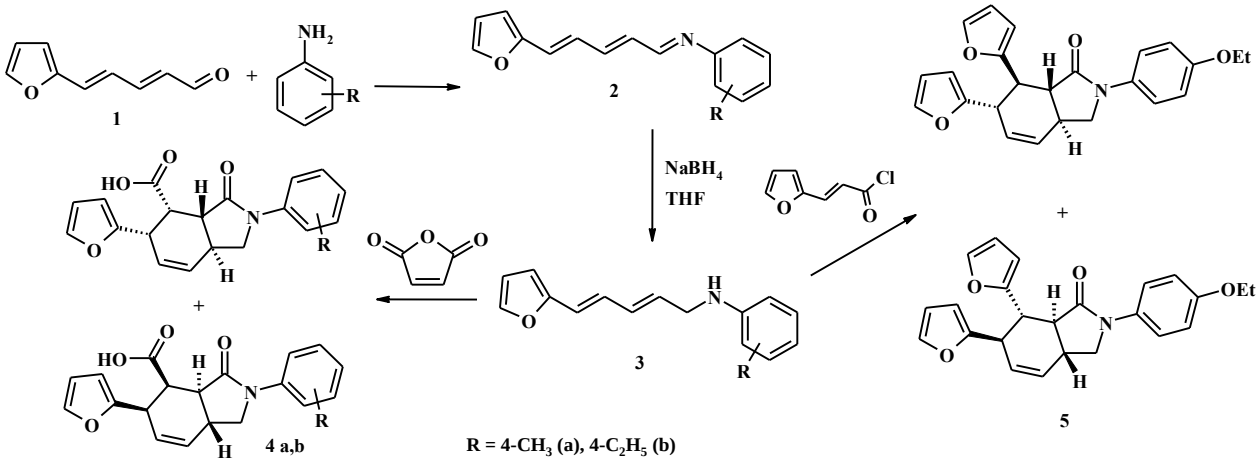
ТАНДЕМНЫЕ ЦИКЛИЗАЦИИ АРИЛ[5-(2-ФУРИЛ)-2,4-ПЕНТАДИЕНИЛ]АМИНОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И ХЛОРАНГИДРИДОМ 3-(2-ФУРИЛ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Ю.И. Горак[1], Р.З. Лытвын[1], Ф.И. Зубков[2], Е. Л. Моторыгина[2], А.О. Нещадин[1], В.С. Матийчук[1], Н.Д. Обушак[1]

[1]*Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, Украина*
[2]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
e-mail: obushak@in.lviv.ua

Ранее [1] нами установлено, что при взаимодействии арил[3-(5-R-2-фурил)аллил]аминов с малеиновым ангидридом происходит тандемная циклизация. На первой стадии имеет место *N*-ацилирование, а на второй – внутримолекулярная реакция Дильса-Альдера, в которой в качестве диеновой системы выступает экзоциклическая и эндоциклическая связи фурилвинильного фрагмента. В результате этой реакции получены производные фуро[2,3-*f*]изоиндол-4-карбоновой кислоты.

В настоящей работе мы исследовали в этом превращении винилоги замещенных [3-(2-фурил)аллил]аминов – фурилпентадиениламины **3**. Последние получены в две стадии из 5-(2-фурил)-2,4-пентадиеналей **1** через основания Шиффа **2**, которые восстанавливали боргидридом натрия. Установлено, что при взаимодействии аминов **3** с малеиновым ангидридом или хлорангидридом 3-(2-фурил)акриловой кислоты также происходит тандемная циклизация, конечными продуктами которой являются производные изоиндола **4**, **5**. В этих случаях в качестве диена выступает экзоциклический бутадиенильний фрагмент, а фурановые двойные связи в реакции участия не принимают.



Пространственное строение соединения **4a** подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Украинского государственного ФФИ (грант № F40.3/045) и РФФИ (грант № 11-03-90416-Укр_ф_а).

Литература

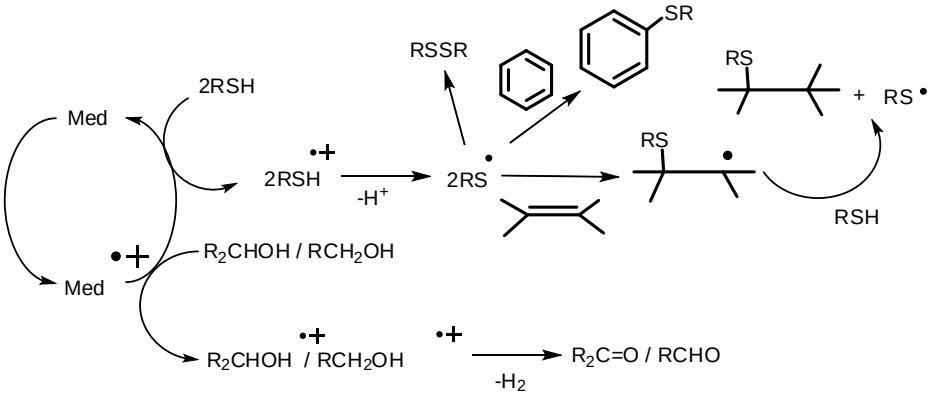
1. Горак Ю.И., Обушак Н.Д., Зубков Ф.И., Айриян И.К., Лытвын Р.З., Нещадин А.О., Матийчук В.С. // Материалы всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» / Тез. докл., 18–22 апреля 2011. Москва. С. 195.

ЭЛЕКТРОМЕДИАТОРЫ В ОКИСЛЕНИИ СПИРТОВ И ТИОЛОВ

А.О. Охлобыстин, А.В. Охлобыстина, Ю.Ю. Колдаева, Н.Т. Берберова

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
e-mail: ionradical@gmail.com

Поиск новых способов окисления спиртов и тиолов является актуальной проблемой органического синтеза. Данное направление исследований позволяет разрабатывать селективные методы с применением доступных реагентов и простых способов выделения продукта, создавать не только новые способы утилизации токсичных реагентов, но и вовлекать их в синтез ценных органических соединений. Известен положительный опыт применения медиаторных систем для окисления спиртов [1] и тиолов [2] на основе нитроксильных радикалов. Нами проведены реакции окисления спиртов и тиолов медиаторными системами, образующимися при электрохимическом окислении замещенных ароматических аминов (три-*n*-толиламин, три-*n*-бромфениламин, 2,2`,4,4`-тетраметоксидифениламина, N,N,N`,N`-тетраметил-1,4-фенилендиамина). Потенциал окисления рассматриваемых медиаторов значительно ниже потенциала окисления спиртов и тиолов, что позволяет проводить окисление при низких энергетических затратах, комнатной температуре и атмосферном давлении. Максимальное значение ΔE^* (снижение энергетического барьера) для спиртов и тиолов составляет 1.95В и 1.25В, соответственно. Механизм окисления спиртов и тиолов можно представить схемой:



Med - mediator; R = *i*-, *n*- Alk (C_3-C_8)

Из схемы реакции видно, что образующиеся в результате окисления медиаторами катион-радикалы тиоспирты фрагментируются с образование алкилтиильного радикала, который может вступать в реакцию димеризации или реагировать с соединениями, имеющими двойную связь. Электролиз спиртов в органических растворителях (ацетонитриле, хлористом метилене) в бездиафрагменной ячейке исключает дальнейшее окисление альдегидов до карбоновых кислот и обеспечивает селективность процесса, окисление вторичных спиртов ограничивается образованием соответствующих кетонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента МК-923.2012.3, Федеральной целевой программы (гос. контракт № 16.740.11.0594 от 31 мая 2011) и гранта РФФИ № 12-03-00513-а.

Литература

[1] Жукова И.Ю. Электрохимические процессы галогенирования и окисления… *Дис. доктора технических наук. Новочеркасск.* **2010**.
[2] Y.Kashiwagi. *Chem.Lett.* **1991**, *20*, 581.

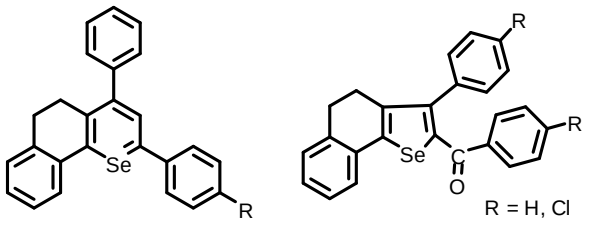
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕЛЕНОФЕНОВ, СЕЛЕНОХРОМЕНОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С СЕРОВОДОРОДОМ

А. В. Охлобыстина[1], Е.В. Шинкарь[1], О.В. Федотова[2], А.О. Охлобыстин[1], В.Ф.Абдулаева[1]

[1] *Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия*
[2] *Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*
e-mail: ionradical@gmail.com

Развитие химии органических соединений селена обусловлено их уникальными свойствами, что делает их применимыми в разных областях науки и промышленности. Селенорганические соединения используются для получения халькогенсодержащих полупроводниковых и оптических материалов, а так же окислителей и катализаторов. Среди данных соединений ведется успешный поиск ветеринарных и лекарственных препаратов. Установлено, что соединения производные селенофенов и селенохроменов обладают антиоксидантными свойствами.

Нами были изучены электрохимические свойства селенохроменов и селенофенов:



Механизм окисления данных соединений ECE (электрохимическая – химическая – электрохимическая стадии). На первой стадии происходит окисление до нестабильных катион-радикалов, которые подвергаются быстрому депротонированию. В случае селенохроменов, образующиеся катион-радикалы, окисляются до солей селенохромилия. Восстановление солей селенохромилия протекает в четыре обратимые стадии: по гетероциклическому кольцу до аниона, а также по конденсированному алициклу. В результате расчета кислотной функции изучаемых селенохроменов и селенофенов выяснено, что катион-радикалы селенофенов обладают большими кислотными свойствами, чем катион-радикалов селенохроменов.

Электрохимические исследования гетероциклических соединений селена в присутствии сероводорода показали образование адсорбционного комплекса, сопровождающееся исчезновением протона сероводорода на ЦВА и появлением нового пика окисления. В результате электролиза смеси (селенофен+сероводород) наблюдали образование продукта при потенциале 1.8В, что может соответствовать тиофену - продукту рециклизации селенофена. Однако квантово-химические исследование показали невыгодность данного направления реакции (+250 кДж), поэтому не исключено образование тиозамещенных производных селена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы (гос. контракт № 16.740.11.0594 от 31 мая 2011) и гранта РФФИ № 12-03-00513-а (2012 - 2014 гг).

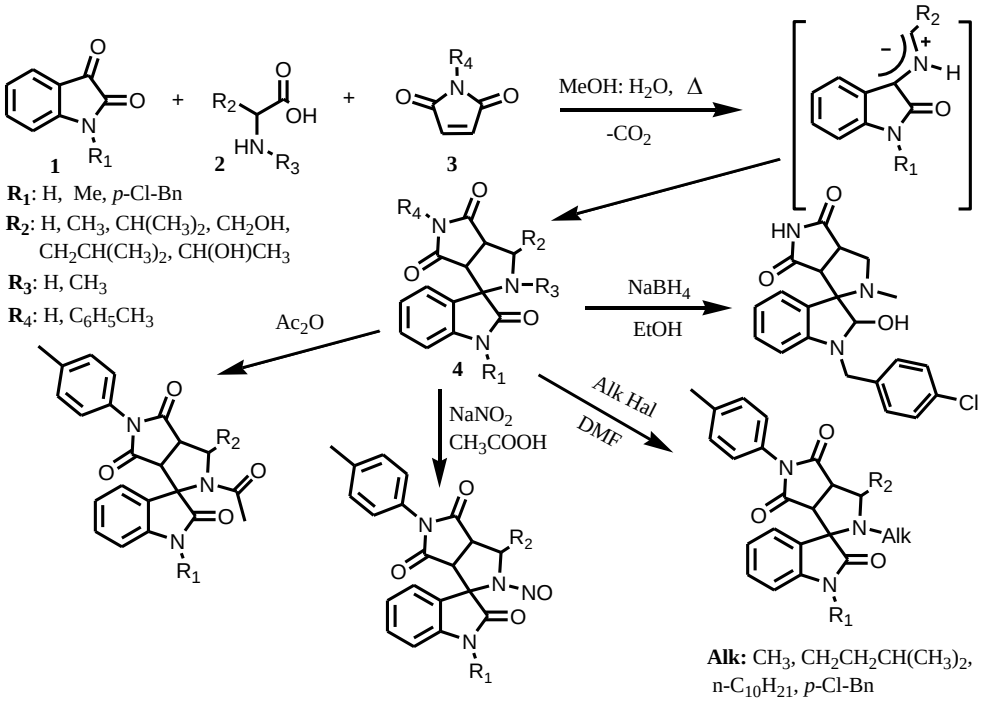
НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ 3-СПИРОПИРРОЛИДИНОКСИНДОЛОВ И ИХ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Т.Л. Павловская[1], В.В. Липсон[1,2], Р.Г. Редькин[2]

[1]*ГНУ НТК «Институт монокристаллов НАН Украины», пр. Ленина, 60, Харьков, Украина*
[2]*ГУ «Институт проблем эндокринной патологии им. В.Я. Данилевского АМН Украины», ул. Артема, 10, Харьков, Украина.*
e-mail: tetjanka1@yandex.ru

3-Спиропирролидиноксиндолы интересны благодаря широкому спектру биологических свойств. В первую очередь это относится к многочисленным алкалоидам и их производным, содержащим спиросочлененные оксиндольный и пирролидиновый фрагменты [1]. Наиболее эффективный способ синтеза указанных систем – мультикомпонентные реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов, полученных из изатина при взаимодействии его с α-аминокислотами с последующим декарбоксилированием, и различных диполярофилов [2–4].

Новые 3-спиропирролидиноксиндолы **(4)** получены конденсацией *N*-алкилизатинов **(1)**, α-аминокислот **(2)** и малеимидов **(3)**. Соединения **4** легко алкилируются, ацилируются и нитрозируются по *N*-атому пирролидинового кольца. Восстановление $NaBH_4$ приводит к 2-гидроксииндолу.



Литература

[1] R. Murugan, *Eur. J. Med*. **2009**, *44*, 3272–3279.
[2] D. Fokas, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2235–2238.
[3] A. Dandia, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5333–5337.
[4] T. Augustine Arul Prasad, *Der Pharma Chemica* **2011**, *3*, 293–299.

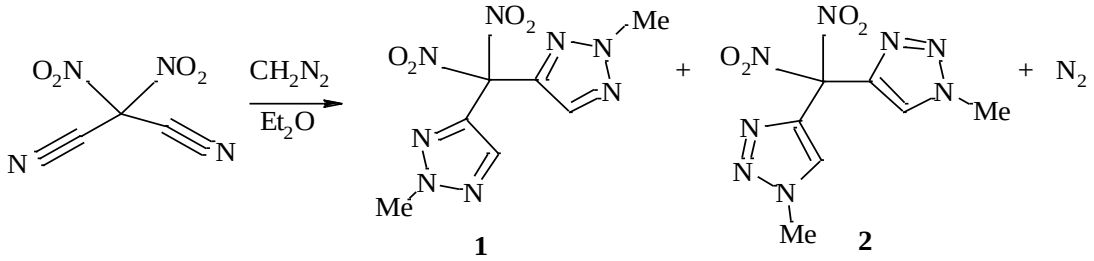
СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-[ДИНИТРО(2-МЕТИЛ-2*H*-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-ИЛ)МЕТИЛ]-2-МЕТИЛ-2*H*-1,2,3-ТРИАЗОЛА

И.Г. Пак, А.Г. Тырков

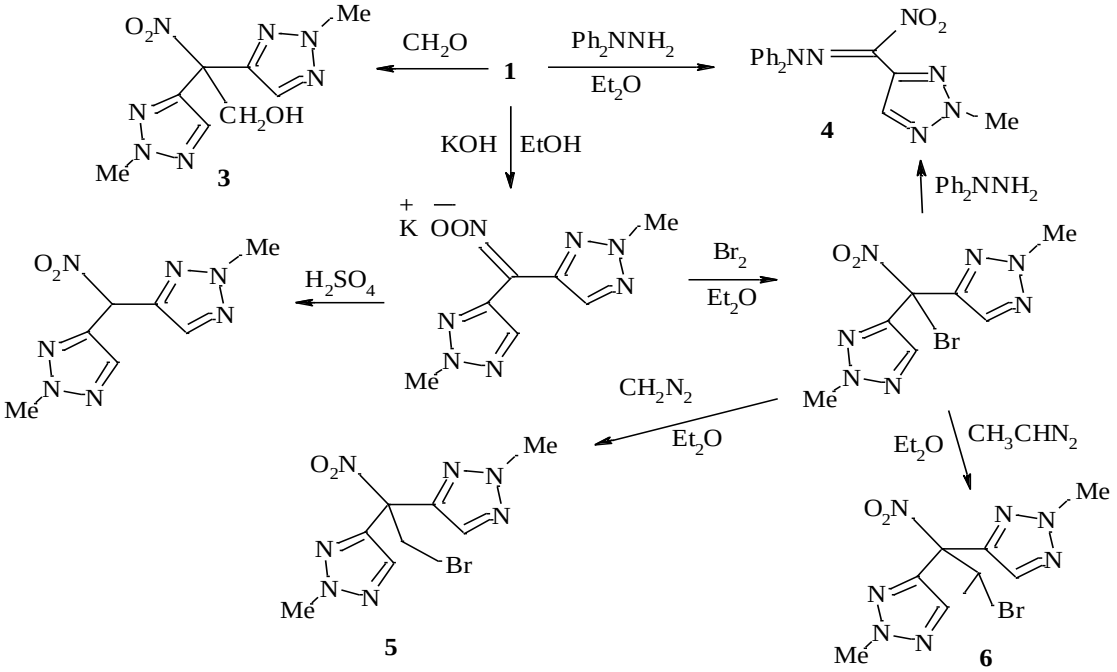
Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия
e-mail: tyrkov@rambler.ru

Ранее было установлено, что замещенные динитроацетонитрилы, имеющие активированную нитрильную группу, реагируют с алифатическими диазосоединениями с образованием соответствующих динитрометил 1,2,3-триазолов с выходами 52-58 % [1].

Нами осуществлен синтез 4-[динитро(2-метил-2*H*-1,2,3-триазол-4-ил)метил]-2-метил-2*H*-1,2,3-триазола **1** и его изомера **2** с выходами 42 % и 18 % соответственно.



Динитрометилтриазол **1**, являясь полифункциональным соединением, оказался реакционноспособным субстратом по отношению к ряду нуклеофильных реагентов, приводя к получению различных азагетероциклических соединений содержащих фармакофорные группы: гидроксиметильную **3**, нитрогидразонную **4**, бромалкильные **5**, **6.**



Литература

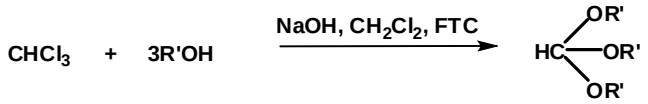
[1] И.А. Шевцова, А.Г. Тырков 2,2-Динитро-2-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил) ацетонитрил в реакции с диазометаном и диазоэтаном. *Журн. орган. химии*. **2007**, *43*, 1740-1741.

ОЛИГООКСААЛКАНОВЫЕ ПОДАНДЫ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ ТРИАЛКИЛОРТОФОРМИАТОВ

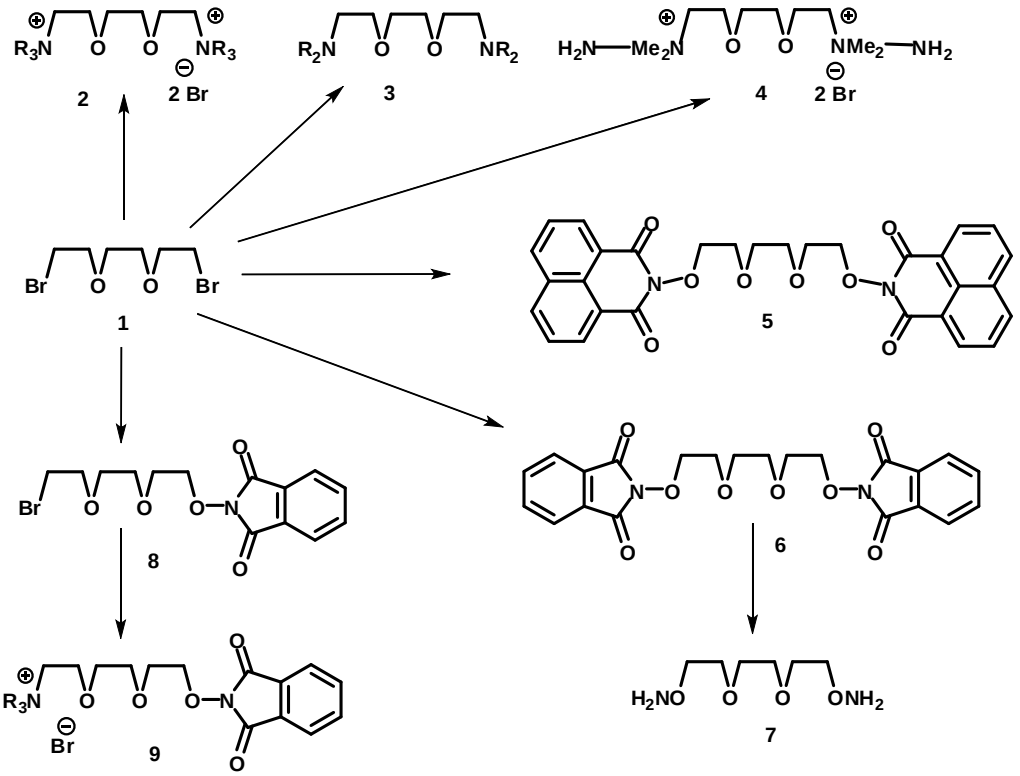
Штамбург В. Г., Паненко С.А., Штамбург В.В., Дистанов В.Б., Успенский Б.В.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе 21, Харьков , Украина
e-mail:svetaal@l.ua

На основе 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана (**1**) были получены поданды **2** – **9**. Некоторые из них оказались эффективными катализаторами межфазного переноса (FTC) в новом гетерофазном способе получения триалкилортоформиатов из хлороформа и щелочи.



где R’ = Me, Et, Pr, *n*-Bu



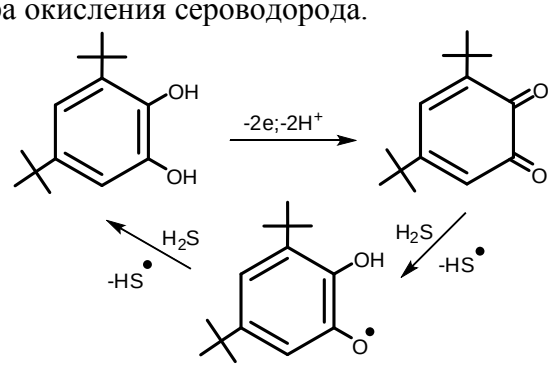
где R=Alk

РЕДОКС-СИСТЕМА «О-БЕНЗОХИНОН – КАТЕХОЛ» В РЕАКЦИЯХ СЕРОВОДОРОДА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Н.В. Петрова[1], И.В. Смолянинов[2], Е.В. Шинкарь[1], Н.Т. Берберова[1]

[1]*Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия*
[2]*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*
e-mail: paul-envier@mail.ru

В работе изучены реакции сероводорода с гексином-1, циклогексеном в условиях редокс-катализа с использованием системы «3,5-ди-*трет*-бутил-катехол – 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон». Продуктом электрохимического окисления 3,5-ди-*трет*-бутил-катехола ($E_{па}$ = 1.2 В) в ацетонитриле является соотвествующий *о*-бензохинон. Введение в раствор сероводорода способствует регенерации катехола и окислению H_2S до катион-радикала, который распадается с образованием активных тиильных радикалов [1]. Анодная активация катехола (1.30 В) путем генерирования в приэлектродной зоне одноэлектронного окислителя – *о*-бензохинона позволяет проводить непрямое окисление сероводорода. Совокупность протекающих ECE-стадий указывает на возможность применения системы «3,5-ди-*трет*-бутил-катехол – 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон» в качестве редокс-катализатора окисления сероводорода.



Электролиз раствора катехола (E =1.3 В, τ =1 час) в присутствии H_2S и гексина-1 приводит к накоплению в растворе алифатического сульфида $(C_6H_{13})_2S$ (26.51%) и дисульфида $(C_6H_{13}S)_2$ (7 %). Степень превращения катехола в *о*-хинон достигает 50%. При взаимодействии H_2S с циклогексеном в аналогичных условиях продуктом реакции является тиол – $C_6H_{11}SH$, выход которого по току составляет 20%. Увеличение времени электрохимического процесса ведет к повышению выхода циклогексантиола (26%) и степени превращения катехола в *о*-бензохинон (70%). Прямое электрохимическое окисление сероводорода (1.8 В) в присутствии циклогексена также способствует образованию циклогексантиола, однако выход тиола не превышает 5%.

Таким образом, использование системы «3,5-ди-*трет*-бутил-катехол – 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон» позволяет снизить энергетические затраты на окисление сероводорода по сравнению с прямым электрохимическим методом и проводить S-функционализацию ненасыщенных углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№12-03-00513), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК № 16.740.11.0441).

Литература

[1] Н.Н. Летичевская, Е.В.Шинкарь, Н.Т. Берберова, О.Ю. Охлобыстин. Катион-радикал сероводорода в роли сверхкислоты. *Ж. Общей химии.* **1996**, *66*, 1785-1787.

ДОМИНО-РЕАКЦИИ АРИЛГЛИОКСАЛЕЙ С 3(5)-АМИНОПИРАЗОЛАМИ И ЦИКЛИЧЕСКИМИ СН-КИСЛОТАМИ

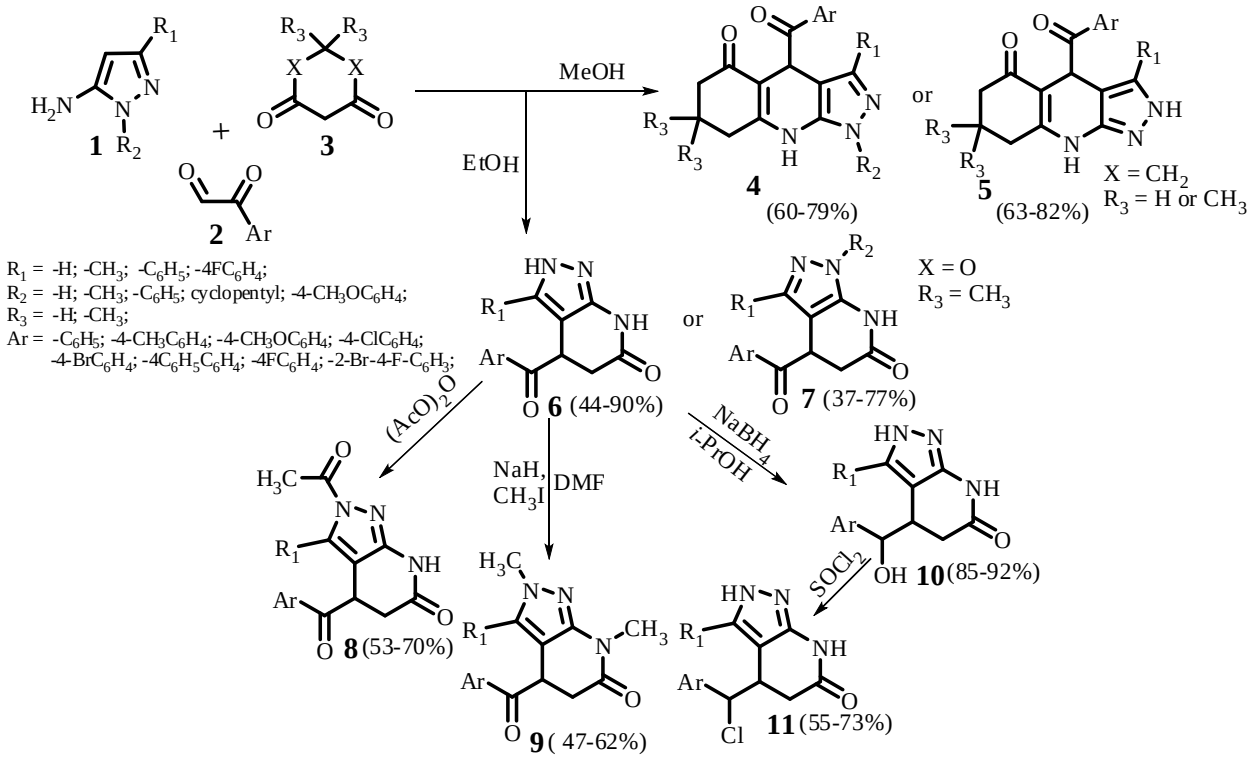
О.Н. Петрова[1], Л.Л. Замигайло[1], В.В. Липсон[1,2]

[1]*ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАНУ, Харьков, Украина*
[2] *ГУ «Институт проблем эндокринной патологии им. В. Я. Данилевского НАМНУ», Харьков, Украина*

e-mail: olesya.demidchencko@yandex.ru

Новые домино-реакции с участием арилглиоксалей, 3(5)-аминопиразолов и циклических СН-кислот – эффективный метод построения частично гидрированных азолоазиновых систем [1,2]. Несмотря на возможность альтернативного пути реакции с участием N^1-атома пиразольного цикла, взаимодействие проходит региоселективно по C^4-атому и приводит к образованию частично гидрированных пиразолопиридинонов и пиразолохинолинонов, а не пиразолопиримидиноновых и пиразолохинозалиноновых циклов.

Изучены отдельные химические свойства пиразоло[3,4-*b*]пиридинонов **6**: алкилирование, ацилирование, восстановление карбонильной до гидроксигруппы и ее последующее нуклеофильное замещение на атом галогена.



Литература

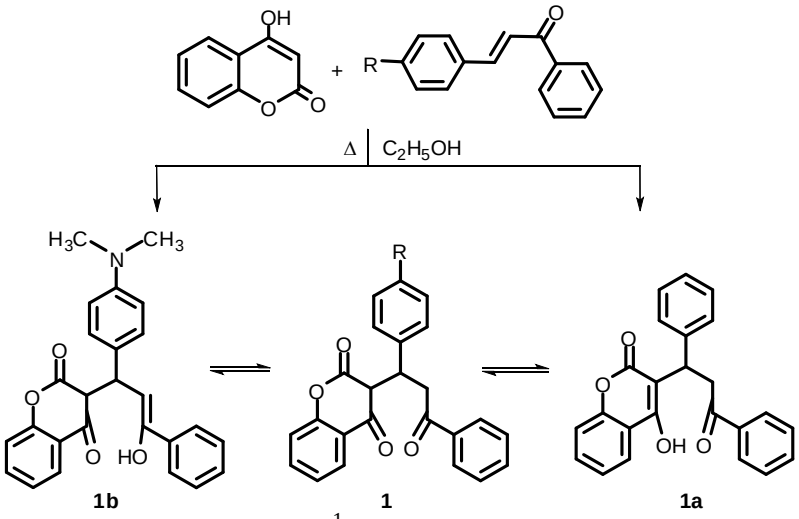
[1] V.V. Lipson, N.Yu. Gorobets. *Mol. Divers.* **2009**, *13*, 399-419.
[2] V.V. Lipson, M.G. Shirobokova, O.V. Shishkin, S.V. Shishkina. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 1015-1021.

ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНОНИЛ-2*H*-ХРОМЕН-2-ОНОВ

Платонова А.Г., Кумаргалиева Д.Н. Мажукина О.А., Федотова О.В.

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Институт химии, 410012, Саратов, ул. Астраханская 83, Россия, e-mail: grigoryevaoa@mail.ru

Впервые изучена возможность реализации таутомерного равновесия (кетон-енол) в ряду неизвестных ранее 3-(1,3- дифенил-3-оксопропил)-3*H*-хромен-2,4-диона **(1a),** его 3-**(**1-(4-диметиламинофенил)-3-фенилпропильного) аналога (**1b**), полученных путем конденсации Михаэля 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она с 1,3-дифенил- и 1-фенил-3-(4-диметиламинофенил)-2-пропен-1-онами. Для соединения **1b** обнаружена возможность существования в нетипичной для 3-замещенных 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-онов енольной форме - 3-(1-(4-диметиламинофенил)-3-гидрокси-3-фенилаллил)-3*H*-хромен-2,4-диона, что подтверждается расчетными данными и ЯМР спектроскопией.



Так, сравнительный анализ ЯМР^{1}H спектров соединений **1a** и **1b** показал полное несовпадение сигналов резонирующих протонов. Для первого 2*H*-хромен-2-она **(1a)** ($CDCl_3$) отмечены два двойных дублета протонов метиленового звена при 3.78 м.д. ($J(H_a^2H^1)$=2 Гц, $J(H_a^2H_b^2)$=19 Гц) и при 4.47 м.д. ($J(H_b^2H^1)$=10 Гц, $J(H_a^2H_b^2)$=19 Гц) и двойной дублет метинового протона (4.94 ($J(H^1H_a^2)$=2 Гц, $J(H^1H_b^2)$=10 Гц)), тогда как в спектре 3H-хромен-2-она **1b** как в $CDCl_3$, так и в DMSO-d_6, наблюдаются идентичные сигналы, а именно два дублета метинового при C_3' 3*H*-хромен-2,4-дионового фрагмента и винильного протонов при 4.25 и 4.54 м.д. и триплет третичного протона при C_1 4.25 м.д. с одинаковыми КССВ 10 Гц.

Для объяснения особенности строения формы **1b** нами в программном комплексе Gamess, используя неэмпирический метод B3LYP с валентно расщепленным базисом 6-31G(d,p), проведены квантово-химические расчеты геометрии всех возможных структур, возникающих при енолизации соединения **1** с учетом строения заместителя при C_1 пропанонильного заместителя. Енолизация алифатического фрагмента в субстрате **1b** делает данную структуру более выгодной, о чем свидетельствуют наиболее приближенные к стандартному углы для sp^3-гибридных атомов углерода (111°17'-112°80'). Такого типа структура устойчива как в твердом состоянии в соответствии с данными ИК спектроскопии, так и в полярных и неполярных растворителях. Образование различного типа енольных форм для соединений **1a** и **1b** подтверждается и различным их поведением под действием нуклеофильных реагентов и при комплексообразовании.

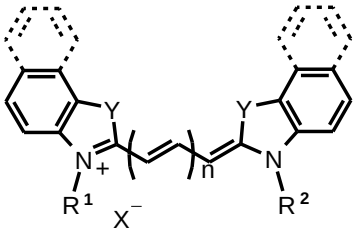
СИНТЕЗ НОВЫХ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И САМОСБОРКА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

Н.М. Подвальная,[1] А.С. Никифоров,[1] М.В. Фомина,[1] А.И. Ведерников,[1] Л.Г. Кузьмина,[2] С.П. Громов[1]

[1]Центр фотохимии РАН, Москва, Россия
[2]ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
e-mail: fomina@photonics.ru

Создание светочувствительных и светоизлучающих супрамолекулярных систем, способных к фотоиндуцированному переносу энергии и электрона, представляет значительный интерес для органической нанофотоники.

Нами синтезированы новые симметричные и несимметричные моно-, три-, пента- и гептаметиновые цианиновые красители ряда бензотиазола, индоленина и бензиндоленина, содержащие различные заместители у атомов азота.



Y = S, CMe_2; n = 0 - 3

Строение полученных соединений было доказано с помощью ЯМР ^{1}H- и ^{13}C-, ИК-, электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и подтверждено данными элементного анализа.

Изучено образование супрамолекулярных комплексов синтезированных красителей с макроциклическими соединениями в органических и водных растворах. Определены константы их устойчивости.

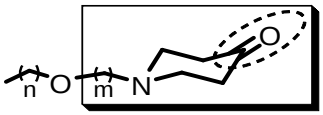
Синтезированные цианиновые красители и супрамолекулярные системы на их основе могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток в биологии и медицине, а также в качестве компонентов в светочувствительных молекулярных устройствах.

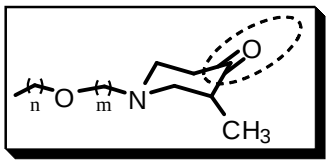
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Президиума РАН.

УДИВИТЕЛЬНЫЕ *N*-АЛКОКСИАЛКИЛ γ-ПИПЕРИДОНЫ

К.Д. Пралиев, В.К. Ю, Т.К. Искакова
АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, Казахстан
e-mail: praliyev@rambler.ru

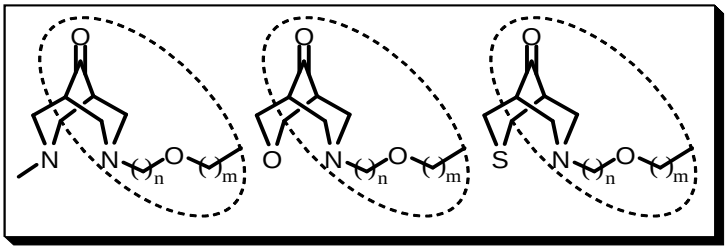
Успех исследований по синтезу потенциальных лекарственных веществ во многом зависит от выбранного «строительного блока», т.е. исходного синтона. В настоящем сообщении приводятся данные о ключевых полупродуктах НИР лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ. При их выборе мы руководствовались следующими критериями, как то: технологическая доступность, включающая простоту синтеза и доступность исходных реагентов, наличие в молекуле реакционноспособных центров, характеризующих ее синтетический потенциал. Одним из таких блоков являются *N*-алкоксиалкилпиперидоны-4, и, в частности, 1-(2-этоксиэтил)-4-оксопиперидин – ключевой полупродукт синтеза анальгетика ***просидола***. Кроме того, на его основе получен гидрохлорид 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-бензоилоксипиперидина (***казкаин***), рекомендованный на вторую стадию клинических испытаний по двум показаниям – в качестве местного анестетика и антиаритмика. Среди продуктов модификации по кетогруппе *N*-алкоксиалкилпиперидонов-4 найдены анальгетики, анестетики, иммуностимуляторы, антигипоксанты, сердечно-сосудистые, спазмолитические и антибактериальные средства.

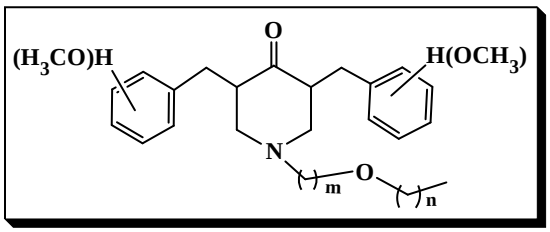




Введение метильной группы в 3 положение цикла оказало существенное влияние на биологическую активность веществ, синтезированных на основе 1-алкоксиалкил-3-метил-4-оксопиперидинов.

Результаты, полученные в моноциклическом пиперидиновом ряду, послужили отправной точкой для разработки бициклических синтонов, главное требование создания которых состояло в наличии в молекуле *N*-алкоксиалкил-4-кетопиперидинового фрагмента. В новых бицикло[3.3.1]нонано-вых структурах *N*-алкоксиалкилпипериди-новый цикл сочленен с насыщенным шестичленным аза-, окса- или тиа-циклическим фрагментом. Усложнение структуры молекулы явилось причиной не только изменения конформационного поведения молекулы, но и ее фармакологических свойств. Самым невероятным фактом оказалась способность *N*-алкоксиалкил-3,7-дигетера(*N,N*-, *N,S*- и *N,O*-)-бицикло[3.3.1]нонанов, полученных восстановлением соответствующих кетонов в условиях реакции Кижнера-Вольфа, вызывать анальгезию, значительно превышающую действие стандартных препаратов. В 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонановом ряду также выявлены эффективные ненаркотические анальгетики и антагонисты опиатов.



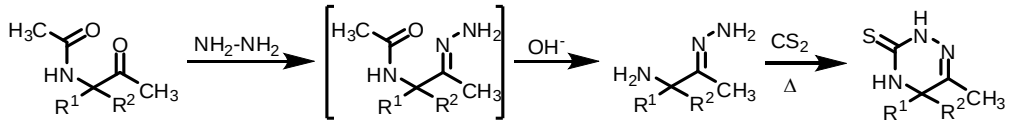


Арилметильный заместитель, введенный в 3 и 5 положения пиперидинового кольца, обусловил появление местноанестезирующего, спазмолитического и антиаритмического действия.

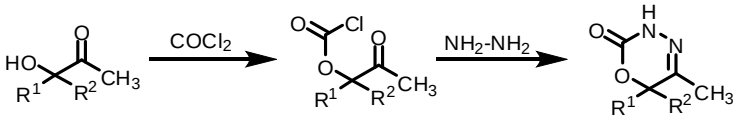
НОВЫЕ ПОДХОДЫ В СИНТЕЗЕ ТРИАЗИНОВЫХ И ОКСИДИАЗИНОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Пулатов Э. Х., Исобаев М. Д.
Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ, Айни 299, Душанбе, Таджикистан
E mail: coordin@yandex.ru

При взаимодействии гидразингидрата с тиазолидинтионами, содержащими этиленовую связь в 5-положении происходит расширение цикла, механизм котрого рассмотрен в работах [1-2]. Нами проведено исследование возможности альтернативного пути для построения триазиновых и оксидиазиновых гетероциклов исходя из амидокетонов **1-3** и оксикетонов **4-5** [3-4] по схеме:



1,6,11 $R^1=R^2=CH_3$ **6-8** **11-13**
2,7,12 $R^1=CH_3$, $R^2=C_2H_5$
3,8,13 $R^1= R^2=C_2H_5$



4,9,14 $R^1=R^2=CH_3$ **9-10** **14,15**
5,10,15 $R^1=CH_3$, $R^2=C_2H_5$

Взаимодействие, приводящее к образованию продуктов **11-15**, протекает с выделением сернистого газа (**11-13**) или HCl (**14,15**), минуя стадию тиазолидинтионов**.** Конечными продуктами являются триазиновые **11-13** и оксидиазиновые **14,15** шестичленные гетероциклы, основные физико-химические константы, которых идентичны ранее полученным триазинам [1-2].

Литература

[1] Пулатов Э.Х., Исобаев М.Д. Двухстадийное построение триазинтионового цикла. *Доклад АН РТ* **2007**, *50*, 442-445.
[2] Safarov S., Pulatov E., Kukaniev M., Kolshorn H., Meier H. Ring Expansion of 5-Methylene-thiazolidine-2-thione. *J. Heterocyclic Chem*. **2009**, *46*, 552.
[3] Исобаев М.Д., Венгер Э.Ф., Глазунова Е.М. ЯМР хиральных молекул V. Внутримолекулярные и анизатропные взаимодействия в амидокетонах. *ЖорХ* **1987**, Вып. *1*, 139-145.
[4] В.И. Никитин. Третичные глицерины ацетиленового и этиленового рядов и их химические превращения. *Труды Акад. наук ТаджССР, Ин-т химии* **1961**, *4*, 12.

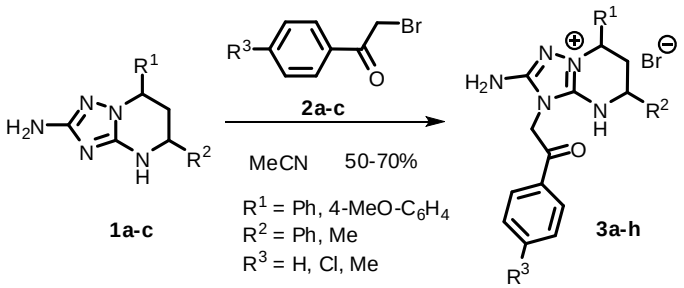
СИНТЕЗ МЕЗОИОННЫХ ИМИДАЗО[2,1-*c*][1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ЧАСТИЧНО ГИДРИРОВАННЫХ 2-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ С БРОМКЕТОНАМИ

Д.А. Пятаков, А.В. Астахов, А. Н. Соколов, В.М. Чернышев

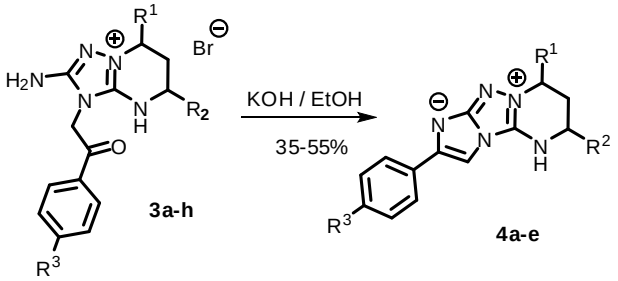
Южно-Российский государственный технический университет (НПИ), химико-технологический факультет, Новочеркасск, Россия
e-mail: pit2_quaker@mail.ru

На данный момент в литературе описаны лишь реакции частично гидрированных 2-амино-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов с электрофильными реагентами [1], взаимодействие же с биэлектрофильными реагентами и, в частности, с галогенкетонами, не исследовалось.

Нами была изучена реакция частично гидрированных 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов с бромкетонами в нейтральной среде. Взаимодействие 4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов **1a-c** с бромкетонами **2a-c** в ацетонитриле протекает селективно с образованием соединений **3a-h**, которые являются продуктами кватернизации по атому азота N^3, с высокими выходами.



Обработка полученных солей **3a-h** основанием приводит к внутримолекулярной конденсации с образованием мезоионных имидазо[2,1-*c*][1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов **4a-e** с умеренными выходами.



Работа выполнена при финансовой поддержке МОиН РФ (ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 2013 г.", ГК П1297

Литература

[1] Чернышев В.М., Соколов А.Н., Хорошкин Д.А., Таранушич В.А. 2-Амино-4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидины: синтез и реакции с электрофильными реагентами. *ЖОрХ* **2008**, *44*, 724-731.

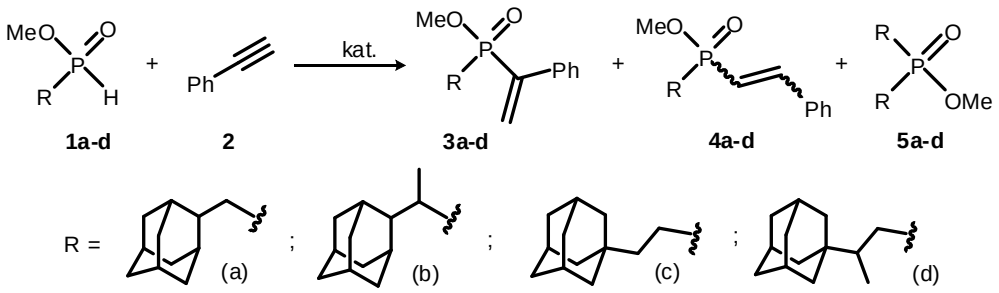
Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ *O*-МЕТИЛ-(АДАМАНТИЛАЛКИЛ)ФОСФОНИТОВ К ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНУ

А.Н. Резников, Е.П. Кутумова, Ю.Н. Климочкин

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
e-mail: orgphosphorus@yandex.ru

Присоединение гидрофосфорильных производных по кратным связям, катализируемое комплексами переходных металлов, является эффективным синтетическим подходом к созданию новых фосфор-углеродных связей, имеющим перед аналогичными радикальными и ионными процессами ряд преимуществ: высокая хемоселективность, возможность изменения регионаправленности реакции путем варьирования металлокомплексного катализатора, осуществление асимметрического присоединения при использовании хиральных металлокомплексов. Комплексы Pd(0) и Rh(I) являются эффективными катализаторами присоединения диалкилфосфитов, алкилгипофосфитов и вторичных фосфиноксидов к алкенам и алкинам. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в каталитическом гидрофосфорилировании непредельных соединений, присоединение эфиров фосфонистых кислот по кратным связям в условиях металлокомплексного катализа остается малоизученным процессом.

Нами показано, что фосфониты с адамантилсодержащими заместителями **1a-d** присоединяются к фенилацетилену **2** в присутствии комплексов $[Pd(Ph_3P)_4]$ и комплекса Pd(0), генерируемого *in situ* из $[PdCl_2(Ph_3P)_2]$ с преимущественным образованием продуктов α-присоединения **3a-d**:



Активность фосфонитов **1a-d** в реакции присоединения определяется строением адамантилсодержащего заместителя, и наибольшая активность достигается в случае *O*-метил(1-адамантилметил)фосфонита **1a**.

Использование в качестве катализаторов комплексов Cu(I) с диаминными и фосфиновыми лигандами приводит к образованию бис(адамантилалкил)фосфинатов **5a-d** и продуктов β-присоединения **4a-d** в качестве минорных компонентов.

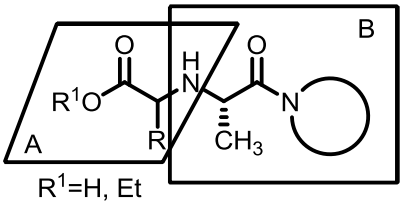
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы», государственный контракт № П418 от 12 мая 2010 г.

РАЗРАБОТКА МИКРОВОЛНОВОГО МЕТОДА СИНТЕЗА ПОТЕНЦИАЛЬНО БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ФРАГМЕНТАМИ ДВУХ АМИНОКИСЛОТ, СВЯЗАННЫХ ОБЩЕЙ АМИНОГРУППОЙ

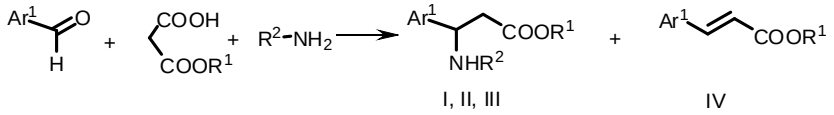
Н.Н. Романова ,[1] И.И. Рыбалко,[1] Т.Г. Талло ,[2] В.И. Теренин,[1] Н.В. Зык,[1] В.К. Швядас[3]

[1]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,119991, Москва, Ленинские Горы, 1,стр. 3;
[2]Национальный институт охраны здоровья, Хиiу 42,11619, Таллин, Эстония;
[3] Факультет биоинженерии и биоинформатики и НИИ физико-химической биологии им, А.Н.Белозерского МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
e-mail:romanova@org.chem.msu.ru

Сегодня в медицинской практике в качестве антигипертензивных препаратов широко используются ингибиторы ангиотензинпревращающего фермента, в состав молекул которых входят фрагменты двух α-аминокислот, связанных не пептидной связью, а общей аминогруппой. Таковыми являются ренитек, престариум, моэксиприл, рамиприл и другие антигипертензивные аналоги с общей формулой:



В настоящее время усилился интерес химиков, генетиков и медиков к β-АК, которые, во-первых, сами по себе являются физиологически активными соединениями, во-вторых, их производные, в отличие от α-аминокислотных, благодаря их устойчивости к действию ферментов, не имеют фармакологических ограничений и показывают интересную биологическую активность [1]. Продолжая исследования в области микроволнового синтеза и изучения стереохимии производных биоактивных β-амино-β-арилпропионовых кислот, получающихся по реакции Родионова [2], мы расширили границы применения трехкомпонентной конденсации Родионова, впервые использовав в качестве аминной компоненты не аммиак (синтез **I**) или амины (синтез **II**), а аминокислоты для получения потенциально биологически активных соединений **III** с фрагментами двух аминокислот, связанных общей аминогруппой:



I $R^1=R^2=H$
II $R^1=Alk$; $R^2=CH(Ph)CH_3$
III $R^1=Et$; $R^2=CH(Ar^2)(CH_2)_nCOOEt$; n=0,1,2

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 16.512.11.2240).

Литература

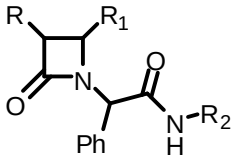
[1] Н.Н. Романова, Т.Г. Талло, И.И. Рыбалко, Н.В. Зык, В.К. Швядас *ХГС*, **2011**, 483-512.
[2] Н.Н.Романова, А.Г.Гравис, П.В.Кудан, И.Ф.Лещева, Н.В.Зык *ЖОрХ*, **2003**, *39*, 738-743.

РАЗРАБОТКА УЛЬТРАЗВУКОВОГО МЕТОДА СИНТЕЗА β-ЛАКТАМОВ

Н.Н. Романова[1], И.И. Рыбалко[1], Т.Г. Талло[2], Д.В. Давыдов[1], В.И. Теренин[1], Н.В. Зык[1], В.К. Швядас[3]

[1] *Химфак МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1, стр 3;*
[2] *Национальный институт охраны здоровья, Хиiу 42, 11619, Таллин, Эстония:*
[3] *Факультет биоинженерии и биоинформатики и НИИ физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*
e-mail: romanova@org.chem.msu.ru

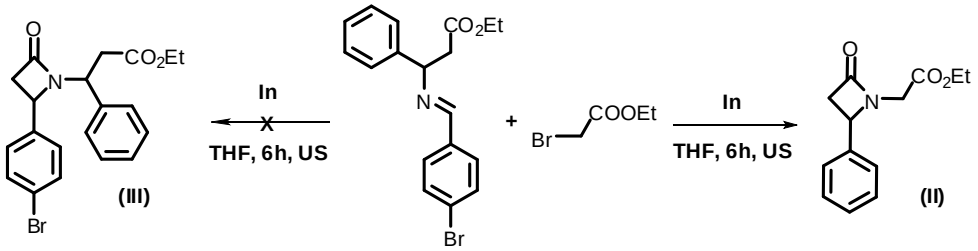
Класс β-лактамных антибиотиков подразделяется на несколько семейств. Наиболее важные из них – пенициллины, цефалоспорины, тиенамицин, пенемы и карбопемены – содержат в своих конденсированных структурах β-лактамный фрагмент с карбоксиметильным заместителем у атома азота. Известно [1], что очень близкие аналоги таких β-лактамов с амидным фрагментом фенилглицина **I** являются многообещающими ингибиторами HIV протеазы:



(I)

В конце 2011 г. испанские авторы [2] получили β-лактамы на основе интересной реакции *N*-бензилидениминов сахаров с эфирами α-бромкарбоновых кислот в присутствии металлического индия, который участвует в образовании сложного координационного переходного состояния, отвечающего за диастереоселективность процесса.

Нами подано в редакцию *ЖОрХ* краткое сообщение о синтезе иминов β-арил-β-аминокислот в воде [3]. Оказалось, что реакция наших оснований Шиффа в условиях работы [2] идет в другом направлении и приводит к β-лактаму **II**, а не к ожидаемому **III**:



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 16.512.11.2240).

Литература

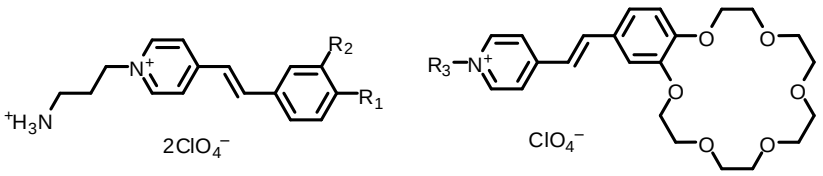
[1] T. Sperka, P. Bagossi, J. Tözsér, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2005**, *15*, 3086.
[2] R.G. Soengas, Y. Segade, C. Jimenes, J. Rodriges, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 2617.
[3] Н.Н. Романова, И.И. Рыбалко, Т.Г. Талло, Н.В. Зык, В.К. Швядас, *ЖОрХ* (Рег. № 29-11).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ФОТОХИМИЯ ГЕТЕРОДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРИЛПИРИДИНА

И.В. Савин[1,2], С.К. Сазонов[2], Е.Н. Ушаков[3], С.П. Громов[2]

[1]*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*
[2]*Центр фотохимии РАН, Москва, Россия*
[3]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
e-mail: ivan.savin@phystech.edu

Синтезированы аммониоалкильные (**A**) и краунсодержащие (**B**) производные стирилпиридина (примеры даны на рисунке).



A **B**

Изучены основные фотофизические и фотохимические свойства полученных соединений в растворах. Определены квантовые выходы прямой и обратной *транс-цис* фотоизомеризации в ацетонитриле. Спектрофотометрическим методом установлено, что соединения **A** и **B** способны образовывать гетеродимеры благодаря взаимодействию катион аммония–макроцикл. Определены спектры поглощения и константы устойчивости гетеродимерных комплексов (при фиксированной ионной силе раствора).

Изучено влияние комплексообразования на фотохимию производных стирилпиридина. Установлено, что гетеродимерные комплексы могут подвергаться стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Российской академии наук

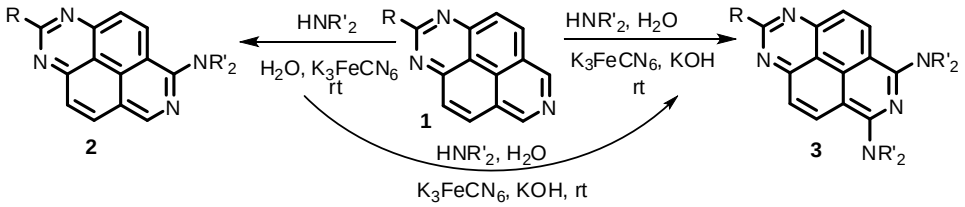
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ И АЛКИЛАМИНИРОВАНИЕ 1,3,7-ТРИАЗАПИРЕНОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Н.А. Сайгакова, О.П. Демидов, И.В. Боровлев

Ставропольский государственный университет
355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1а; e-mail: k-biochem-gcs@stavsu.ru

Современная методология окислительного нуклеофильного замещения водорода (ONSH) в ряду нитроаренов и гетаренов применительно к синтезу аминов предполагает действие окислителя на раствор субстрата в жидком аммиаке или амине. Лучшим окислителем признан биспиридиновый комплекс перманганата серебра ($AgPy_2MnO_4$) [1].

Мы же обнаружили, что 1,3,7-триазапирены (**1**) можно аминировать в водно-диоксановом растворе аммиака в присутствии весьма дешевого окислителя ($K_3Fe(CN)_6$). Реакция протекает при 50-55 °С с образованием 6-аминопроизводных (**2**, R’ = H) с высоким выходом [2].



R = H, Me;
2: NR'_2 = NH_2, MeNH, AllNH, $MeO(CH_2)_3NH$, Me_2N, Et_2N, pyrrolidin-1-yl
3: NR'_2 = NMe_2, NEt_2, pyrrolidin-1-yl, morpholin-1-yl, piperidin-1-yl

Окислительное алкиламинирование весьма легко протекает при комнатной температуре действием на триазапирены **1** избытка первичных и вторичных аминов в водном растворе $K_3Fe(CN)_6$ [3]. Выход 6-алкил(диалкил)амино-1,3,7-триазапиренов (**2**) – 63-95%.

Мы нашли далее, что добавление в реакционную смесь KOH в случае вторичных аминов позволяет получать продукты *бис*-диалкиламинирования **3**. Симметрично замещенные и несимметричные диамины **3** можно получать из моноаминов **2** в тех же условиях. Интересно, что пиперидин образует только продукты *бис*-диалкиламинирования даже в отсутствие щелочи.

По-видимому, это первый пример окислительного аминирования и алкиламинирования гетероцикла в водной среде.

Литература

[1]. A. V. Gulevskaya, B. U. W. Maes, C. Meyers, W. Herrebout, B. J. van der Veken, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 5305.
[2]. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, Н. А. Сайгакова, О. А. Немыкина, Н. В. Демидова, С. В. Писаренко, *ХГС*, **2011**,142.
[3]. I. V. Borovlev, O. P. Demidov, N. A. Saigakova, S. V. Pisarenko, O. A. Nemykina, *J. Heterocycl. Chem.*, **2011**, *48*, 1206.

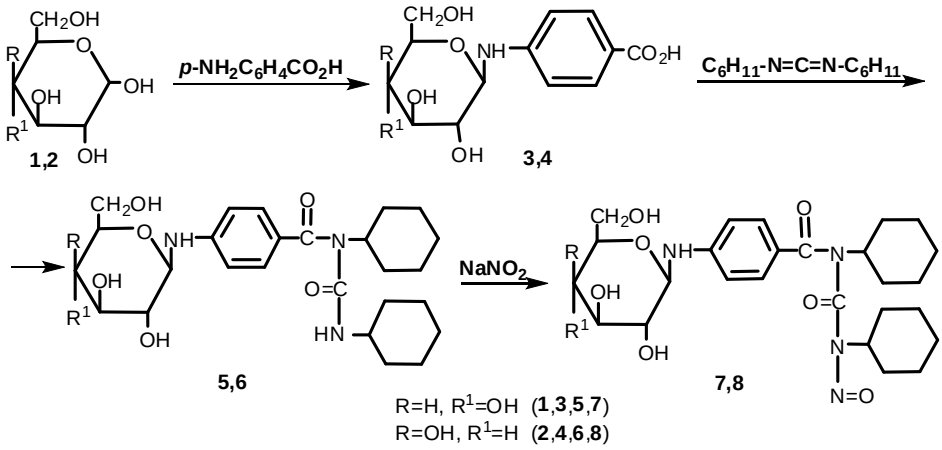
СИНТЕЗ И МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ *N*-ГЛИКОЗИДОВ

Н.Н. Сидамонидзе, Р.А. Гахокидзе, М.И. Гвердцители

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили
Тбилиси, Грузия, 0128, e-mail: Sidamonidzeneli@yahoo.com

В последные годы, для лечения больных злокачественными новообразованиями, среди препаратов, одними из наиболее перспективных оказались производные нитрозомочевины [1].

Цель настоящей работы – синтез *N*-гликозидов содержащих в молекуле нитрозо (N=O) группу. В качестве исходного соединения было использовано продукт конденсации глюкозы и галактозы (**1,2**) с *n*-аминобензойной кислоты *N*-*n*-карбоксифенил-β-D-глюкоз(галактоз)амин (**3,4**) [6]. Взаимодействием последнего в обычных условиях пептидного синтеза с дициклогексилкарбодиимидом в присутствии ТГФ и триэтиламина при комнатной температуре, были получены соответствующие *N*-ацилмочевины (**5,6**), а нитрозированием последних – нитрозомочевины (**7,8**).



Строение синтезированных соединений доказано физико-химическими методами анализа. Синтезированные соединения были изучены в рамках математической химии, с использованием метода квази-ПНС-матриц ($\widetilde{\text{ПНС}}$) [2,3]. С дальнейшим синтезом других производных можно построить реальные корреляционные уравнения.

Литература

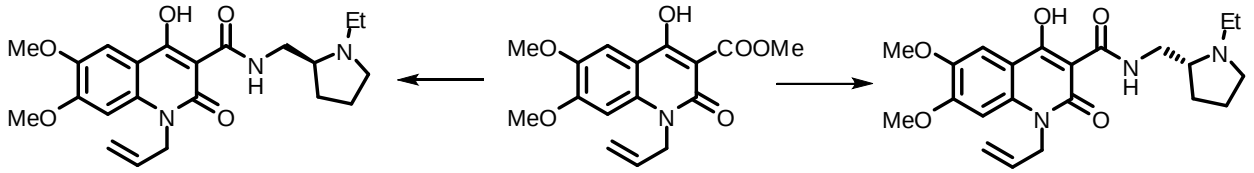
[1]. В.Г. Граник, Н.Б. Григорьев. Оксид азота (NO). Москва *“Вузовская книга”,* **2004.**
[2]. M. Gverdtsiteli, G. Gamziani, I. Gverdtsiteli. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modipications. *Tbilisi Univ. Press,* Tbilisi, **1996,** 52-57.
[3]. Н.Н. Сидамонидзе, К.Т. Купатадзе, М.И. Гвердцители. *Прикладная физика,* **2009**, 6, 36–39.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИХ АНТИПОДОВ (1-ЭТИЛПИРРОЛИДИН-2-ИЛМЕТИЛ)-АМИДА 1-АЛЛИЛ-4-ГИДРОКСИ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Л.В. Сидоренко, И.В. Украинец, О.С. Головченко

Национальный фармацевтический университет, Харьков, Украина
e-mail: uiv-2@mail.ru

Известно, что оптически активные лекарства и их зеркальные изомеры могут значительно различаться по биологической активности. По этой причине рацематы все чаще и чаще стали подвергаться критике как вещества, "содержащие 50 % примесей". Учитывая это, в последнее время в медицинской химии наметилась все возрастающая тенденция к продлению "жизни" многих содержащих асимметрические атомы углерода лекарств с помощью методологии "хирального перехода" ("chiral switches") – вместо известных и давно применяемых лекарств-рацематов на фармацевтический рынок выпускаются их биологически более активные энантиомеры. Именно эту стратегию мы и попытались применить для модификации описанных ранее антагонистов опиоидных рецепторов, выявленных среди хинолин-3-карбоксамидов [1]. Для этого амидированием эфира **1** коммерческими хиральными аминами получены оптические антиподы одного из таких рацематов: *S*(–)- и *R*(+)-(1-этилпирролидин-2-илметил)-амиды 1-аллил-4-гидрокси-6,7-диметокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (**2** и **3** соответственно).



2 **1** **3**

Выделенные в виде удобных для фармакологических испытаний водорастворимых гидрохлоридов амиды **2** и **3** имеют одинаковые температуры плавления, совершенно идентичные спектры ЯМР ^{1}H и, кроме того, одни и те же величины удельного вращения, отличающиеся только лишь знаками, что служит достаточно надежным доказательством оптической чистоты исследуемых продуктов. Опираясь на эти данные, а также принимая во внимание тот факт, что в процессе амидирования асимметрические центры не затрагиваются, можно утверждать о сохранении в амидах **2** и **3** пространственной конфигурации исходных аминов.

Изучение биологических свойств полученных соединений показало, что в данном случае "хиральный переход" ожидаемого эффекта не дал – способность блокировать опиоидные рецепторы у рацемата и оптических изомеров **2** и **3** сохраняется практически на одном уровне. Это свидетельствует о том, что асимметрический атом углерода в этих соединениях не является местом связывания с рецептором.

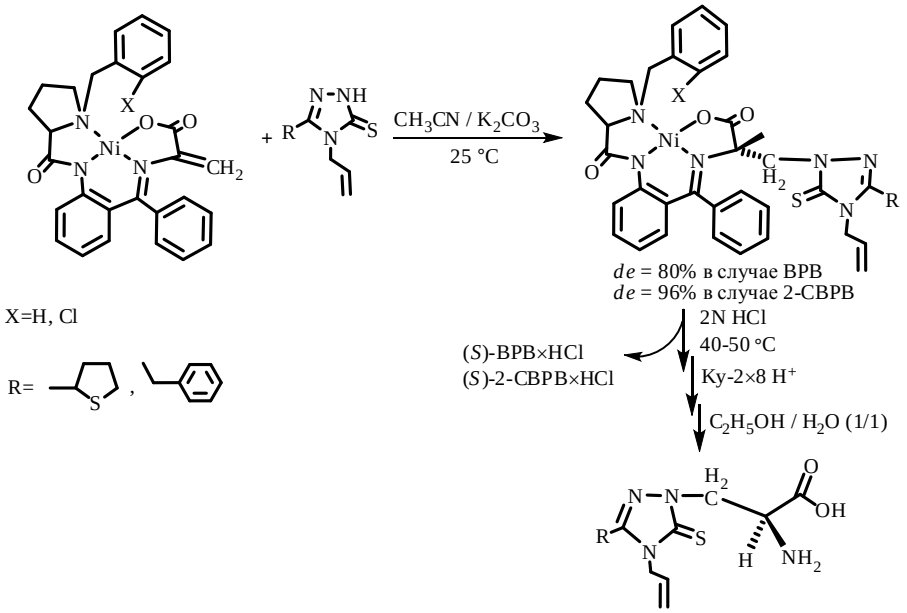
Литература

[1] И.В. Украинец, Л.В. Сидоренко, А.А. Давиденко, А.К. Ярош. Гидрохлориды алкиламиноалкиламидов 1-аллил-4-гидрокси-6,7-диметокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты – новый класс антагонистов опиоидных рецепторов. *ХГС*. **2010**, *№ 4*, 560-568.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 1,2,4-ТРИАЗОЛ СОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ (*S*)-α-АЛАНИНА

А.М. Симонян[1,2], А.С. Сагиян[1,2], Л.Л. Манасян[1], С.Г. Петросян[1,2], А.В. Геолчанян[1,2]
[1]*Ереванский Государственный Университет, Химический факультет, Ереван, Армения, 0025, ул. А.Манукян 1*
[2]*Научно-производственный центр "Армбиотехнология" НАН РА, Ереван, Армения, 0056, ул. Гюрджяна 14*
E-mail: hayarpi.simonyan@ysu.am

Энантиомерно обогащеные гетероциклически замещенные α-аминокислоты представляют особый интерес в медицине, фармакологии, биохимии и других областях [1]. Разработан эффективный метод асимметрического синтеза β-гетероциклически замещенных производных α-аланина путем присоединения 4-аллил-5-бензил-3-тио-1,2,4-триазола и 4-аллил-5-(фуран-2-ил)-3-тио-1,2,4-триазола к электрофильной C=C связи дегидроаланина в Ni^{II} комплексе его основания Шиффа с хиральными вспомогательным реагентам (*S*)-2-*N*-(*N*'-бензилпролил)аминобензофеноном и его модифицированным аналогом (*S*)-2-*N*-(*N*'-2-хлорбензилпролил)аминобензофеноном (2-CBPB). Нуклеофильное присоединение проводили в среде CH_3CN в присутствии безводного K_2CO_3 при комнатной температуре.



Показано, что стереоселективность реакции нуклеофильного присоеденения в случае модифицированного комплекса дегидроаланина на основе 2-CBPB соответствует *de* = 96%, что позволяет получить энантиомерно обогащеные аминокислоты после одной кристализации.

Целевые гетероциклически замещенные аминокислоты были выделены после разложения смеси диастереомерных комплексов и кристаллизации из водного этанола. Получены (*S*)-β-(4-аллил-3-бензил-5-тио-1,2,4-триазол-1-ил-)-α-аланин и (*S*)-β-(4-аллил-3-(фуран-2-ил)-5-тио-1,2,4-триазол-1-ил-)-α-аланин с энантиомерной чистотой > 99%.

Работа выполнена в рамках проекта МНТЦ № А-1677

Литература

[1] Cativiela, C.; Dıáz de Villegas, M. D. Stereoselective synthesis of quaternary α-amino acids. Part 2: Cyclyc compounds. *Tetrahedron Asymmetry* **2000**, *11*, 645–732.

РЕАКЦИИ 5-АЦЕТИЛСПИРО[2.3]ГЕКСАНА С ДИАЛКИЛФОСФИТАМИ

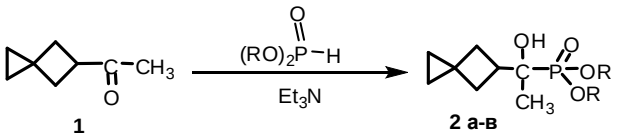
Ю.Н. Митрасов, Д.А. Соснов, Н.А. Лукичева, О.В. Кондратьева, Л.М. Садикова

Чувашский государственный педагогический университет
им. И.Я. Яковлева, Чебоксары, Россия
e-mail: sosnovd1987@mail.ru

Ранее нами были изучены реакции 7-ацетилбицикло[4.1.0]гептана с диалкилфосфитами в присутствии триэтиламина, которые протекают без разрыва малого карбоцикла [1]. В продолжение этих работ повышенный интерес представляло изучение поведения карбонильных соединений спирогептанового ряда в условиях реакции Абрамова [2]. При этом с учетом напряженности спиранов можно было ожидать нетривиального протекания процесса и получения новых оригинальных типов фосфорорганических соединений.

В качестве исходного объекта фосфорилирования был использован 5-ацетилспиро[2.3]гексан (**1**), синтезированный на основе реакции ацетоуксусного эфира с 1,1-ди(бромметил)циклопропаном в присутствии гидроксида натрия и катализатора межфазного переноса триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ).

Установлено, что взаимодействие кетона (**1**) с диалкилфосфитами в присутствии триэтиламина протекает по классической реакции Абрамова, приводящей к образованию диалкил{1-гидрокси-1-(спиро[2.3]гексан-5-ил)этил}фосфонатов (**2а-в**).



R = CH_3 (**а**), C_2H_5 (**б**), C_3H_7 (**в**)

Строение соединений (**2а-в**) подтверждены методами ИК, ЯМР ^{1}H и ^{31}P спектроскопии.

Литература

[1] Ю.Н. Митрасов, Д.А. Соснов, Н.А. Лукичева, О.В. Кондратьева. Реакции карбонильных производных бицикло[4.1.0]гептана с эфирами кислот фосфора (III). *Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева*. **2011**, *2 (70)*, 108–111.

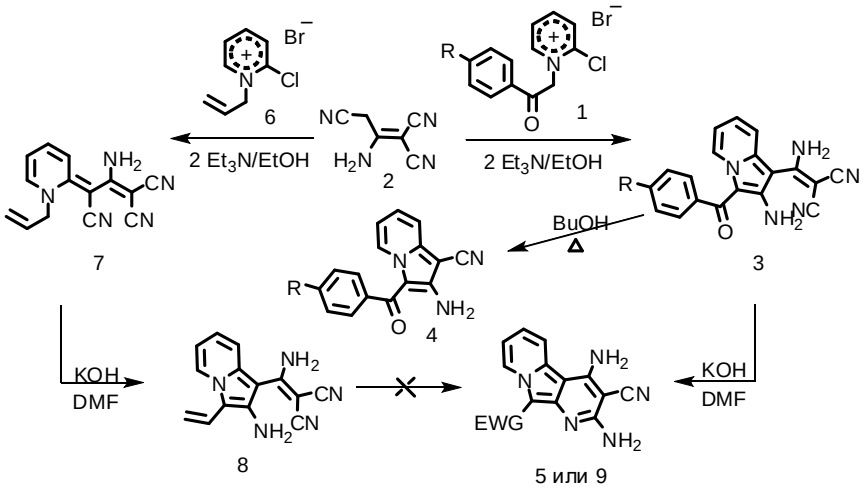
[2] А.Н. Пудовик, И.В. Гурьянова, Э.А. Ишмаева. Реакции присоединения фосфорсодержащих соединений с подвижным атомом водорода. *РМИОС*. **1968**, *19*, 848.

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ 2-ХЛОРПИРИДИНИЯ И ДИМЕРА МАЛОНОДИНИТРИЛА ПО ТИПУ [3+2]

Твердохлеб Н.М., Хорошилов Г.Е.

Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко
г. Луганск, ул. Оборонная, 2, Украина, 91011;
e-mail: tverdokhleb.natali@gmail.com

По уточненным нашим данным [1], полученным с использованием физических методов анализа (ЯМР ^{13}C, COSY, NOSY), соли Кренке **1** с димером малонодинитрила **2** в присутствии двукратного избытка триэтиламина в этаноле образуют индолизины **3**, которые при длительном стоянии в растворе, или при нагревании легко теряют фрагмент малонодинитрила. В результате этого образуются известные индолизины **4**. При обработке индолизины **3** эквимолярным количеством 10 % водного раствора КОН в диметилформамиде гладко циклизуются в пиримидо[3,2-*a*]индолизины **5**.



EWG = C_6H_5 (5a), 4-$CH_3OC_6H_4$ (5b), 4-ClC_6H_4 (5c), CH_2=CH- (9)

Бромид *N*-аллил-2-хлорпиридиния **6** введенный в реакцию с димером малонодинитрила **2** дает соединения оранжевого цвета **7**, которое легко подвергается циклизации в ДМФА (эквимолярное количество 10 % КОН) с образованием индолизина **8**, но дальнейшей трансформации в систему **9** в этих условиях не происходит.

Литература

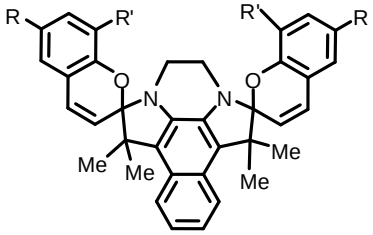
[1] Н.М. Твердохлеб, Г.Е. Хорошилов. Каскадная гетероциклизация с участием солей Кренке и димера малонодинитрила: 2,4-диамино-3-циано-10-EWG-пиридо[3,2-*a*]индолизинов. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования». – 2011 г. – Москва. – С. 206.

ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ИНДОЛИНОВЫХ БИС-СПИРОПИРАНОВ

М.В. Трапаидзе, Н.Н. Николеишвили, Ш.А. Самсония

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили. Тбилиси. Грузия
e-mail: shota.samsonia@tsu.ge

Ранее нами были синтезированы новые индолиновые бисспиропираны на основе изомерных дипирролонафталинов [1].



1-3

1: R = NO_2, R’ = H; **2:** R = Br, R’ = H; **3:** R = R’ = Br

В настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных свойств
полученных бисспиропиранов **1-3** путем исследования их электронных спектров.

В УФ спектрах свежеприготовленных растворов соединения **1-3** наблюдаются максимумы поглощения в длинноволной области, соединение **1**: 558 нм (0.121) (C_2H_5OH), 611 нм (0.020) ($CHCl_3$); соединение **2**: 624 нм (0.050) ($CHCl_3$), 629 нм (0/180) (C_6H_6); соединение **3**: 620 (0.17) ($CHCl_3$), 358 (0.678) (C_6H_6), После облучения растворов УФ светом ртутной лампы существенно изменяются спектры соединений в $CHCI_3$, наблюдаются сдвиги длинноволновых максимумов, а в спектрах спиртового и бензольного растворов изменяются только интенсивности максимумов поглощения. Зафиксированы следующие максимумы поглощения фотоиндуцированных форм соединений **1-3**. Соединение **1**: 558 нм (0.143) (C_2H_5OH), 459 нм (0.565) ($CHCl_3$); соединение **2**: 538 нм (0.783) ($CHCl_3$), 626 нм (0.153) (C_6H_6); соединение **3**: 467 нм (0.156) ($CHCl_3$), 358 нм (0.916) (C_6H_6).

По литературным данным в электронных спектрах бисспиропиранов длинноволновые максимумы проявляются в области 500-650 нм, что соответсвует раскрытию одного пиранового кольца в бетаиновых формах. Полученные нами результаты подтверждает это предположение. Однако в электронном спектре соединения **2** в хлороформе после облучения сильно разбавленного раствора проявляется одна интенсивная полоса поглощения при 241 нм (1.254) и фиксируется малоинтенсивная полоса в видимой области спектра при 840 нм (0.037). Это, может быть вызвано раскрытием обоих пирановых колец.

Литература

[1] Самсония Ш.А., Трапаидзе М.В., Николеишвили Н.Н., Джапаридзе К.Г., Майсурадзе Дж.П., Кацмаиер У. Новые конденсированные индолиновые бисспиропираны. *ХГС*, **2011**, 1336-1344.

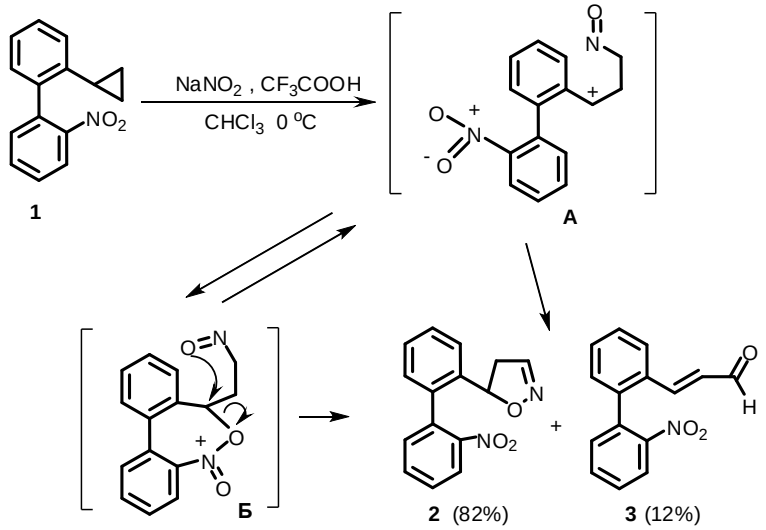
2-НИТРО-2'-ЦИКЛОПРОПИЛДИФЕНИЛ В РЕАКЦИИ С HNO_2

Е.В. Трофимова[1], А.Н. Федотов[1], Р.А. Газзаева[2], С.С. Мочалов[1]

[1]*Химический факультет Московского государственного Университета им. М.В. Ломоносова, fed@org.chem.msu.ru.*
[2]*Северо-Осетинский государственный Университет им. К.Л. Хетагурова*

В настоящее время один из наиболее эффективных методов синтеза арилзамещенных изоксазолинов и изоксазолов основан на взаимодействии арилированных циклопропанов с азотистой кислотой. Нередко региоселективность этого взаимодействия зависит от природы заместителей, расположенных в *орто*-положении к циклопропановому фрагменту, электрофильное раскрытие которого инициирует процесс образования гетероцикла. Если *орто*-заместитель содержит в своем составе атом, способный проявлять нуклеофильные свойства, с процессом формирования изоксазолина может конкурировать процесс образования гетероцикла с участием *орто*-заместителя [1]. Поскольку известно, что нитрогруппа может проявлять свойства внутреннего нуклеофила и, следовательно, участвовать в стабилизации карбениевых ионов, возникающих в процессе кислотно-катализируемого раскрытия циклопропанового кольца, мы попытались выяснить будет ли нитрогруппа пространственно сближенная с малым циклом и расположенная в другом ароматическом ядре участвовать во внутримолекулярных превращениях в условиях превращения фенилциклопропанов в арилизоксазолины.

Нами было показано, что 2-нитро-2'-циклопропилдифенил (**1**) под действием эквивалентного количества HNO_2, образующейся "*in situ*" превращается, в основном, в 5-(2'-нитродифенилил-2)-дигидроизоксазол (**2**); в небольших количествах в этом случае образуется также 2-(2-нитрофенил)коричный альдегид (**3**).



Не исключено, однако, что реакция протекает и через циклические ионы (типа **Б**): последние, не имея возможности в условиях реакции перейти в стабильную форму, превращаются в соединения **2** и **3**.

Литература

[1] С.С. Мочалов, Р.А. Газзаева, А.З. Каджаева, А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова. *N*-Ациламинофенилциклопропаны в реакции с азотистой кислотой, образующейся *in situ*. *ХГС*. **2011**, 1702-1717.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЗОТИОАТОВ И ДИАЗОАМИДОВ К ФУЛЛЕРЕНУ C_{60}

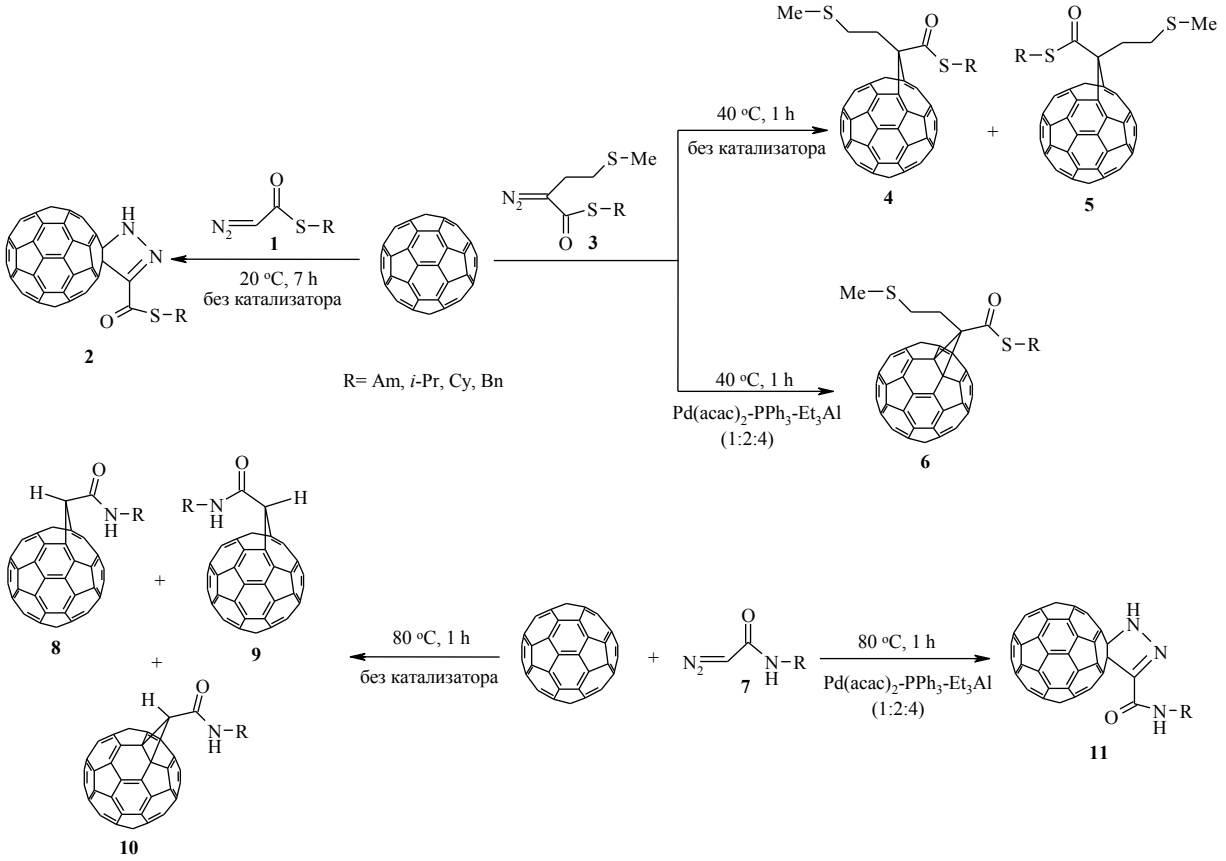
А.Р. Туктаров, А.А. Хузин, Л.Л. Хузина, У.М. Джемилев

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия
e-mail: TuktarovAR@gmail.com

В докладе представлены оригинальные результаты исследования авторов, связанных с изучением каталитического циклоприсоединения диазосоединений к фуллерену C_{60} в присутствии каталитической системы $Pd(acac)_2$-PPh_3-Et_3Al.

Установлено, что диазоуксусные тиоэфиры **1** достаточно легко взаимодействуют с C_{60} (20 °C, 7 ч, растворитель – хлорбензол) с образованием соответствующих пиразолинофуллеренов **2** с выходом 25-40%. В отличие от незамещенных диазотиоатов, диазотиоаты **3**, синтезированные на основе метионина и алкилмеркаптанов, реагируют с фуллереном C_{60} в разработанных условиях (40 °C, 1 ч), давая смесь стереоизомерных гомофуллеренов **4**,**5**. Использование 20 мол% $Pd(acac)_2$–$2PPh_3$–$4Et_3Al$ в указанной реакции приводит к получению исключительно метанофуллеренов **6**.

Показано, что для селективного синтеза пиразолинофуллеренов **11** циклоприсоединение диазоамидов к фуллерену C_{60} необходимо проводить при 80 °C, 1 ч в присутствии 20 мол% $Pd(acac)_2$–$2PPh_3$–$4Et_3Al$. Без катализатора указанная реакция проходит крайне не селективно с образованием смеси соответствующих метано- **10** и стереоизомерных гомофуллеренов **8** и **9**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (гос. контракты № П1218 и № 14.740.11.0014).

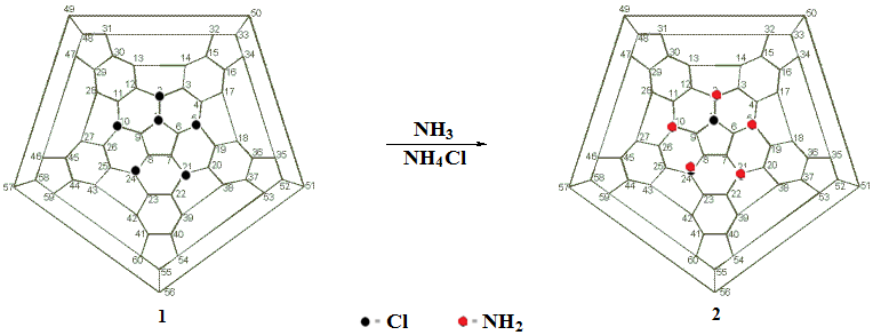
ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА АМИНОФУЛЛЕРЕНОВ

А.Р. Туктаров, А.Р. Ахметов, И.Р. Яруллин, Л.А. Габидуллина, У.М. Джемилев

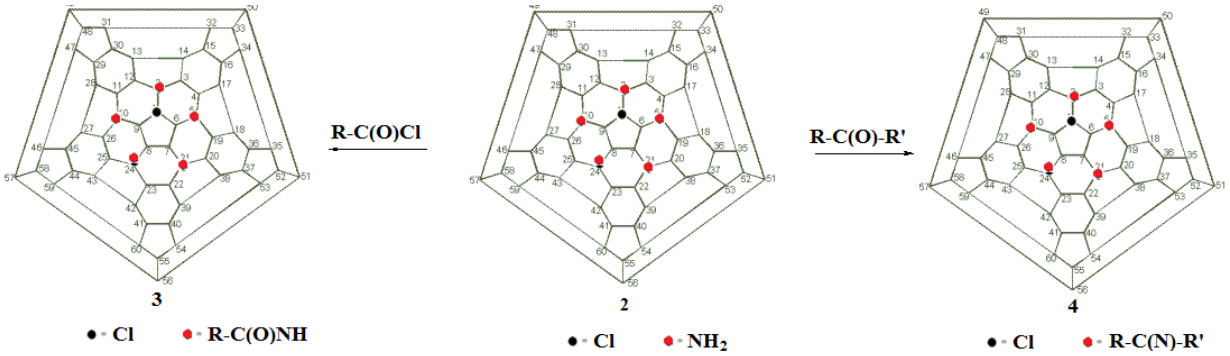
Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия
e-mail: TuktarovAR@gmail.com

В докладе обсуждается эффективный подход к препаративному синтезу ранее не известных аминофуллеренов – потенциальных биологически активных соединений широкого спектра фармакологического действия.

Показано, что взаимодействие 1,2,5,10,21,24-гексахлорфуллерена **1** с избытком жидкого аммиака в присутствии NH_4Cl приводит к замещению пяти атомов хлора на амино группы. С помощью спектральных методов анализа было установлено, что замещению не подвергается атом хлора, связанный с C(1) углеродным атомом фуллеренового остова. Обработка синтезированного пентааминохлорфуллерена **2** HCl дает водорастворимую соль.



Установлено, что 1-хлор-2,5,10,21,24-пентааминофуллерен **2** легко вступает в реакцию с хлорангидридами карбоновых кислот, а также кетонами и альдегидами с образованием соответствующих фуллеродипептидов **3**, либо оснований Шиффа **4**.



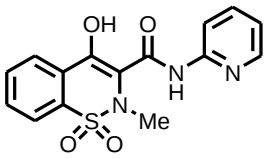
Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук в рамках программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине».

ПРОСТОЙ СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ 1-R-4-ГИДРОКСИ-2,2-ДИОКСО-1*H*-2,1-БЕНЗТИАЗИН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

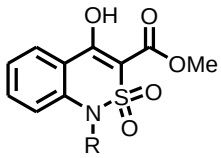
И.В. Украинец[1], О.В. Горохова[1], В.А. Паршиков[2]

[1]*Национальный фармацевтический университет, Харьков, Украина*
[2]*Крымский государственный медицинский университет им. С.И. Георгиевского, Симферополь, Украина*
e-mail: uiv-2@mail.ru

В арсенале современных обезболивающих препаратов важное место занимают нестероидные противовоспалительные средства, к числу которых относятся и оксикамы [1]. Первым коммерческим препаратом этого ряда стал пиридин-2-иламид 4-гидрокси-2-метил-1,1-диоксо-2*H*-1,2-бензтиазин-3-карбоновой кислоты (**1**), хорошо известный как пироксикам. Позже на рынке появились изоксикам, мелоксикам и др. – более активные и получившие общее название селективных ингибиторов циклоксигеназы-2. Исходя из этого, интерес представляют изомерные оксикамам соединения, отличающиеся лишь обратным взаимным расположением атомов азота и серы в тиазиновом цикле. Нами предложен простой метод получения и изучено строение исходных продуктов для таких синтезов – сложных эфиров 1-R-4-гидрокси-2,2-диоксо-1*H*-2,1-бензтиазин-3-карбоновых кислот (**2**). Метод заключается в ацилировании соответствующих N-R-антранилатов подходящими алкилхлорсульфонилацетатами с последующим замыканием тиазинового цикла в присутствии основных катализаторов.



1



2

R = H, Me, Et, All

На примере N-метилзамещенного эфира (**2**) с помощью рентгеноструктурного анализа показано, что частично насыщенное тиазиновое ядро в таких соединениях находится в конформации *полукресло*. Отклонения атомов N и S от среднеквадратичной плоскости остальных атомов цикла составляют -0.23 и 0.35 Å соответственно. Атом азота имеет пирамидальную конфигурацию, сумма центрированных на нем валентных углов составляет 356°. Одна из связей S=O занимает аксиальное положение, другая – экваториальное. Сложноэфирный заместитель практически копланарен эндоциклической двойной связи, чему способствует образование сильной внутримолекулярной водородной связи O-H…O=C. Образование этой водородной связи обусловливает также укорочение связи C-OH до 1.327(1) Å (среднее значение 1.362 Å) и удлинение связей C=O 1.230(1) Å (среднее значение 1.210 Å) и $C_{(3)}$-$C_{(4)}$ 1.374(1) Å (1.326 Å). Заметное отталкивание между N-метильным заместителем и атомами бициклического фрагмента способствует удлинению связи N-$C_{(8a)}$ до 1.402(1) Å по сравнению со средним значением 1.371 Å.

Литература

[1] A. Kleemann, J. Engel. Pharmaceutical substances. Synthesis, patents, applications. – Stuttgart: Georg Thime Verlag, **2001**. – Multimedia Viewer. – Version 2.00.

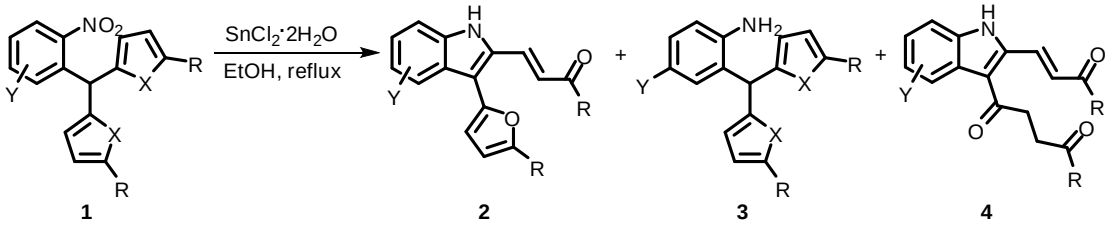
ТРАНСФОРМАЦИЯ (2-НИТРОАРИЛ)ДИФУРИЛМЕТАНОВ В 2-(2-АЦИЛВИНИЛ)ИНДОЛЫ В ПРИСУТСТВИИ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$

М.Г. Учускин[1], Н.В. Молодцова[1], И.Г. Гомель[1], А.В. Бутин[1,2]

[1]*НИИ ХГС Кубанского государственного технологического университета, Краснодар, Россия*
[2]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
e-mail: alexander_butin@mail.ru

Недавно было показано, что восстановление $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (2-нитрофенил)-бис(пиррол-2-ил)метанов приводит к пирроло[3,2-*b*]хинолинам [1]. (2-Нитрофенил)-бис(индол-3-ил)метаны в этих же условиях ведут себя аналогично [1]. Поскольку фурановые соединения во внутримолекулярных электрофильных реакциях зачастую подвергаются раскрытию фуранового цикла, нам представилось интересным изучить взаимодействие (2-нитрофенил)бис(фуран-2-ил)метанов с $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Как и ожидалось, в результате кипячения (2-нитрофенил)бис(фуран-2-ил)метанов **1** в этаноле в присутствии $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ вместо продуктов циклизации по β-положению фуранового кольца нами были выделены 2-(2-ацилвинил)индолы **2**.



12 ex., 30-73% *4 ex.*, 51-63%

R=Me, Et, *t*-Bu; X=O,S; Y=H, Alk, OMe, Hal, CO_2Me

R=Me, Et, *t*-Bu; Y=H, Alk, OMe, Hal, CO_2Me

X=O, S; Y=OMe; R=Me, *t*-Bu

Высокие выходы индолов **2** наблюдаются в случае *трет*-бутильного заместителя в 5-ом положении фуранового ядра. При наличии метильного или этильного заместителя в фурановом цикле реакция сопровождается протеканием побочных превращений, одно из которых приводит к трикетоиндолам **4**.

Восстановление метанов **1**, содержащих в *пара*-положении к нитрогруппе донорный заместитель (OMe), приводит к восстановлению нитрогруппы до аминогруппы с образованием соединений **3**. (2-Нитрофенил)бис(тиофен-2-ил)метаны **1** в этих условиях также восстанавливаются до соответствующих анилинов **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00254-а) и министерства образования Пермского края.

Литература

[1] S. Sharma, B. Kundu. Unprecedented $SnCl_2 \cdot 2H_2O$-mediated intramolecular cyclization of nitroarenes via C–N bond formation: a new entry to the synthesis of cryptotackieine and related skeletons. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7062–7065.

[2] M.G. Uchuskin, N.V. Molodtsova, V.T. Abaev, I.V. Trushkov, A.V. Butin. Furan ring opening–indole ring closure: $SnCl_2$-induced reductive transformation of difuryl(2-nitroaryl)methanes into 2-(2-acylvinyl)indoles. *Tetrahedron*. **2012**, (accepted in press).

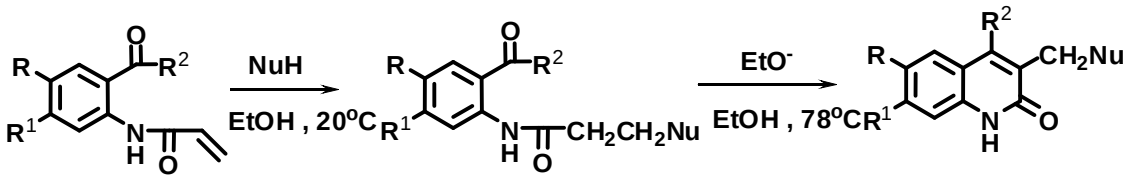
ТАНДЕМНАЯ РЕАКЦИЯ МИХАЭЛЯ-КНЕВЕНАГЕЛЯ КАК НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ХИНОЛОНОВ-2

С.С. Мочалов, А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова

Химический факультет Московского государственного Университета им. М.В. Ломоносова, fed@org.chem.msu.ru

Исследования биологической активности соединений, содержащих в своем составе фрагмент хинолин-2-онов в последние 10-12 лет привели к замечательным результатам. Например, было установлено, что производные хинолин-2-онов проявляют свойства нестероидных селективных андрогенных модуляторов, эффективно действуют против гепатита В, проявляют высокую антипролиферативную активность, свойства антибиотиков, способны влиять на эректорную дисфункцию [1]. Установленный широкий спектр биологической активности изученных к настоящему времени соединений класса хинолин-2-онов делает актуальной проблему синтеза новых представителей этого типа, с перспективой выявления характерных для них видов биологической активности и потенциала использования их в медицине.

Нам впервые удалось показать, что тандемной реакцией Михаэля-Кневенагеля из 2-винилкарбониламиноацилбензолов можно синтезировать хинолоны-2 с широким спектром заместителей как в положениях 3 и 4 гетероциклического кольца, так и в карбоциклическом ароматическом фрагменте.



R - R^1 = -OCH$_2$ - CH$_2$O- ; R = R^1 = OMe ; R = H , R^1 = Alk

R^2 = Alk , Ar ; Nu = OAlk , NAlk$_2$

Превращение в хинолоны-2 может быть осуществлено как в две раздельные стадии, так и в условиях “one-pot”.

Литература

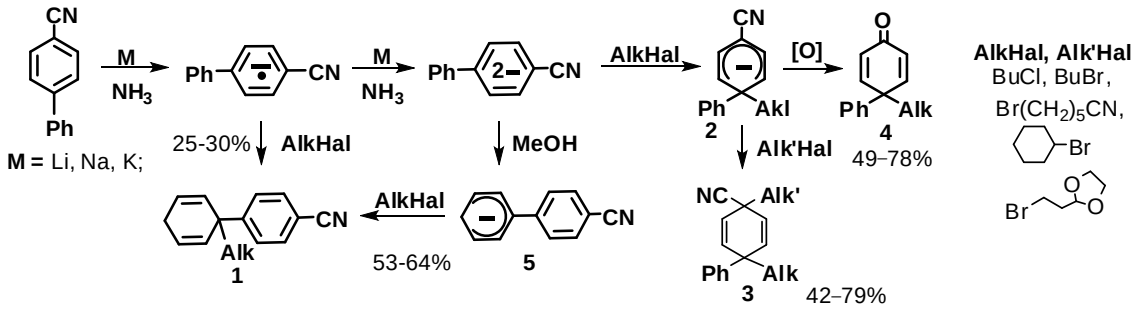
[1] С. С. Мочалов, М. И. Хасанов, А. Н. Федотов, Н. С. Зефиров. О синтезе хинолин-2-онов внутримолекулярной конденсацией Кневенагеля и тандемной гетероциклизацией Михаэля-Кневенагеля. *ХГС*, **2011**, *9*, 1345-1363.

АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИОННЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 4-ЦИАНДИФЕНИЛА В ЖИДКОМ АММИАКЕ

П.А. Федюшин[1], И.В. Береговая[1], Е.В. Пантелеева[1, 2], В.Д. Штейнгарц[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
e-mail: fedushin@nioch.nsc.ru

Дигидродифенильный фрагмент присутствует в структуре многих биологически активных природных соединений. Кратчайший путь к их предшественникам основан на восстановительных превращениях производных дифенила в условиях реакции Бёрча [1]. Нами показано, что восстановление 4-циандифенила щелочным металлом в жидком аммиаке позволяет генерировать долгоживущие анионные интермедиаты, которые могут быть использованы как высокоактивные синтоны для получения алкилированных дигидродифенилов различного строения. Восстановление одним эквивалентом щелочного металла приводит к анион-радикалу, который алкилируется соответственно конфигурации его ВЗМО преимущественно по положению 1’, давая дигидродифенил **1**. Двухэлектронное восстановление превращает 4-циандифенил в дианион, который алкилируется также в соответствии с его ВЗМО по положению 1 с образованием алкилциклогексадиенильного аниона **2**. Его последующее алкилирование приводит к диалкилдигидродифенилу **3**, окисление – к диенону **4**. При протонировании дианиона метанолом генерируется циклогексадиенильный анион **5**, наиболее устойчивый из возможных по данным квантовохимических расчётов. Последний алкилируется по положению 1’ с образованием алкилдигидропроизводного **1**. Показано, что этим путем в структуру дигидродифенила могут быть введены алкильные фрагменты, содержащие ω-нитрильную или ацетальную группы, и, последовательно, два алкильных фрагмента разного строения.



Увеличение выхода продуктов алкилирования при переходе от вторичного к первичному алкилгалогениду и от алкилхлорида к бромиду свидетельствует в пользу того, что в изученных реакциях алкилирования анионные интермедиаты восстановления 4-циандифенила выступают в качестве нуклеофилов (механизм S_N), а не одноэлектронных восстановителей (механизм ET).

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект 2.2.6)

Литература

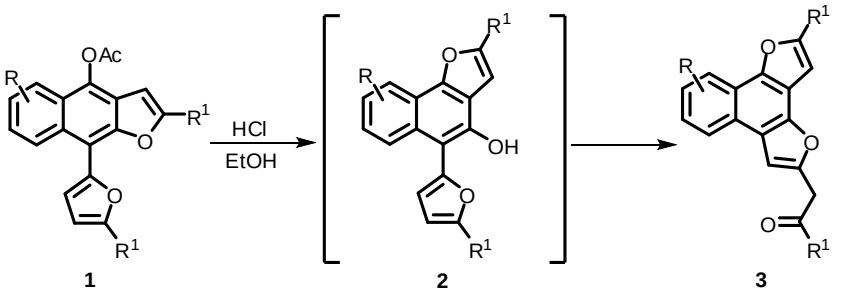
[1] R. Lebeuf, J. Dunet, R. Beniazza, D. Ibrahim, G. Bose, M. Berlande, F. Robert, Y. Landais. Birch reductive alkylation of biaryls: scope and limitations. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6469–6478.

ПЕРЕГРУППИРОВКА 4-АЦЕТОКСИ-9-ФУРИЛНАФТО[2,3-*b*]ФУРАНОВ В НАФТОДИФУРАНЫ: ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ

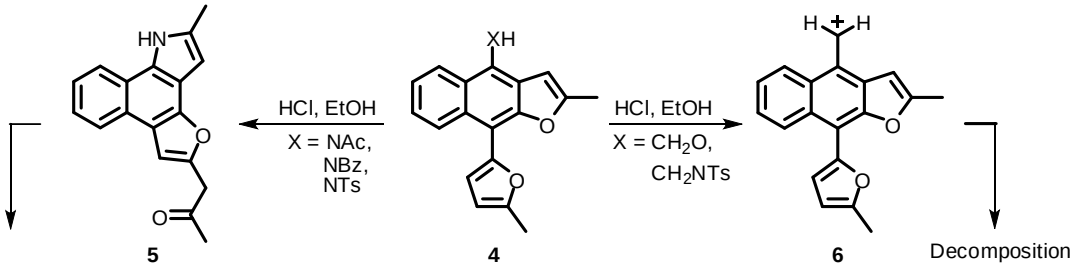
А.В. Финько[1], А.Ю. Семка[1], В.О. Бабиков[1], А.В. Бутин[1,2]

[1]НИИ ХГС Кубанского государственного технологического университета, Краснодар, Россия
[2]Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
e-mail: alexander_butin@mail.ru

Ранее было установлено, что 4-ацетокси-9-фурилнафто[2,3-*b*]фураны **1** при кипячении в этанольном растворе претерпевают домино-перегруппировку и превращаются в нафтодифураны **3** [1]. Реакция, вероятно, протекает через рециклизацию одного из фурановых циклов с образованием промежуточного ангулярного нафтофурана **2** и последующую рециклизацию второго фуранового цикла.



Представлялось интересным изучить описанную перегруппировку на примере 9-фурилнафто[2,3-*b*]фуранах **4**, содержащих иные нуклеофильные группы в 4-ом положении нафтофуранового ядра. Мы установили, что кипячение соединений **4** в указанных условиях сопровождается осмолением реакционной смеси. На наш взгляд причина этого для нафтофуранов **4** (R = NAc, NBz, NTs) кроется в легкости деацилирования продуктов перегруппировки, что приводит к образованию производного 1*H*-бензо[*g*]индола **5**, который, вероятно, разрушается в условиях реакции. Осмоление соединений **4** (R = CH_2OH, CH_2NTs), скорее всего, происходит через промежуточное образование катиона **6** в результате реакций дегидратации или детозиламинирования.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00254-а) и министерства образования Пермского края.

Литература

[1] V.V. Mel'chin, A.V. Butin. Furan ring opening – furan ring closure: cascade rearrangement of novel 4-acetoxy-9-furylnaphtho[2,3-*b*]furans. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4117-4120.

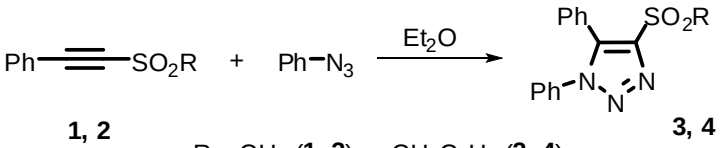
СУЛЬФОНИЛЗАМЕЩЁННЫЕ 1,2,3-ТРИАЗОЛЫ – ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ФЕНИЛАЗИДА К (ФЕНИЛЭТИНИЛ)СУЛЬФОНАМ

Е.А. Фролова, Ю.Ю. Мастерова, В.А. Васин

Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
e-mail: orgchem@mrsu.ru

В последние годы заметно возрос интерес к функционально замещённым 1,2,3-триазолам. Он обусловлен рядом их практически полезных свойств, в том числе, проявлением различного вида биологической активности [1]. Современные методы «click»-химии [2] позволяют получать разнообразные производные 1,2,3-триазола реакцией ацетиленовых соединений с алкил- и арилазидами. Из несимметрично замещённых ацетиленов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения образуются обычно оба возможных региоизомера. Известно также, что сульфонилзамещённые ацетилены сравнительно легко реагируют с различными 1,3-диполями с образованием пятичленных гетероциклов [3]. Эти ацетилены привлекательны как удобные исходные соединения в синтезе 1,2,3-триазолов, для которых возможны последующая трансформация сульфонильной группы или иные превращения при её содействии.

Мы изучили взаимодействие ацетиленовых сульфонов **1**, **2** с фенилазидом. Реакции проводили в безводном диэтиловом эфире при 20 °С в течение 7–10 дней при использовании небольшого избытка реагента. В каждом случае был получен один из двух возможных региоизомеров – 4-сульфонилзамещенный 1*H*-1,2,3-триазол **3** и **4**.



R = CH_3 (**1, 3**), *p*-$CH_3C_6H_4$ (**2, 4**)

Соединения **3, 4** были выделены в индивидуальном виде кристаллизацией. Их строение подтверждается данными ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК и масс-спектров. В пользу приписываемой конфигурации аддуктов свидетельствуют данные эксперимента NOE, в ходе которого не обнаружено в спектрах ЯМР ^{1}H взаимодействия протонов CH_3-групп сульфонильного заместителя с фенильным кольцом у атома азота. У региоизомера иной конфигурации такое взаимодействие ожидается.

Примечательно, что ацетилен **2** в реакции с бензилазидом образует двухкомпонентную смесь изомерных 4-сульфонилзамещенных 1*H*-1,2,3-триазолов практически в равных количествах [4].

Литература

[1] В.П. Кривопалов, О.П. Шкурко. 1,2,3-Триазол и его производные. Развитие методов формирования триазольного кольца. *Успехи химии*. **2005**, *74*, 369–410.
[2] W.H. Binder, R.Sachsenhofer. ‘Click’ Chemistry in Polymer and Materials Science. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15–54.
[3] T.G. Back. The chemistry of acetylenic and allenic sulfones. *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 5263–5301.
[4] D. Gao, H. Zhai, M. Parvez, T.G. Back 1,3-Dipolar Cycloadditions of Acetylenic Sulfones in Solution and on Solid Supports. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8057–8068.

ВЛИЯНИЕ БОРТНОГО КОМПЛЕКСА ЭТИЛЕНДИАМИНДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ КАЛАНХОЭ

Т.И. Смирнова[1], Я.М. Халяпина[2]

[1]*Тверская государственная сельскохозяйственная академия, Тверь, Россия*
[2]*Тверская государственная медицинская академия, Тверь, Россия*
e-mail: janina13@rambler.ru

Обнаруженные в течение нескольких последних лет комплексные соединения бора с хелатирующими лигандами исследованы в весьма незначительной степени.

Предполагают, что бор входит в состав подобных соединений в форме борат-анионов, координирующих молекулы лигандов. Подобные комплексы представляют значительный интерес в плане биологической активности, поскольку бор в растительном мире выполняет функции микроэлемента, необходимого растениям в больших количествах в сравнении с другими микроэлементами.

С целью исследования биологической активности боратного комплекса с одним из наиболее экологически безопасных комплексонов – этилендиаминдиянтарной кислотой (ЭДДЯК) был поставлен лабораторный опыт на каланхоэ перистом – культивируемом лекарственном растении, сок которого используется при лечении ожогов, в хирургической, гинекологической, стоматологической практике.

Укорененные черенки каланхоэ через месяц после посадки трижды с интервалом в 4 недели обрабатывали $1{,}5\cdot10^{-3}$ М раствором боратного комплекса ЭДДЯК (В-ЭДДЯК) и для сравнения – растворами H_3BO_3 и ЭДДЯК с той же концентрацией. Контрольные растения обрабатывали дистиллированной водой. Через неделю после 3-ой обработки в листьях определяли содержание фотосинтетических пигментов, пектиновых веществ и рассчитывали общую площадь листовой поверхности.

Результаты анализов показали высокую биологическую активность боратного комплекса, вызывающего увеличение по отношению к контролю содержания пектина (до 10%) и каротиноидов (> 18%). Уменьшение суммы хлорофиллов (~ 4%) в опытных растениях компенсировано с избытком более чем двукратным увеличением общей площади листовой поверхности, следовательно, и аналогичным возрастанием биомассы лекарственного сырья.

Очевидно, бор в составе комплекса для растений оказывается более доступным, чем в форме борат-анионов, обнаруживших наряду с ЭДДЯК определенное стимулирующее воздействие, но существенно меньше, чем В-ЭДДЯК.

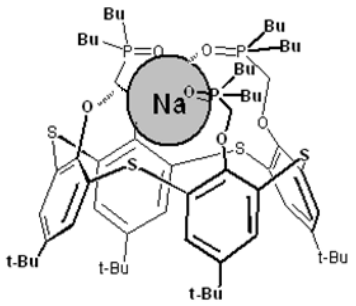
ТЕМПЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ КАТИОНА МЕТАЛЛА ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ ТЕТРАГИДРОКСИТИАКАЛИКС[4]АРЕНА ТОЗИЛАТОМ МЕТИЛОЛДИБУТИЛФОСФИНОКСИДА

С.Г. Харченко[a], А.Б. Драпайло[a], С. Шишкина[б], О.В. Шишкин[б], В.И. Кальченко[a]
[a]*Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская 5, 02660 Киев-94, Украина,*
[b]*Институт монокристаллов НАН Украины, пр. Ленина 60, 61001 Харьков, Украина;*
E-mail: serxioharchenko@rambler.ru

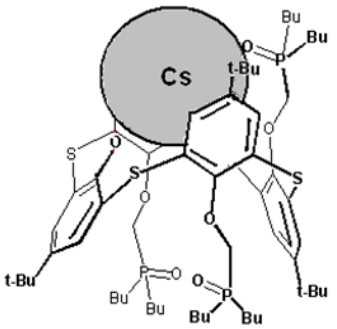
Тиакаликс[4]арены – представители хорошо известного класса каликсаренов - используются для дизайна ионофоров. Четыре атома серы в молекуле тиакаликс[4]арена определяют размер полости и конформацию макроцикла. Важным моментом дизайна ионофоров является фиксация макроциклического скелета тиакаликсаренов в определенной конформации. Эффект “замораживания” молекулы в определенном положении достигается путем введения достаточно объемных заместителей на нижний венец макроцикла [1,2]. Следует также отметить, что на формирование макроциклической полости алкилированного тиакаликс[4]арена влияет природа растворителя и основания [3,4].

В данном сообщении представлены результаты алкилирования тиакаликс[4]арена тозилатом метилолдибутилфосфиноксида в присутствии карбонатов щелочных металлов в кипящем ацетонитриле.

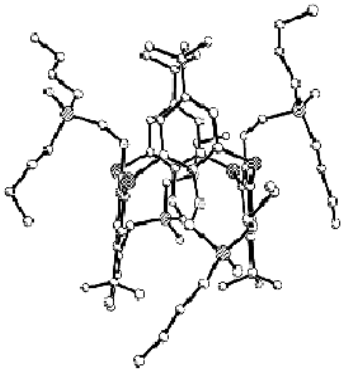
В случае использования в качестве основания Li_2CO_3 алкилирование не происходит. Применение Na_2CO_3 приводит к образованию тиакаликс[4]аренфосфиноксида **1** в конформации *конус* (90%), а использование K_2CO_3 или Cs_2CO_3 – тиакаликс[4]аренфосфиноксида **2** в конформации *1,3-альтернат* (88% и 92% соответствено).



1



2



Темплатный эффект катиона металла можно объяснить образованием комплексов иона щелочного металла с продуктами частичного алкилирования.

Литература

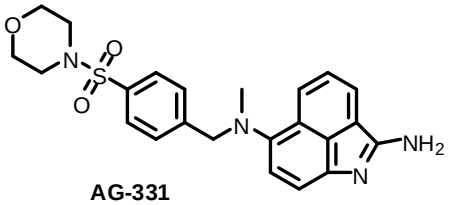
[1] Lhotak P., Himl M., Pakhomova S., Stibor I. *Tetrahedron Lett*. **1998**, *39*, 8915-8918.
[2] Lang J., Vlach J., Dvořáková H., Lhoták P., Himl M., Hrabal R., Stibor I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. **2001**, 576-580.
[3] Iki N., Morohashi N., Narumi F., Fujimoto T., Suzuki T., Miyano S. *Tetrahedron Lett*. **1999**, *40*, 7337-7341.
[4] Akdas H., Mislin G., Graf E., Hosseini M. W., De Cian A., Fischer J. *Tetrahedron Lett*. **1999**, *40*, 2113-2116.

РЕАКЦИЯ ПЕРИМИДИНОВ С ИЗБЫТКОМ НИТРОЭТАНА В ПФК

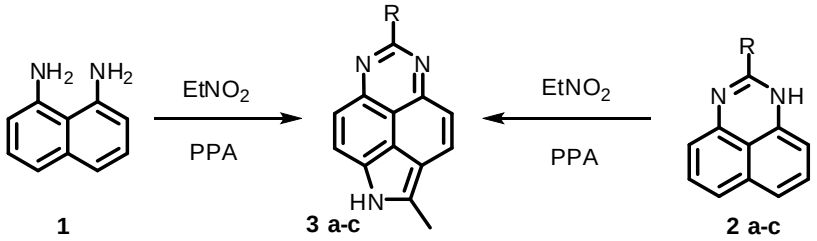
А.Е. Цысь, А.В. Аксенов, Н.А. Аксенов, О.Н. Надеин.

Ставропольский государственный университет, Ставрополь, Россия
e-mail: k-biochem-org@stavsu.ru

Трудно переоценить значение производных индола среди биологически-активных веществ. Особое место среди них занимают бенз[*c*,*d*]индолы, например, среди них найдены эффективные ингибиторы тимидилат синтазы:



В настоящей работе мы предлагаем метод синтеза аналогичных соединений - 1*H*-1,5,7-триазациклопента[*c*,*d*]феналенов. В качестве исходных соединений использовались доступные 1,8-диаминонафталин **1**, и перимидины **2**. Мы показали, что реакция перимидинов **2a-c** с 3-кратным избытком нитроэтана в ПФК при 135-145 °С в течение 3 ч приводит к индолам **3a-c** с выходом 33-37%:



2, 3a: R = H; **b**: R = Me; **c**: R = Ph;

Индол **3b** был получен с выходом 37% нагреванием в запаянной ампуле при 135-145 °С в течение 4 ч 1,8-диаминонафталина **1** с 5-кратным избытком нитроэтана в ПФК. Вероятно, в качестве промежуточного образуется 2-метилперимидин **2b**, который может быть получен нагреванием при 70-80 °С 1,8-диаминонафталина **1** с 1.5-кратным избытком нитроэтана в ПФК. Выход в этом случае близок количественному.

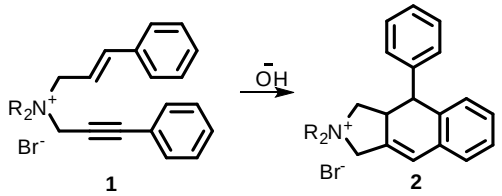
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (*грант 10-03-00193а*) *и в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы"* (*Государственный контракт № 16.740.11.0162*).

КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ОСНОВАНИЕМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ДИАЛКИЛ(3-ФЕНИЛАЛЛИЛ)(3-ФЕНИЛПРОПАРГИЛ)АММОНИЙ БРОМИДОВ И ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Э.О. Чухаджян, Л.В. Айрапетян, Эл.О. Чухаджян, К.Г. Шахатуни

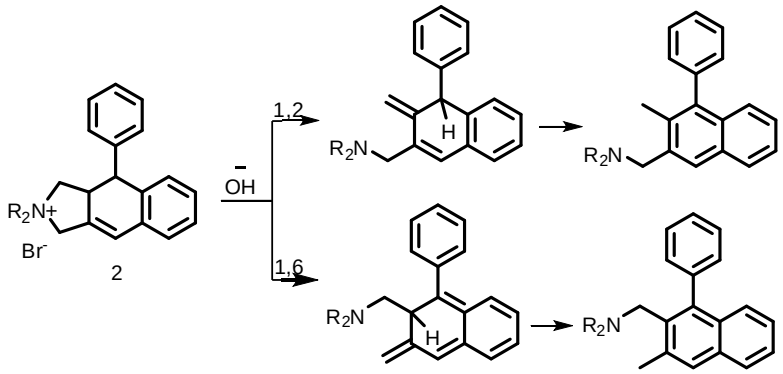
Институт органической химии научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения, Ереван, Армения
e-mail: qnarsh@yandex.ru

Установлено, что диалкил(3-фенилаллил)(3-фенилпропаргил)аммониевые соли (1) в отличие от других аллильных аналогов [1,2], в случае которых требуется 2-3 часовое нагревание при 90-92 °С, в водной среде в присутствии щелочи (молярное соотношение соль:основание=5:1) при предварительном нагревании в течение 5-6 мин при 40-42 °С с саморазогреванием циклизуются (температура реакционной смеси поднимается от 42 до 65-72 °С), образуя почти с количественными выходами потенциально биоактивные бромиды 2,2-диалкил-4-фенил-3а,4-дигидробенз[*f*]изоиндолиния (2).



Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение фенильной группы в положение-3 аллильного звена способствует циклизации. Наблюдаемое явление является единственным случаем в области катализируемой основанием внутримолекулярной циклизации аллильных аналогов диалкил(3-арилпропаргил)аммониевых солей.

Соли 2 довольно гладко расщепляются по направлениям 1,2 и 1,6 с образованием смеси изомерных аминов с общим выходом 65-68%.



Соотношение структурных изомеров в смеси, а также их отождествление установлено с помощью ЯМР ^{1}H и 2D-NOESY. Во всех случаях содержание амина 1,6-отщепления в смеси составляет более 70%.

Литература

[1] А.Т. Бабаян, Э.О. Чухаджян, Г.Т. Бабаян, Эл.О. Чухаджян, Ф.С. Киноян “Реакция циклизации-расщепления”. *Арм.хим.журн., XXIII, № 2,* ***1970,*** 149-157.

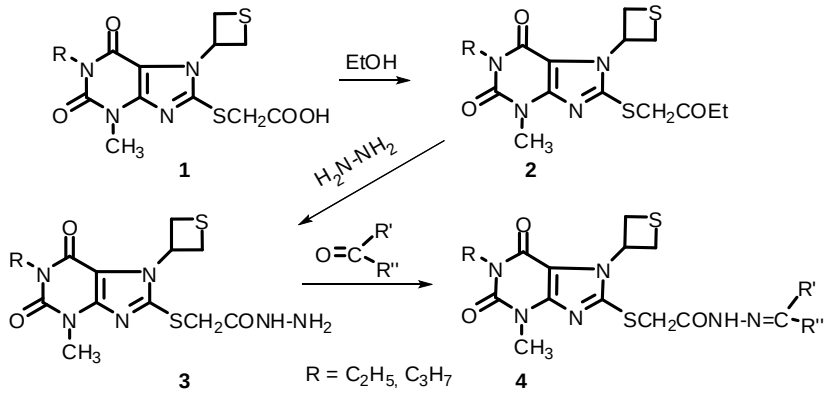
[2] Э.О. Чухаджян “Новый путь синтеза потенциально биологически активных изоиндолиниевых, дигидроизоиндолиниевых солей и их конденсированных аналогов”. *ХГС, № 4,* ***1993,*** 435-449.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 2-[1-АЛКИЛ-3-МЕТИЛ-7-(ТИЕТАНИЛ-3)КСАНТИНИЛ-8-ТИО]УКСУСНЫХ КИСЛОТ

Ю.В. Шабалина, Д.З. Муратаев, Р.А. Губаева, Ф.А. Халиуллин
Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, Россия
e-mail: khaliullin_ufa@yahoo.com

Гетероциклические гидразиды и их илиденпроизводные являются потенциальными биологически активными соединениями с противомикробной, противотуберкулезной активностью [1]. С целью поиска биологически активных соединений нами предложен синтез гидразидов и илиденгидразидов 2-[1-алкил-3-метил-7-(тиетанил-3)ксантинил-8-тио]уксусных кислот.

При кипячении 2-[1-алкил-3-метил-7-(тиетанил-3)ксантинил-8-тио]уксусных кислот **1** в среде этанола в присутствии концентрированной серной кислоты образуются этиловые эфиры 2-[1-алкил-3-метил-7-(тиетанил-3)ксантинил-8-тио]уксусных кислот (**2**), нагревание которых с 3-кратным мольным избытком гидразингидрата приводит к гидразидам 2-[1-алкил-3-метил-7-(тиетанил-3)ксантинил-8-тио]уксусных кислот (**3**). Реакцией конденсации гидразидов кислот **3** с карбонильными соединениями в присутствии каталитических количеств хлористоводородной кислоты получены илиденгидразиды 2-[1-алкил-3-метил-7-(тиетанил-3)ксантинил-8-тио]уксусных кислот (**4**).



Индивидуальность и строение синтезированных соединений подтверждены тонкослойной хроматографией, данными элементного анализа, ИК и ЯМР-спектроскопии.

В ИК спектрах соединений **2** в области свыше 3000 см$^{-1}$ отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний О–Н связи, что подтверждает образование эфиров. В ЯМР ^{1}Н-спектрах эфиров **2** в отличие от спектра исходных кислот **1** имеются сигналы протонов этокси-группы. В спектрах ЯМР ^{13}С эфиров **2** появляются сигналы углеродов при 14,2 (CH_3) и 62,2 м.д. (OCH_2), что также доказывает образование этиловых эфиров.

В ИК спектрах гидразидов кислот **3** имеется широкая полоса поглощения валентных колебаний N–H связей в интервале 3100-3380 см$^{-1}$, свидетельствующая о наличии остатка гидразина. Отсутствие сигналов этокси-группы в ЯМР ^{1}Н- и ^{13}С-спектрах подтверждает образование гидразида.

ИК спектры илиденгидразидов **4** содержат широкие полосы поглощения в области 2600–3600 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям N–H связей.

Литература

[1] M. Negwer. Organic chemical drugs and their synonyms. Berlin: Academie-Verlag, **1994**. *Vols. 1-3*.

МОДИФИКАЦИЯ БЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН ПУТЕМ ОБРАЗОВАНИЯ БОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

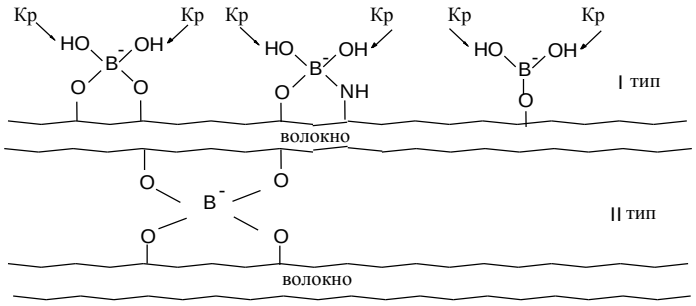
М.Р. Шарабидзе[1] , К.М.Гогиновы[1]

[1] *Университет Акакия Церетели, Кутаиси, Грузия*
e-mail: mackrine@mail.ru

Целью работы является исследование влияния модификации белковых волокон (шерсти, натурального шелка и полиамида) бурой на их колористические и потребительские свойства при крашении прямыми и кислотными красителями.

Установлено, что при обработке белковых волокон в растворах буры малых концентраций (0-0.75 %) на волокне образуются дополнительные активные центры в виде трех- и четырёхкоординированных комплексов бора с различными функциональными группами волокон ($-COOH, -OH, >C=O, -NH_2, -NH-$ и т.д.) [1,2]. Примечательно, что в таких комплексах (I тип) бор с одной стороны связан с волокном, а с другой стороны имеет свободные гидроксильные группы. Именно они обусловливают присоединение дополнительного количества красителей, что и приводит к повышению интенсивности окраски волокон. С повышением концентрации буры (0.75-1.5%) образуются межмолекулярные комплексы бора со свободными гидроксильными группами, "принадлежащими" красителям, бор связывается с соседней цепью волокна и возможность присоединения красителя снижается. Более того, при этом полимерная структура настолько сужается, что для молекул красителей недоступными становятся не только соседние полимерные цепи волокон, но и даже боковые аминогруппы. Это приводит к уменьшению интенсивности окрасок, поэтому при обработке белковых волокон, концентрация буры должна быть в пределах 0.5-0.75 %.

Образование борных комплексов на белковых волокнах при их обработке в растворах буры различных концентрации можно представить в следующем виде:



Примечательно, что образование борных комплексов приводит к улучшению ряда физико-механических и потребительских свойств белковых волокон. В частности, прочность модифицированных волокон повышается и при этом их упруго-эластические свойства улучшаются, сорбционная способность увеличивается, устойчивость к термообработке повышается, модифицированные бурой белковые волокна обладают улучшенными показателями светостойкости.

Литература

[1] Шварц Е.М. Взаимодействие борной кислоты со спиртами и оксикислотами. – Рига: Зинатне, 1990, - с. 5-7, 408.

[2] Шарабидзе М.Р. Кандидатская диссертация. Разработка оптимальной технологии процессов шлихтования и аппретирования текстильных материалов путем модификации полимеров шлихт и аппретов борсодержащими соединениями. – Москва: 1991 г. - 176 с.

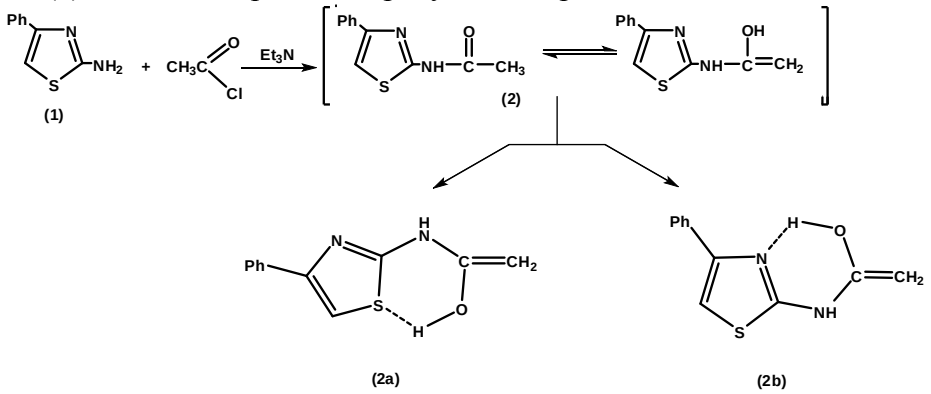
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСОНЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОТИАЗОЛА

Л.К. Салькеева, А.К. Шибаева, Е.В. Минаева, В. М. Шайхутдинов, А. А. Жортарова, А.К. Салькеева, С.О. Кенжетаева

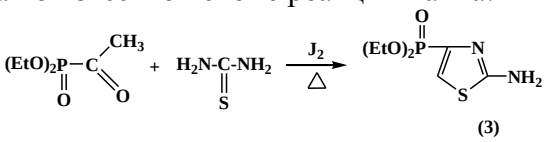
Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
Караганда, Казахстан, e-mail: ai_gerim86@mail.ru

Фосфорилированные тиазолы представляют собой достаточно интересный класс функционально замещенных гетероциклов, химическая модификация которых имеет широкие потенциальные возможности. Нами ранее были проведены некоторые исследования по поиску синтеза интересных с позиции комплексообразующей способности фосфорилированных производных тиазолов [1].

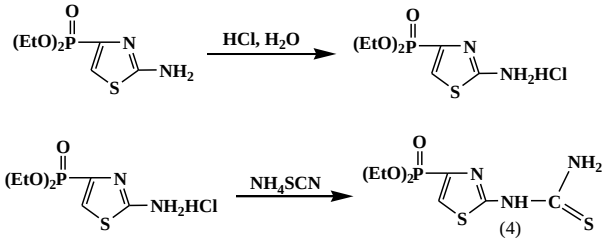
Интересным как комплексообразователь, на наш взгляд, является производное 2-амино-4-фенилтиазола (1), а именно 4-фенил-2-амидотиазолилацетат (2), который был получен реакцией (1) с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина.



Продолжая исследования по получению новых фосфорилированных производных тиазола, нами была предпринята попытка получить аминотиазол, содержащий фосфорный компонент непосредственно у тиазольного кольца, на основе классической методики замыкания тиазольного цикла по известной схеме реакции Ганча:



Аналогично выше описанному, на основе аминотиазола (3) был синтезирован фосфорилированный тиуридотиазол (4), потенциально обладающий комплексообразующими свойствами:



Синтезированные соединения могут выступать в качестве реагентов на ионы металлов в анализе различных сред, где важную роль играет и количественная сторона вопроса.

Литература

[1] Л.К. Салькеева, Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, Е.В. Минаева, А.С. Уали. Синтез и комплексообразующая способность тиазолилсодержащего фосфорорганического комплексона. *Журнал общей химии* **2010**, *80*, 1028-1033.

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СИНТОНОВ НА ОСНОВЕ 2,4,5-ТРИАРИЛИМИДАЗОЛОВ И 2-АРИЛФЕНАНТРО[9,10-*d*]ИМИДАЗОЛОВ

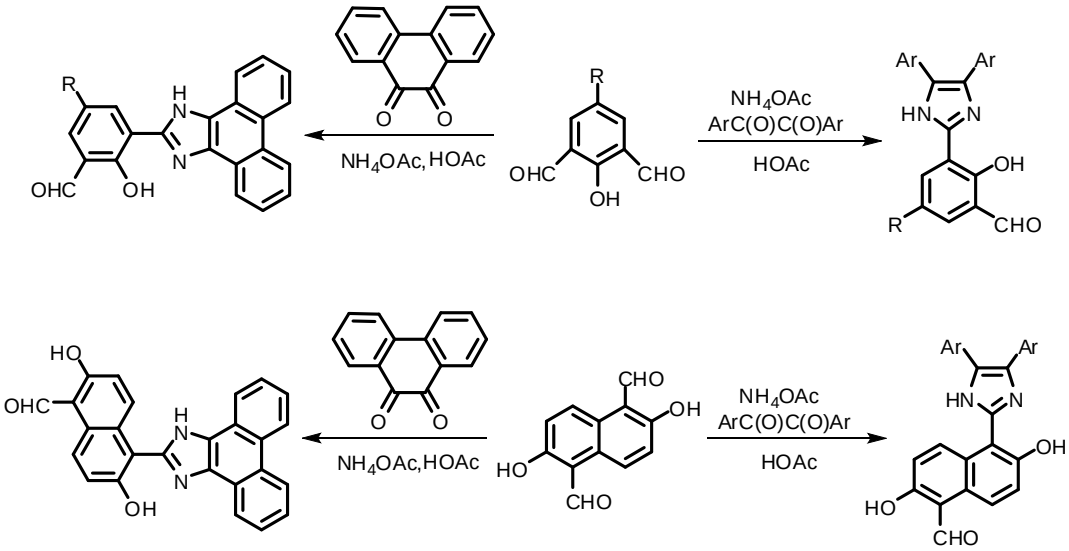
А.И. Шиёнок, Л.С. Кольцова, Н.Л. Зайченко, В.Н. Вознесенский

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия, 119991, ул. Косыгина, 4
e-mail: shyonok@mail.ru

Дизайн и разработка методов синтеза гибридных светочувствительных соединений, характеризующихся множественным люминесцентным откликом, является важной задачей с фундаментальной и прикладной точек зрения, так как такие соединения представляют интерес для разработки на их основе новых систем для записи, обработки и передачи информации.

В разрабатываемом нами новом классе таких соединений молекулы будут включать в себя фотохромный фрагмент и два или более функционально различных люминесцирующих фрагмента при наличии или отсутствии сопряжения между этими фрагментами в исходном состоянии молекулы.

При синтезе таких гибридных соединений будут использованы в качестве исходных люминесцентные синтоны. Нами разработан метод синтеза люминесцентных синтонов из моно- и дигидроксиальдегидов бензольного и нафталинового рядов, которые далее были превращены конденсацией с 1,2-диарилдикетонами или 9,10-фенантренхиноном и ацетатом аммония, соответственно в 2,4,5-триарилимидазолы или 2-арилфенантро[9,10-*d*]имидазолы с *орто*-гидроксиальдегидными группировками: Исходные диальдегиды были синтезированы по реакции Даффа из *пара*-замещённых фенолов или 2,6-нафталиндиола:



Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа № 8).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПОСОБЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ (АЛКИЛ-) ТИИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

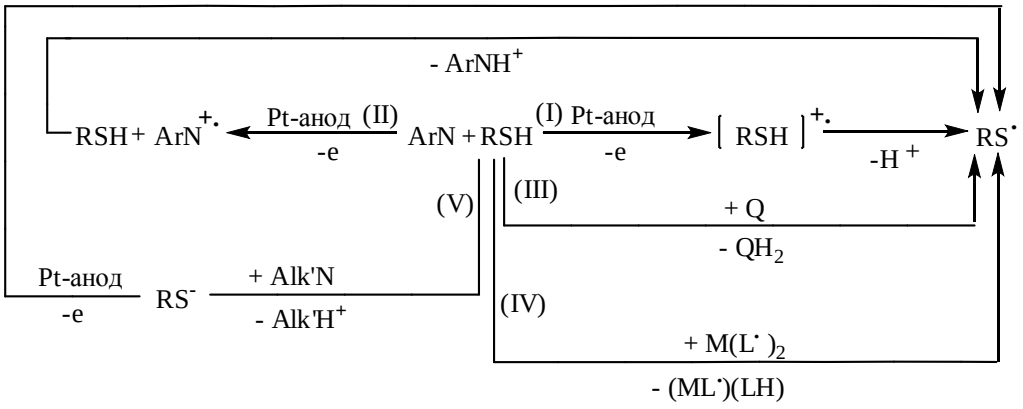
Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, А.В. Охлобыстина, Е.А. Васильева

ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
e-mail: berberova@rambler.ru

Проблема повышения реакционной способности H_2S и его простейших производных – алкантиолов достаточно актуальна в связи с труднодоступностью методов синтеза органических соединений серы на их основе. Современный подход в оценке реакционной способности соединений базируется на получении информации о стадиях образования промежуточных частиц, занимающих центральное место при описании механизмов органических реакций.

Молекулы соединений RSH (R = H, Alk) в органических растворителях (CH_3CN, CH_2Cl_2, ДМФА) достаточно плохо поляризуются (энергетическая щель ΔG значительна и равна ≈ 3,0 - 3,5 В), что указывает на их термодинамическую стабильность. В жидкой фазе из H_2S и тиолов генеририруют сероцентрированные радикалы при ≥400 °С [1].

В настоящей работе представлен ряд доступных и эффективных способов (I-V) получения радикалов $RS^{\cdot}$ (R = H, Alk) при комнатной температуре:



R = H, Alk Alk = C_2H_5, *i*-C_3H_7, *n*-C_4H_9, *n*-C_6H_{13}
Alk' = CH_3, C_2H_5 Ar = Ph, *n*-CH_3Ph, *n*-BrPh
M = Ni(II), Pt(II), Pd(II)
L = N,N-, N,S-, S,S-координированные редокс-активные лиганды
Q - пространственно-затрудненные *о*-бензохиноны

Разработка новых низкотемпературных способов генерирования $RS^{\cdot}$ (R = H, Alk) позволила создать удобные системы тиолирования олефинов, (гетеро-)ароматических соединений, что способствовало одностадийному получению органических производных серы, обладающих практически полезными свойствами, с выходом 25 – 65%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00513а), ФЦП (ГК №16.740.11.0441, 13.11.2011)

Литература

[1] Дерягина Э. Н. Высокотемпературные реакции тиильных радикалов с органическими соединениями: Автореф. дис. … д-ра хим. наук: 02.00.03 / Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. – Иркутск, **1983.** – 52 с.

НОВЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ИЗОТИОХРОМАН-4(*3H*)-ОН 2,2-ДИОКСИДА

Е.О. Шишкина, Т.М. Ткачук, Ю.М. Воловенко, Д.П. Листунов, Н.В. Коваленко, М.Д. Цапко

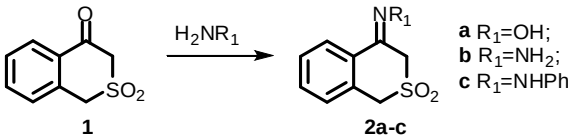
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина,
e-mail: shishkina_lo@mail.ru

Сульфоны - важный класс соединений, которым посвящено значительное количество публикаций. Изотиохроманы имеют широкий спектр биологической активности, что объясняет интерес к химии этих соединений.

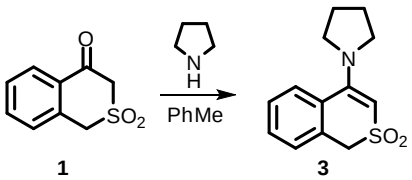
Целью настоящей работы было изучение реакционной способности карбонильной группы изотиохроман-4-он 2,2-диоксида с азотсодержащими нуклеофилами.

Мы изучили реакции с гидроксиламином, гидразином, фенилгидразином и пирролидином, подобно тиопиран-3-он 1,1-диоксиду [1-4]

Непродолжительное кипячение изотихрома-4-он 2,2-диоксида **1** с соединениями, содержащими аминогруппу, в полярном растворителе приводит к оксиму, гидразону или NPh-гидразону, соответственно.



Реакция с пирролидином была осуществлена нагреванием кетона **1** с избытком пирролидина в толуоле.



Структуры соединений **2a** и **3** были доказаны с помощью РСИ. Соотнесение сигналов в спектрах ЯМР^{1}Н было осуществлено с помощью эффекта Оверхаузера.

Согласно нашим исследованиям можно сделать вывод, что наличие бензольного кольца ускоряет протекание реакции эндоциклической карбонильной группы с азотсодержащими нуклеофилами.

Литература

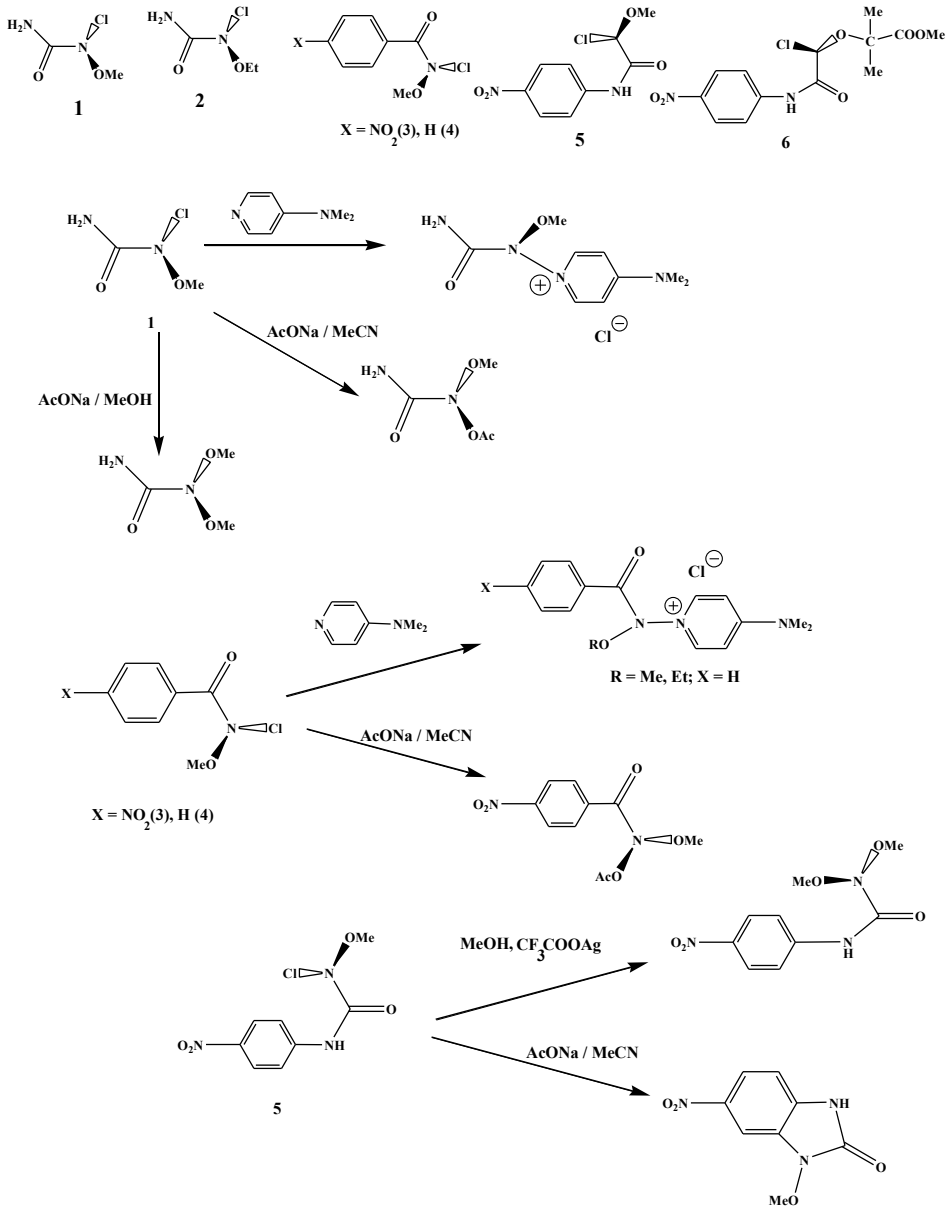
[1] S. Fatutta, G. Pitacco, E. Valentin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1983**, 2735-2738.
[2] S. Fatutta, P. Nitti, G. Pitacco, E. Valentin, *J. Heterocycl. Chem.*, **1989**, 26, 183-187.
[3] S. Fatutta, G. Pitacco, E. Valentin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, 2111-2115.
[4] S. Fatutta, G. Pitacco, C. Russo, E. Valentin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 2045-2050.

N-ХЛОР-*N*-АЛКОКСИБЕНЗАМИДЫ И *N*-ХЛОР-*N*-АЛКОКСИМОЧЕВИНЫ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Штамбург В.Г.[1], Шишкин О.В.[2], Штамбург В.В.[1], Успенский Б.В.[1], Зубатюк Р.И.[2], Цыганков А.В.[3], Кравченко С.В.[4]

[1]*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина; e-mail:polytehnik@gmail.com*
[2]*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина*
[3]*Государственная летная академия Украины, Кировоград, Украина*
[4]*Днепропетровский государственный аграрный университет, Днепропетровск, Украина*

Изучение строения *N*-хлор-*N*-алкоксибензамидов и *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин **1 - 3**, **5**, **6** методом РСА показало, что амидный атом азота в геминальной системе O-N-Cl имеет пирамидальную конфигурацию, связь N-Cl удлинена, а связь N-OR укорочена вследствие действия аномерного эффекта $n_{O(R)} \rightarrow \sigma^*_{N\text{-}Cl}$. Дестабилизация связи N-Cl обуславливает возможность нуклеофильного замещения у амидного атома азота.

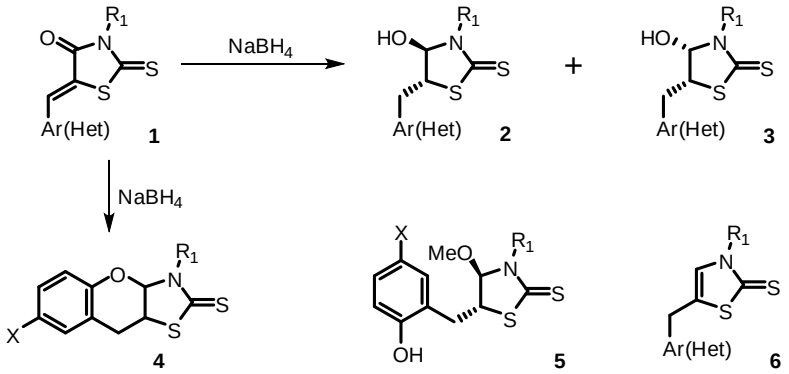


ДВОЙНОЕ ОДНОРЕАКТОРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛИДЕНРОДАНИНОВ

В.Н. Вакула[1], А.Н. Сова[1], С.В. Шишкина[2], Е.В. Ващенко[2], Ф.Г. Яременко[2]

[1]*Институт проблем эндокринной патологии АМН Украины, Харьков, Украина*
[2]*НТК "Институт монокристаллов НАН Украины", Харьков, Украина*
e-mail: yaremenko_f@ukr.net

Известно, что частично восстановленные 5-арилиденроданины проявляют антидиабетические и противовоспалительные свойства, а также способны ингибировать фермент JSP-1 из семейства тирозинфосфатаз (к антидиабетическим препаратам, родственным по структуре с такими соединениями, относятся глитазоны). Описано несколько методов восстановления 5-арилиден-1,3-тиазолидинонов(тионов). Они могут быть восстановлены по экзоциклической двойной связи при действии амальгамы натрия. Было также показано, что эта функция в 3-карбоксиалкилпроизводных роданина может быть восстановлена $NaBH_4$ в среде ДМФА. Однако этот метод не пригоден для других арилиденроданинов. Более универсальным восстановителем оказался $LiBH_4$ в среде ТГФ в присутствии пиридина, но желаемые 5-арилметиленроданины получались с низкими выходами (до 26 %).



где: R_1 -алкил (Me, Et, *i*-Pr), алкиларил (CH_2Ph, CH_2CH_2Ph, $CH(CH_3)Ph$, $CH_2CH_2C_6H_3$-3,4-$(OMe)_2$, $CH_2CH_2C_6H_4$-4-SO_2NH_2); X – H, Cl, Br, OMe; Het – тиенил, пиридил, пиразолил, бензимидазолил

Нами установлено, что при действии избытка $NaBH_4$ в спиртовой среде *N*-замещенные арилиденроданины **1** гладко восстанавливаются до 4-гидроксиитиазолинтионов с преобладанием *транс*-изомера **2** (доказано РСА для **2** при R_1 = Me; Ar =4-MeO-C_6H_4). Выход **2**+**3** составляет 70-90 %. При кислотно-катализируемой дегидратации **2, 3** образуются тиазолинтионы **6**, эти же соединения образуются непосредственно из **1** при Ar = $C_6H_4CO_2H$. При восстановлении **1**, где Ar = 2-C_6H_4 OH, образуются смеси **4-6**, в которых преобладают 7-X-3-R_1-3,3a,9,9a-тетрагидро-2*H*-хромено[2,3-*d*][1,3]тиазол-2-тионы **4.** Контроль процесса восстановления по ТСХ и ПМР показал, что изменения **1** происходят уже через 1 час при использовании эквимольных количеств реагентов. Но лишь в одном случае удалось выделить начальный продукт восстановления – 4-гидрокси-3-метил-5-(2-тиенилиден)тиазолидин-2-тион. За исключением некоторых структур ряда **1**, все остальные соединения не описаны в литературе, их строение доказано ЯМР и МС.

SYNTHESIS SOME OF BIOACTIVE ADAMANTANE FRAGMENT CONTAINING NEW PEPTIDES VIA UGI REACTION

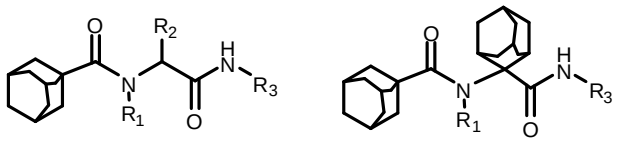
U. Kazmaier[2], T. J. Bukia[1], D. S. Zurabishvili[1], Sh. A. Samsoniya[1]

[1] *I. Javakhishvili Tbilisi State University, Georgia*
[2] *Saarland University, Saarbrucken 66041, Germany*
e-mail: t.bukia@yahoo.com

It is known that the adamantane ring containing organic compounds are used widely in medicine (Amantadine, Rimantadine, Paramantine, Protexin, Bromantane, Kemantane and many others) because of the wide spectrum of pharmacological activities. The adamantane derivatives are characterised by antiviral, antimicrobial, anticancerogenic, anticataleptic, immunotropic, neuro-psychotropic and other activities[1].

On the other hand, dipeptides are characterized by a wide range of biological activities and are widely used in the drug industry. It is know a lot of synthetic methods to obtain peptides, but developments in isocyanide based multicomponent reactions is more interesting [2]. In that way the adamantane containing peptides which are obtained via Ugi-reaction is less studied [3]. Therefore, new developments for the synthesis of adamantane containing new peptides and study of its properties are of a great interest.

The aim of the research is to synthesis of adamantane containing new dipeptides by using aminoadamantane, adamantanone and adamantane carbocylic acide, in which 1-2 structure was obtained**.**



1 **2**

R_1=$C_6H_5CH_2$; C_6H_5; *n*-C_4H_9; Ad; R_2=*i*-C_3H_7; C_4H_9; R_3=CH_2-$COOC_2H_5$; C_6H_5;

The structure of the products was established by NMR and mass-spectra date.

The designated project has been fulfilled by financial support of the Shota Rustaveli National Science Foundation (Grant #YS/60/6-420/11). We also want to thank the Deutsche Akademische Austauschdienst (DAAD) for supporting the partnership and the exchange program between the Ivane Javakhishvili Tbilisi State University and the Saarland University.

Reference

[1] I. S. Morozov, V. I. Petrov, S. A. Sergeeva, Pharmacology Adamantane, **2001**, 320, Volgograd medical academy.
[2] A. Domling. Recent Developments in Isocyanide Based Multicomponent Reactions in Applied Chemistry. *Chem. Rev*. **2006**, *106*, 17-89.
[3] M. Oikawa, M. Ikoma, M. Sasaki. “Parallel synthesis of tandem Ugi/Diels-Alder reaction products on a soluble polymer support directed toward split-pool realization of a small molecule library”. *Tetrahedron Lett*., **2005**, *46*, 415-418.

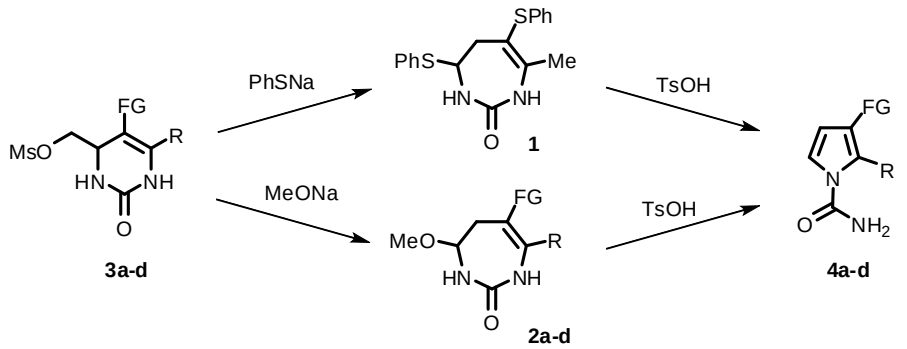
SYNTHESIS OF 1-CARBAMOYLPYRROLES VIA RING CONTRACTION OF TETRAHYDRO-1,3-1*H*-DIAZEPIN-2-ONES

A. A. Fesenko, L. A. Trafimova, A. D. Shutalev

Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia
e-mail: shutalev@orc.ru

Due to low availability of 2,3,4,5-tetrahydro-1,3-1*H*-diazepin-2-ones their chemistry remained poorly explored. Only two tetrahydrodiazepine-5-carboxylates were reported to undergo the reaction of acid-catalyzed transformation into 1-carbamoyl-1*H*-pyrrole-3-carboxylates via ring contraction. In order to develop the synthesis of 1-carbamoyl-3-phenylthio-1*H*-pyrroles and 1-carbamoyl-3-tosyl-1*H*-pyrroles we studied the reactivity of 4-phenylthio- and 4-methoxy-diazepinones **1**, **2a-d** under the acidic conditions.

Starting diazepinones **1** and **2a-d** were prepared by the ring expansion reaction of mesyloxymethyl-pyrimidinones **3a-d** under the action of the corresponding nucleophiles. First, we studied the reaction of ring contraction of **2a-d** in refluxing MeOH in the presence of TsOH. 7-Methyl-6-phenylthio-diazepinone **2a** was smoothly converted into pyrrole **4a** for 0.5 h in 89% yield. Under the similar conditions, reactions of **2b-d** proceeded more slowly and gave side products. Use of EtOH (95%) instead of MeOH in the reaction of ring contraction was more effective. Thus, 1-carbamoylpyrroles **4b-d** were prepared from **2b-d** in 78, 88 and 96% yields respectively in refluxing EtOH in the presence of TsOH. Pyrrole **4a** was also obtained from 4-phenylthio-substituted diazepinone **1** in 84% yield using EtOH as a solvent. We suppose that the better result achieved with EtOH compared to that with MeOH can be explained by the presence of water in EtOH. It was confirmed by smooth transformation of **2b** into pyrrole **4b** in refluxing 95% aqueous MeOH.



2-4 a FG = SPh, R = Me; **b** FG = SPh, R = Ph; **c** FG = Ts, R = Me; **d** FG = Ts, R = Ph

The data obtained were used for efficient preparation of pyrroles **4a-d** directly from pyrimidines **3a-d** without isolation of intermediate methoxydiazepines **2a-d** via the ring expansion/ring contraction sequence. In the case of **3a**, TsOH was added to the reaction mixture formed after the reaction of **3a** with MeONa in MeOH followed by reflux for 25 min to give pyrrole **4a** in 89% yield. In all other cases, after completion of reaction between **3b-d** and MeONa in MeOH the solvent was evaporated, and the reaction of ring contraction in the presence in TsOH was carried out in refluxing EtOH to produce pyrroles **4b-d**.

Plausible mechanism of transformation of diazepinones **1**, **2a-d** into 1-carbamoylpyrroles **4a-d** was proposed.

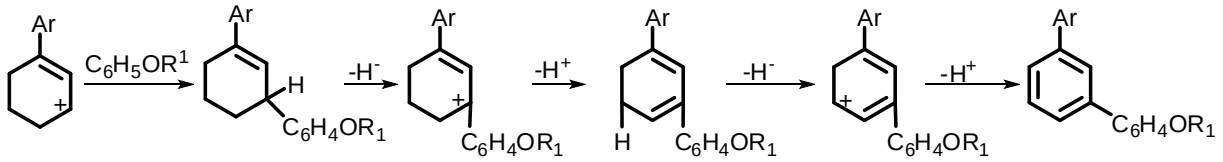
SYNTHESIS OF ASYMMETRICAL 4.4 "-DIALKOXY-M-TERPHENYLS

D.A. Pisanenko, S.A.Nesterenko, Yu.V.Balitsky

National Technical University of Ukraine
"Kiev Polytechnic Institute"
e-mail: dpisanenko@mail.ru

For synthesis of the asymmetric substituted m-terphenyls can be used the reaction of the aryl halides with organomagnesium reagents [1], receipting of which often complicates the process of synthesis of the final products.

We [2] has previously been established that for the synthesis of substituted *m*-terphenyls can be used 3-(4-alkoxyphenyl)cyclohexenes derived by alkenylation of alkoxybenzenes with 1,3-cyclodiene [3]. In the interaction of these olefins with alkoxybenzenes in the presence of $BF_3 \times H_3PO_4$ is generated 3-(4-alkoxyphenyl)cyclohexenyl cation (A), whose existence is confirmed spectrometry [4]: as a result of intermolecular hydride transitions in terms of the existence of stable tertiary arylkations and arylcycloxenes acting as a donor of hydride ion:



Ar = 4-ROC_6H_4, R=Me, Et; R^1=Vt, Et

As shown at the scheme the intermediate diarylsubstitutedcycloxene through the cation (B) is converted into the corresponding substituted *m*-terphenyl by consecutive intermolecular hydride migration.It should be noted that the generation and stabilization of the cation (A) is easier because of the +M effect of alkoxy groups and the presence of conjugation chain, which leads to an increasing electron density at the allylic C-atom and the possibility of a hydride ion removal. The ability of 3-(4-alkoxyphenyl)cyclohexenes be donors of hydride ion is confirmed by individual experience, in which the heating of 3-(4-methoxyphenyl)cyclohexene in CF_3CO_2H for 4 h leads to 4-cyclohexylanisole in 30% yield. By varying the reaction conditions of 3-(4-alkoxyphenyl)cyclohexenes with alkoxybenzenes (the ratio of reactants and catalyst 5-1:1-5:0.3-0.5, the temperature of 60-80°C during 4-6 h) the yield of substituted m-terphenyls reaches 30-33%.

Literature

[1] Ch.-J.F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162-3165.
[2] Д.А. Писаненко, С.А. Нестеренко. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **1977**, *20*, 764-765.
[3] А.с.395355 СССР. Способ получения алкокси- или диалкокси-2-циклогексенил-1-бензолов. *РЖХим*., **1974**, № 17, Н186.
[4] В.Ф. Лаврушин, З.Н. Тарахно, С. Невиак и др. *Вестник Харьков. гос. ун-та* № 192, вып. 10, 107-113.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абаев В.Т. 185
Абашев Г.Г. 55
Абдулаева В.Ф. 257
Абдулганеева С.А. 23
Абдуллаева М.И. 200
Абдуллаева Ф.А. 220
Аверин А.Д. 92, 124
Аверина Е.Б. 158
Аверков А.М. 169
Аверченкова Д.А. 154
Айрапетян Л.В. 291
Айт А.О. 101
Акимова Т.И. 206
Аксенов А.В. 10, 30, 43, 62, 113, 151, 156, 178, 241, 290
Аксенов Н.А. 10, 43, 241, 290
Аксенова И.В. 11, 43, 113, 156
Александрова Н. А. 187
Алексеев В.В. 188, 197, 234
Алиев З.Г. 247
Алисиенок О.А. 81
Амжад И.М. Абу Шарх 186
Амосова С.В. 250
Анаников В.П. 11
Ананьева И.А. 157
Андреев Р.В. 44
Андреева К.В. 189
Андрианов Д.С. 90
Андриенко С.В. 190, 191
Андриянкова Л.В. 198
Андронов Л.П. 216
Андрончик К.А. 91
Анисимов А.А. 148
Анищенко А.А. 192
Анохин М.В. 92
Антипин Р.Л. 19, 143
Антонова М.М. 93
Артемьев А.В. 193, 233
Астахов А.В. 242, 267
Афанасьев А. В. 76
Афанасьева С.В. 73
Ахметов А.Р. 281
Бабаев Е.В. 6
Бабак Н.Л. 194
Бабананян А.В. 65
Бабиков В.О. 286
Багирзаде С.М. 199, 220
Багрина Н.П. 195
Багрянская И.Ю. 64
Бадеева Е.К. 96
Бакулев В.А. 18
Балтина Л.А. 196
Баранин С. В. 95, 126
Баранов В. В. 93
Барачевский В.А. 101
Бардина А.В. 197, 234
Барков А.Ю. 46
Баронова Т.А. 253
Барсегян К.С. 65
Батыева Э.С. 96, 133
Бахтеева Е.И. 97
Бевз О.В. 249
Бегунов Р.С. 163
Беленький Л. И. 76
Белецкая И.П. 92, 124
Белов Г.П. 146
Белов Д.С. 203
Белоглазкина Е. К. 19, 31, 128, 130, 135, 143, 155, 157, 167, 179
Белогорлова Н.А. 193, 233
Беляев Н.А. 18
Беляева К.В. 198
Белянин М.Л. 78
Берберова Н.Т. 205, 229, 256, 261, 296
Бердникова Е.В. 98
Береговая И.В. 285
Березкина Т.В. 18
Берестовицкая В.М. 176
Бичахчян А.С. 34
Бобылева А.А. 148
Богза Ю. П. 170
Богомазова А.А. 53
Бойко В.И. 216
Бойко Я.Д. 39
Бокань М.В. 191
Болтачева Н.С. 84, 99
Бондаренко О.Б. 25, 69
Борисова Н.Е. 121, 122
Борисова Т. Н. 20, 115, 132
Боровлев И.В. 272

Бородкин Г.И. 44
Боярский В. П. 235
Бояхчян А.П. 49
Браздова Б. 37
Брегадзе В.И. 52, 79
Брунилина Л.Л. 35
Будагова Р.Н. 199, 200
Будаев А.С. 196
Будина Д.В. 100
Будникова Ю.Г. 26
Будруев А.В. 201
Будыка М.Ф. 47, 60
Будынина Е.М. 54
Бузыкин Б.И. 253
Бумагин Н.А. 202, 203, 204
Бурилов А.Р. 26
Бурлакова Е.Б 111
Бутин А. В. 12, 185, 252, 283, 286
Вакула В.Н. 299
Валеева А.Р. 222
Варанкина Е.М. 100
Варламов А.В. 82, 110
Василевский С.Ф. 33
Васильев Л. С. 95
Васильева Е.А. 205, 296
Васин В.А. 224, 231, 287
Вацадзе С.З. 21, 166
Ващенко Е.В. 299
Ведерников А. И. 187, 264
Великородов А.В. 221
Венидиктова О.В. 101
Верещагин А.Н. 212
Веселов И.С. 23, 202, 203, 204
Вигоров А.Ю. 81
Виль В.А. 102, 182
Виноградов А. Н. 239
Вовк М. В. 215
Вознесенский В.Н. 218, 295
Войтенко З.В. 216
Войтехович С.В. 91
Волков С.В. 204
Волкова П.В. 206
Волостных О.Г. 207
Волчо К.П. 80
Ворожцов Н.И. 160
Воронина Н.В. 230
Воскресенский Л.Г. 82, 110, 164
Вшивкова Т.С. 41
Габидуллина Л.А. 281
Гавришова Т.Н. 47, 60
Газзаева Р.А. 22, 279
Газиева Г.А. 48
Гайдарова Е.Л. 23
Галата К.А. 41, 208
Галяметдинова И.В. 74
Гарифулин М.И. 103
Гаспарян Г.Ц. 34
Гахокидзе Р.А. 273
Гашев С.Б. 129
Гвердцители М.И. 273
Гелла И.М. 194
Геолчанян А.В. 275
Гиричева Н.И. 197, 234
Глушков В. А. 210
Гогиновы К.М. 293
Голанцов Н.Е. 202, 203
Голик Н.Ю. 209
Голицина Н.Е. 204
Голованова Т.Н. 224
Головченко О.С. 274
Голубева Г.А. 160
Гомель И.Г. 283
Гончаров Д. С. 170
Горак Ю.И. 255
Горбунов А.А. 77
Гордеева И.В. 104
Горелик А.М. 101
Горностаев Л.М. 56, 172
Горохова О.В. 282
Григорьев Ю.В. 91
Грицан Н.П. 56
Гришина Г.В. 23, 37
Гришко В.В. 116
Гришко С.В. 190
Громачевская Е. В. 105
Громов С. П. 13, 138, 166, 187, 264, 271
Губаева Р.А. 292
Губайдуллин А.Т. 133
Гулий Н.С. 188
Гуо Ш. 37
Гусейнов Ф.И. 103
Гюльназарян А.Х. 65
Давлетов Р.Д. 171
Давыдов Д.В. 270
Давыдова А. В. 248
Данагулян Г.Г. 24, 49
Данагулян А.Г. 49
Данилова Е.Б. 123

Демидов О.П. 272
Денисламова Е.С. 106
Денисов М. С. 210
Джафарова А.Я. 211
Джафарова М.Х. 211
Джемилев У.М. 213, 280, 281
Дзюба К.А. 112
Диденко В.В. 59
Дистанов В.Б. 50, 147, 191, 260
Дмитрюк М. 227
Дорогов М.В. 72, 127, 177
Дорофеева Е.О. 212
Дорохов В. А. 95, 126, 152
Доценко В.В. 107, 175
Драпайлоа А.Б. 289
Дубинина Т.В. 51
Дубовцев А.Ю. 106
Дубровский А. В. 108
Дульцева Д.И. 109
Дьяконов В.А. 213
Дюмаева Д.В. 51
Дяченко А.Д. 214
Дяченко В.Д. 214
Дяченко И. В. 215
Егоров В.В. 91
Елисеенков Е. В. 235
Ельцов О.С. 18
Епишина М.А. 131
Ершов А.Ю. 188, 197, 234
Ершов М.А. 110
Есипенко А.А. 216
Ефимов И.В. 18
Ефремова А.А. 138
Женг Ю. 37
Живетьева С.А. 250
Жигачева И.В 111
Жидовинов С.С. 18
Жиляева Е.И. 112
Жиров А.М. 113
Жихарко Ю.Д. 114
Жмуров П.А. 39
Жортарова А. А. 294
Журкин Ф.Е. 51
Зайцев В.П. 140, 150
Зайченко Н.Л. 218, 295
Залальтдинов Ф.Ф. 103
Заманова А.В. 236
Замигайло Л.Л. 219, 262
Зеров А.В. 188
Зефиров Н.С. 69, 158, 174
Зибарев А.В. 64
Злотский С.С. 53
Зубатюк Р.И. 298
Зубков Ф.И. 140, 150, 255
Зык Н.В. 19, 25, 31, 69, 128, 130, 143, 155, 157, 167, 179, 269, 270
Иванов К.Л. 54
Иванова О.А. 54
Иващенко А.В. 7, 118, 119, 120
Ивлев В. А. 115
Игнатенко Е.А. 55
Игошева Е.В. 116
Иловайский А.И. 244
Ильюшенкова В.В. 117
Ионова В.А. 221
Иоффе С.Л. 39
Исакова В.Г. 173
Искакова Л.Н. 240
Искакова Т.К. 265
Исобаев М. Д. 266
Исхакова Г.Ф. 222
Кабанов А.В. 31, 128, 130, 155
Кадиева М.Г. 118, 119, 120
Казаков Г.С. 79
Казакова А.Н. 53
Казей В.И. 7
Калмыкова Г.В. 223
Кальченко В.И. 216, 289
Калязин В.А. 224
Каратаева Е.А. 225
Каргина О.И. 56
Карданов С.З. 159
Карманова О.Г. 226
Карпов О.Н. 47
Карпусь А.О. 216
Карпухина Г.В. 134
Касаточкина А.С. 132
Касрадзе В.Г. 58
Касумова Н.А. 199
Катаев В.А. 245
Катаева О.Н. 133
Качала В.В. 71
Кенжетаева С.О. 294
Ким Д.Г. 97, 98
Кириллов Н.Ф. 145, 227
Кириченко Е.Е. 228
Кириченко Е.Н. 121, 122

Киселев А.В. 136
Кислый В.П. 123
Клен Е.Э. 57, 85
Клецков А.В. 202
Клименко Л.С. 66
Климочкин Ю.Н. 268
Клочков С.Г. 73
Клячко Н.Л. 31, 128, 130, 155
Книшевицкий А.В. 136
Князева И.Р. 26
Кобелев С.М. 124
Ковалева С. А. 115
Коваленко Н.В. 297
Коваленко К.С. 176
Козинская Л.К. 125
Козлов Н.Г. 114
Козьминых В.О. 226, 239, 248
Козьминых Е.Н. 226, 239
Колдаева Ю.Ю. 229, 256
Колесникова А.С. 113
Колос Н.Н. 219
Кольцова Л.С. 218, 295
Колямшин О.А. 104
Комков А.В. 126
Кондратьева О.В. 104, 276
Коновалова В.В. 27
Кононевич Ю.Н. 230
Коровин Д.Ю. 231
Коротаев В.Ю. 46
Коротких Н.И. 136
Корочева А.О. 193, 233
Корсаков М.К. 72, 127, 177
Корчагина Т.К. 223, 225
Корчагина Д.В. 80
Костина М. В. 68
Костюченко А.С. 169
Косяков Д.Е. 238
Кочергин Я.С. 28
Кравченко В.Н. 189
Кравченко А. Н. 48, 93
Кравченко С.В. 298
Крапивин Г.Д. 105
Краснов В.П. 81
Красновская О.О. 128
Краюшкин М.М. 28, 63, 141
Кривоколыско С.Г. 107
Криволапов Д.Б. 133
Кричковская Л.В. 190
Крылатова Я.Г. 154
Крылова Е.С. 74
Кублашвили Р.И. 232
Кузнецов Д.В. 125
Кузнецов А.И. 159
Кузнецов А.С. 153
Кузнецов В.В. 71, 129
Кузнецова О.Ю. 130, 155
Кузнецова Т.С. 158
Кузьмина Л.Г. 264
Куимов В.А. 233
Куковинец О.С. 58
Кулешова Л.Ю. 197, 234
Куликов А.С. 131
Куликова Л.Н. 117, 132
Кумаргалиева Д.Н. 263
Кумшаева А.Б. 30
Курандина Д. В. 235
Курбанов А.В. 236
Курбанова М.М. 236
Куршева Л.И. 133
Куслина Л.В. 109
Кутумова Е.П. 268
Лавицкая А.С. 81
Лаврова О.М. 103
Лагутина Н.К. 237
Лахвич Ф.А. 173
Лахманов Д.Е. 238
Левенец Т. В. 239
Левченков С.И. 218
Леденёва И. В. 59
Летичевская Н.Н. 205, 229
Ли Ч.П. 240
Ли В.М. 60
Ливанцов М.В. 202, 203
Липеева А.В. 61
Липсон В.В. 219, 258, 262
Липунов И.Н. 146
Липунова Г.Н. 254
Лисовенко Н.Ю. 153
Листунов Д.П. 297
Литвинов И.А. 133
Лиу Ш. 37
Лобач Д.А. 62, 151, 178, 241
Лобова Н. А. 187
Лоншаков Д.В. 28
Лукичева Н.А. 276
Луковская Е.В. 148
Лукьяненко Е.Р. 23
Лысова И.В. 50
Лытвын Р.З. 255
Львов А.Г. 28, 63

Любовская Р.Н. 112
Лявинец А.С. 217
Лялин Б.В. 29
Ляховненко А.С. 30, 62, 56
Магадеева Г.Ф. 85
Магамадова М.Х. 241
Магеррамов А.М. 236
Мажарова А.Г. 242
Мажуга А.Г. 19, 31, 128, 130, 135, 155, 157, 167, 179
Мажукина О.А. 263
Мазалецкая Л.И. 134
Макаренко С.В. 176
Макаров А.Г. 64
Макаров А.Ю. 64
Макарова Н.Н. 57
Малошицкая О.А. 92
Малых Н.А. 254
Малышева С.Ф. 193, 233
Малькина А.Г. 198, 207
Манаенкова М.А. 21
Манасян Л.Л. 275
Манжелий Е.А. 135
Манукян М.О. 65
Маричев К.А. 136
Маркитанов Ю.Н. 137
Маркова Л.И. 243
Мартьянов Т.П. 66, 138
Масленникова В.И. 67
Масливец А.Н. 27, 32, 75, 86, 106, 109, 139, 165
Масливец В.А. 139
Маслов М.А. 149
Мастерова Ю.Ю. 287
Матийчук В.С. 255
Махаматханова А.А. 213
Махова Н.Н. 71, 129, 131, 168
Машевская И.В. 109
Мелентьева Е.А. 221
Меньшова М.А. 154
Меркулова В.М. 244
Мерцалов Д.Ф. 140
Метелева Д.С. 100
Мешков И.Б. 230
Мещерякова С.А. 245
Мизюк В.Л. 246
Милевский Б.Г. 141
Минаева Е.В. 294
Миронов А.В. 179
Миронов В.Ф. 253
Миронович Л. М. 68
Митрасов Ю.Н. 104, 276
Митрофанова С.В. 161
Митькин О.Д. 118, 119, 120
Михайлов А.С. 74
Михайлова Л.Р. 196
Михайлова Н.М. 140
Михайлова Н.Н. 53
Михайловская Т.Ф. 33
Михайловский А.Г. 247
Мовсисян М.Л. 34
Мозгунова Е. М. 248
Моисеева А.А. 135, 143, 167
Молодцова Н.В. 283
Морозова М.А. 7
Моспанова Е.В. 249
Моторыгина Е. Л. 255
Мочалов С.С. 22, 279, 284
Музафаров А.М. 230
Муковоз П.П. 226, 248
Мунасипова Д.А. 245
Муратаев Д.З. 292
Мурашкевич А.Н. 81
Муродов Д.С. 69
Мусалова М.В. 250
Мустафа А.Х. 142
Мыктыбаева Ж.К. 240
Мянник К.А. 143
Навроцкий М.Б. 35
Надеин О.Н. 290
Назаров В.Н. 190
Назаров В.А. 91
Насири Ф.М. 199
Насыбуллин Р.Ф. 251
Неволина Т.А. 252
Немтарев А.В. 253
Нефедов А.А. 80
Нечаева Е. И. 59
Нещадин А.О. 255
Никитина В.Н. 144
Никитина Л.П. 198
Никифоров А.С. 264
Никифорова Е.А. 145, 227
Никишин А.А. 214
Никишин Г.И. 212, 244, 251
Николаев А.Е. 74
Николеишвили Н.Н. 278
Нифантьев Э.Е. 67

Новаков И.А. 35
Новиков Р.А. 70
Носова Э.В. 254
Носырева В.В. 207
Нуриев В.Н. 21, 166
Обушак Н.Д. 114, 255
Овакимян М.Ж. 34
Овчинников И.В. 168
Овчинникова И.Г. 84
Огенко В.М. 204
Орлинсон Б.С. 35
Орлов В.Д. 36
Осташко М. А. 105
Оськина О.Ю. 218
Охлобыстин А.О. 256, 257
Охлобыстина А.В. 256, 257, 296
Павлова И.С. 146
Павловская Т.Л. 258
Пак И.Г. 259
Паненко С.А. 147, 260
Панов В.А. 250
Пантелеева Е.В. 285
Паршиков В.А. 282
Первова И.Г. 146
Перевощикова А.Н. 41
Пестрикова А.Г. 222
Петкевич С.К. 202
Петров В.М. 197, 234
Петров С.А. 50
Петрова Ж.С. 148
Петрова Н.В. 261
Петрова О.Н. 262
Петросян В.А. 29
Петросян С.Г. 275
Петрушова Л.А. 186
Петухова В.Ю. 71, 129
Пешич А. 174
Пивень Ю.А. 173
Пилипенко Е.С. 149
Писцов Ф.М. 103
Платова Е.В. 96
Платонова А.Г. 263
Плетенец А.В. 192
Плещев М.И. 71
Плиева А.Т. 185
Подвальная Н.М. 264
Подольникова А. Ю. 68
Позднякова О. В. 181
Полубояров П.А. 48
Поплевин Д.С. 150
Попов Л.Д. 218
Попов Ю.В. 223, 225
Попова И.В. 151
Постников П.С. 83
Постнов В.А. 72
Потапов В.А. 250
Потапов А.Ю. 142
Поткин В.И. 202
Пралиев К.Д. 240, 265
Презент М. А. 95, 152
Притчина Е.А. 56
Проскурнина М.В. 174
Простакишин И. С. 76
Пудовик М.А. 26
Пулатов Э. Х. 266
Пулина Н.А. 153, 162
Пухов С.А. 73
Пушкарева К. С. 105
Пчелинцева Н.В. 154
Пятаков Д.А. 267
Р.И. Ефтеньева 217
Раскильдина Г.З. 53
Ратушный М.О. 155
Редькин Р.Г. 258
Редько Т.С. 30, 156
Резник В.С. 74
Резников А.Н. 268
Решетникова М.С. 145
Решетова М.Д. 121, 122
Родионов А.Н. 149
Рожкова Ю.С. 41, 208
Розин Ю.А. 18
Романов П.С. 142
Романова Н.Н. 270
Рубцов А.Е. 269, 270
Рудаковская П.Г. 157
Русинов Г.Л. 81, 84, 253
Рыбалко И.И. 269, 270
Савин И.В. 271
Савченко О. А. 170
Сагатбекова И.Б. 240
Сагиян А.С. 275
Садигова А.З. 236
Садикова Л.М. 104, 276
Садовой А.В. 144
Садчикова Н.П. 237
Садыхова Г.К. 200
Сазонов С.К. 271
Сайгакова Н.А. 272
Салахутдинов Н.Ф. 80

Салимова Е.В. 58
Салькеева А.К. 294
Салькеева Л.К. 294
Самошин В.В. 37
Самошина Н.М. 37
Самсония Ш.А. 278
Свиридова Л.А. 144, 160
Седенкова К.Н. 158
Семенов В.Э. 74
Семка А.Ю. 286
Сенан И.М. 159
Сердюк О.В. 185
Сердюкова Т.Н. 243
Серкова О.С. 67
Серова Т.М. 159
Сиваев И.Б. 52, 79
Сидамонидзе Н.Н. 273
Сидоренко Д.Ю. 36
Сидоренко Л.В. 274
Силайчев П.С. 75, 86
Сименел А.А. 149
Симонян А.М. 275
Синягина Д.Ю. 201
Синяшин О.Г. 26, 96, 133
Ситников В.А. 160
Скабеев А.М. 90
Слепухин П.А. 84, 99
Смельцова И.Л. 161
Смирнов А.Н. 10, 76
Смирнова Т.И. 288
Смоляк А.А. 77
Смолянинов И.В. 261
Собин Ф.В. 162
Сова А.Н. 299
Соколов А. Н. 267
Соколов А.А. 163
Соколова Е.А. 82, 164
Соловьева Н.П. 141
Соснов Д.А. 276
Сосновских В.Я. 38, 46
Степанова Е.В. 78
Степанова Е.Е. 165
Стогний М.Ю. 79
Стручкова М.И. 129, 131
Стряпунина О.Г. 41
Ступина Т.В. 254
Субботина Ю.О. 18
Сурикова О.В. 247
Сурин Н.М. 230
Суслов Е.В. 80
Сухоруков А.Ю. 39
Сучкова Н.В. 109
Сычев И.А. 228
Таболин А.А. 39
Талло Т.Г. 269, 270
Тарасенко Д.В. 67
Тартаковский В.А. 39
Ташмухамедова А.К. 125
Твердохлеб Н.М. 277
Темирбулатова С.И. 221
Теплов Г.В. 80
Теренин В.И. 269, 270
Терентьев А.О. 102, 182
Тимофеев В. П. 70
Тимофеев С.В. 52
Тимошенко В.М. 137
Титов А.А. 94, 115, 132
Титова Ю.А. 81
Тихонов А.А. 166
Тищенко К.И. 167
Ткачук Т.М. 297
Толмачева И.А. 116
Толстиков Г.А. 61
Томилов Ю. В. 70
Томилова Л.Г. 51
Травень В.Ф. 141
Трапаидзе М.В. 278
Трофимов Б.А. 198, 207
Трофимова Е.В. 279, 284
Трусова М.Е. 83
Трухин Е.В. 176
Трушков И.В. 54
Туктаров А.Р. 280, 281
Туманян А.К. 49
Тырков А.Г. 259
Тюмкина Т.В. 213
Угрехелидзе Д.Ш. 232
Украинец И.В. 186, 189, 209, 249, 274, 282
Ульяновский Н.В. 238
Умудумов Д.Х. 213
Успенкий Б.В. 147, 260, 298
Учускин М.Г. 283
Ушаков Е.Н. 66, 138, 271
Фазылова З.В. 245
Фалалеева Т.В. 191
Фаттахов С.Г 111
Федоров Ю.В. 148
Федорова О.В. 81, 84
Федорова О.А. 148
Федотов А.Н. 279, 284

Федотова О.В. 263
Федотова О.В. 257
Федюшин П.А. 285
Феста А.А. 82, 164
Фефелова А.Г. 83
Филимонов В.Д. 83
Филякова В.И. 84, 99
Финогенов А.О. 168
Финько А.В. 286
Фисюк А. С. 40, 169, 170
Флакина А.М. 112
Фомина М.В. 264
Франц А. 37
Фролова Е.А. 287
Фролова М.А. 197, 234
Фролова Т.В. 97
Хабаров Ю.Г. 238
Хабибулина А.Г. 250
Хабихер В.Д. 26
Халиков М.С. 171
Халиков С.С. 171
Халиков Р.А. 245
Халиуллин Ф.А. 57, 85, 222, 292
Халявина Ю.Г. 172
Халяпина Я.М. 288
Харченко С.Г. 289
Хасбиуллин И.И. 146
Хитрин С.В. 100
Хлебникова Т.С. 173
Хлевин Д.А. 174
Хорошилов Г.Е. 277
Хузин А.А. 280
Хузина Л.Л. 280
Цапко М.Д. 297
Цветков А.В. 180
Цыганков А.В. 298
Цысь А.Е. 290
Чарушин В.Н. 81, 84, 99, 254
Чащихин О.В. 47
Чекулаева Г.Ю. 228
Чепраков А. В. 90, 108
Червякова Т.М. 94
Черненок И.Н. 209
Чернышев В.М. 242, 267
Чернышева А.Н. 143
Чертков В.А. 37
Чечина Н.В. 219
Чибисова Т.А. 141
Чигорина Е.А. 175
Чижов Д.Л. 84
Чудинова М.А. 86
Чухаджян Эл.О. 291
Чухаджян Э.О. 291
Шабалина Ю.В. 85, 292
Шайхутдинов В. М. 294
Шарабидзе М.Р. 293
Шаранда Л.Ф. 204
Шарипов И.М. 222
Шарифова С.К. 220
Шафран Ю.М. 18
Шахатуни К.Г. 291
Швайка О.П. 136
Швядас В.К. 269, 270
Шевченко А.Д. 176
Шемякина О.А. 207
Шереметев А.Б. 237
Шермолович Ю.Г. 137
Шестаков А.С. 142
Шибаева А.К. 294
Шибанов В.В. 246
Шиёнок А.И. 218, 295
Шинкаренко Е.А. 223
Шинкарь Е.В. 205, 229, 257, 261, 296
Ширинян В.З. 28, 63
Шихалиев Х.С. 59, 142
Шишкин О.В. 289, 298
Шишкина Е.О. 297
Шишкина С.В. 194, 299
Шишкинаб С. 289
Шкляев Ю.В. 27, 41, 77, 208
Шкляева Е.В. 55
Шпунтов П.М. 252
Штамбург В. Г. 147, 192, 260, 298
Штамбург В.В. 147, 192, 260, 298
Штейнгарц В.Д. 285
Шубин В.Г. 44
Шувагина Н.Е. 127
Шульц Э.Э. 61
Шумилова Л.А. 177
Щербаков С.В. 178
Щербинин В.А. 252
Элинсон М.Н. 212, 244, 251
Ю В.К. 240, 265
Юдина А.В. 179
Юровская М.А. 14
Юшкова Т.А. 162
Якимович С.И. 188
Яковлев А.А. 180
Яковлева Е.Е. 195
Ямашкин С. А. 181

Яременко И.А. 102, 182
Яременко Ф.Г. 299
Ярмоленко А.С. 100
Яровенко В.Н. 141
Яруллин И.Р. 281
Ячевский Д.С. 84
Aristov V.F. 183
Artico M. 35
Balitsky Yu.V. 302
Bukia T. J. 300
Bulavka V.N. 183
Este J.A. 35
Fesenko A.A. 87, 301
Kazmaier U. 300
Koshelev K.K. 183
Le Tuan Anh 82, 184
Mai A. 35
Martinez A. 164