

**VI НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ, ПОСВЯЩЕННЫЕ
ПАМЯТИ АКАДЕМИКА А.Е. ФАВОРСКОГО**



Иркутск-2020

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
г. Иркутск, 25-28 февраля 2020г.**

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

*ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ*

*YOUNG SCIENTISTS CONFERENCE
WITH INTERNATIONAL PARTICIPATION*

Сборник тезисов докладов

Book of abstracts

Иркутск, 25-28 февраля 2020 г.

Иркутск
2020

УДК 547
ББК 24

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

Н 34 VI НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ, ПОСВЯЩЕННЫЕ ПАМЯТИ АКАДЕМИКА А.Е. ФАВОРСКОГО:
сборник тезисов докладов школы-конференции молодых учёных с международным участием. – Иркутск: Издательство Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, 2020. – 65 с. ISBN 978-5-9909723-3-9.

Книга представляет сборник материалов школы-конференции молодых учёных с международным участием «VI НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ, ПОСВЯЩЕННЫЕ ПАМЯТИ АКАДЕМИКА А.Е. ФАВОРСКОГО» (Иркутск, 25-28 февраля 2020 г.). Книга представляет интерес для научных работников, аспирантов, студентов и специалистов в области органической химии.

Издание постоянно размещено в научной электронной библиотеке elibrary.ru и зарегистрировано в наукометрической базе РИНЦ (Российский индекс научного цитирования) <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42454064>

*Материалы помещены в сборник
без редакторской правки*

ISBN 978-5-9909723-3-9



© Иркутский институт химии
имени А. Е. Фаворского, 2020

Организаторы конференции:

**Министерство науки и высшего образования России
Российская академия наук
Сибирское отделение Российской академии наук
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН**

Приглашенные лекторы:

Академик Трофимов Б.А. (ИрИХ СО РАН, г. Иркутск),
профессор РАН Вацадзе С.З. (МГУ, г. Москва),
профессор РАН Негребецкий В.В. (РНИМУ им. Н.И. Пирогова
Минздрава России, г. Москва),
профессор РАН Волчо К.П. (НИОХ СО РАН, г. Новосибирск),
профессор Юсубов М.С. (НИ ТПУ, г. Томск),
профессор Сафронов А.Ю. (ИГУ, г. Иркутск),
д.х.н. Рулёв А.Ю. (ИрИХ СО РАН, г. Иркутск),
к.х.н. Постников П.С. (НИ ТПУ, г. Томск),
доцент Степанова Е.В. (НИ ТПУ, г. Томск)

Программный комитет

Председатель: д.х.н. Иванов А.В.
Сопредседатель: академик РАН Трофимов Б.А.
Члены программного комитета:
д.х.н., проф. Потапов В.А., д.х.н., проф. Бабкин В.А.,
д.х.н., проф. Гусарова Н.К., д.х.н., проф. Кривдин Л.Б.,
к.х.н. Поздняков А.С., д.х.н., доц. Розенцвейг И.Б.,
к.х.н. Смирнов В.И., д.х.н., проф. Шаинян Б.А.

Оргкомитет

Председатель оргкомитета: д.х.н. Иванов А.В.
Заместитель председателя: д.х.н., доцент Розенцвейг И.Б.
Секретарь: к.х.н. Комарова Т.Н.
Члены оргкомитета:
к.х.н. Трофимова Н.Н., к.х.н. Самульцев Д.О.,
к.х.н. Фёдоров С.В., к.х.н. Колыванов Н.А., Розенцвейг О.М.,
Иванова Е.Е., Какутенко Н.Н.

**ТЕЗИСЫ
ПЛЕНАРНЫХ
ДОКЛАДОВ**

ХИМИЯ АЦЕТИЛЕНА ФАВОРСКОГО: НОВЕЛЛЫ 2019

Б.А. Трофимов

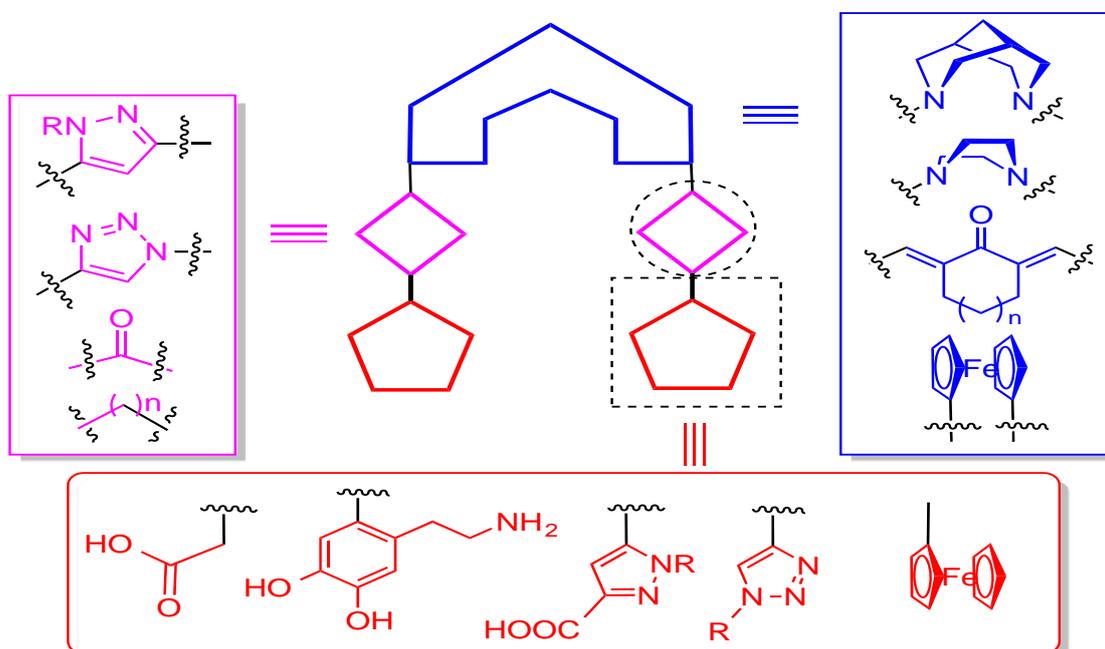
*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru*

ПОЛИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ БИСПИДИНА ДЛЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ И КАТАЛИЗА

С.З. Вацадзе

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва,
Ленинские Горы, д. 1, стр.3
e-mail: zurabych@gmail.com

Наша лаборатория работает над дизайном мультифункциональных молекул с применением модульного подхода. Стандартные методы органического синтеза, доступные стартовые соединения, большой опыт работы с разнообразными молекулярными фрагментами, такими как биспидины, пиразолы, триазолы, ферроцены, диеноны (Схема).



Примеры изученных свойств и структур включают: радиофармпрепараты [1], фотолabile и макроциклические рецепторы [2], супрамолекулярные полимеры [3]. Многие из полученных молекул могут служить моделями для изучения стереоэлектронных эффектов [4].

В докладе внимание будет уделено супрамолекулярной химии модульных молекул на основе биспидина [5] – на Схеме справа вверху.

Литература

1. *Успехи химии* 2018, **87**, 350; *ACS Omega* 2016, **1**, 854.
2. *Макрогетероциклы* 2017, **10**, 432; *Макрогетероциклы* 2017, **10**, 98.
3. *Nanomaterials* 2019, **9**, 89; *Неорганическая химия* 2017, **61**, 1584.
4. *JACS* 2018, **140**, 14272; *Chem Eur J* 2017, **23**, 3225.
5. *XTC* 2020, **56**(2); *Mendeleev Commun* 2020, в печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-73-20090.

ПУТИ РАЗРАБОТКИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

К.П. Волчо

*Новосибирский институт органической химии СО РАН,
г. Новосибирск, 630090, Россия
e-mail: volcho@nioch.nsc.ru*

В лекции будут рассмотрены основные подходы, применяющиеся в разработке новых низкомолекулярных лекарственных средств:

- 1) использование имеющейся биологической информации;
- 2) улучшение имеющихся лекарственных средств;
- 3) систематический скрининг;
- 4) рациональные подходы.

Будут приведены примеры и обсуждены достоинства и недостатки каждого подхода.

Во второй части лекции будут приведены некоторые примеры поиска новых лекарственных средств из собственной практики, включая разработку новых противопаркинсонических и противоопухолевых агентов.

Авторы благодарны РНФ за финансовую поддержку (грант 19-13-00040).

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ α -КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

Н.Ф. Лазарева

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

α -Карбофункциональные соединения кремния XCH_2SiX_3 привлекают внимание исследователей с 50-х годов прошлого века. Актуальность, значимость их исследования в настоящее время подтверждается созданием новых перспективных направлений, применением полученных результатов не только в лабораторной практике, но и в промышленности и ростом числа научных публикаций. Сравнительный анализ показал, что число публикаций за последние 20 лет (2000-2020) для разных классов α -карбофункциональных соединений кремния составляет 50-80% от общего числа публикаций по этим соединениям с 1950 года.

В настоящем докладе обсуждаются:

- основные методы синтеза α -карбофункциональных соединений
- особенности их реакционной способности
- геминальные взаимодействия во фрагменте X-C-Si
- применение α -карбофункциональных соединений в синтетической органической химии
- перспективы развития химии α -карбофункциональных соединений

ГИПЕРВАЛЕНТНЫЙ КРЕМНИЙ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

Вад.В. Негребетский, Е.П. Крамарова, А.Д. Шагина, Т.А. Шмиголь, Ю.И. Бауков

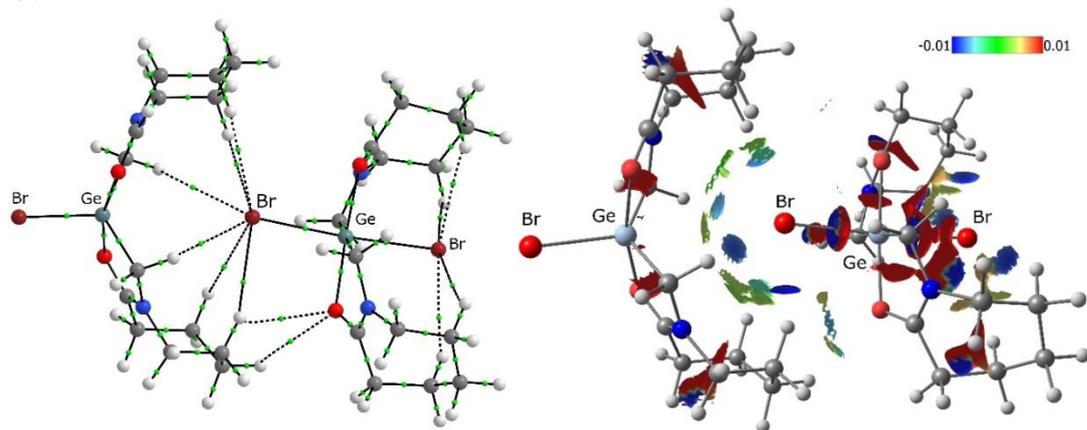
Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова Минздрава России, ул. Островитянова, д.1, Москва, 117997, Россия, e-mail: negrebetskiy1@rsmu.ru

Соединения гипервалентного кремния продолжают привлекать внимание вследствие целого ряда, присущего только им особенностей, среди которых: особенности строения, повышенной, по сравнению с соединениями тетраординированного кремния, реакционной способности, потенциально высокой биологической активности [1-4].

Рассматриваются разнообразные классы органических соединений гипервалентного кремния, в т.ч.: N-(диметилсилилметил) производные циклических и ациклических амидов, анионные смешанные комплексы, нейтральные и катионные монокелатные комплексы, катионные бисхелатные комплексы, цвиттер-ионные комплексы, а также азасилацикланы – новые типы азацикланов, а также их возможности для создания новых сенсорных материалов для свободнорадикальных процессов.

Стереохимическая нежесткость изученных комплексов исследована методом динамического ЯМР на различных ядрах ^1H , ^{19}F и с использованием современных квантовохимических подходов. На основании анализа полной формы линии определены активационные барьеры пермутационной изомеризации и предложены различные механизмы политопных перегруппировок, каждый из которых имеет специфические особенности, присущие разным классам соединений: механизм псевдovращения Берри, «турникетное» вращение Уги, ассоциативные и диссоциативные механизмы [4].

Проведен сравнительный анализ ближайших аналогов кремния по 14 группе. На основании данных ДЯМР ^1H и квантовохимических расчетов обсуждается впервые предложенный ассоциативный механизм политопной перегруппировки дибромидов гексакоординированного германия, включающий образование структур типа Ge–Br–Ge:



Литература:

- [1] Kano N. Organosilicon Compounds, 1st Edition, Theory and Experiment (Synthesis). Ed. Lee V.Ya, Acad. press, 2017, Ch. II, 756 p.
- [2] Negrebetsky V.V., Baukov Yu.I., *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, **1997**, 46, 1807-1830.
- [3] Negrebetsky V.V., Tandura S.N., Baukov Yu.I., *Russ. Chem. Rev.*, **2009**, 78, 21-51.
- [4] Nikolin A.A., Negrebetsky V.V., *Russ. Chem. Rev.*, **2014**, 83, 848-883.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-29-08021).

**ПЛАЗМОННЫЙ КАТАЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ:
НОВЫЕ МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ**

П.С. Постников

НИ ТПУ, г. Томск

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ: ВЧЕРА И СЕГОДНЯ

А.Ю. Сафронов^{а)}, А.Ю. Рулёв^{б)}

^{а)} Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. Лермонтова, д.126, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: dean@chem.isu.ru
^{б)} Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: rulev@irioch.irk.ru

По решению Организации объединённых наций 2019 год был объявлен Международным годом таблицы химических элементов, созданной полтора века назад Дмитрием Ивановичем Менделеевым. Д. И. Менделеев не был маргиналом своей эпохи: первые попытки классифицировать известные элементы были предприняты задолго до предложенного русским химиком варианта [1]. От Антуана Лавуазье до Глена Сиборга – почти два века поиска, завершившегося созданием периодической системы, которой мы пользуемся сегодня в своих научных исследованиях. В докладе рассмотрена история создания периодической системы химических элементов от первых набросков до сегодняшнего дня, рассмотрены современные графические изображения периодического закона [2].

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen 1.00784 u (1.0078, 1.0082)	2 He helium 4.0026											13 B boron 10.811 (10.808, 10.821)	14 C carbon 12.011 (12.009, 12.012)	15 N nitrogen 14.007 (14.006, 14.008)	16 O oxygen 15.999 (15.999, 16.000)	17 F fluorine 18.998	18 Ne neon 20.180																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
3 Li lithium 6.941 (6.938, 6.987)	4 Be beryllium 9.0122											13 Al aluminum 26.982 (26.984, 26.984)	14 Si silicon 28.086 (28.084, 28.086)	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06 (32.059, 32.076)	17 Cl chlorine 35.45 (35.446, 35.457)	18 Ar argon 39.948 (39.952, 39.963)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.304 (24.304, 24.307)	19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630(6)	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.971(8)	35 Br bromine 79.901 (79.901, 79.907)	36 Kr krypton 83.798(2)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium 98.906(2)	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.90	54 Xe xenon 131.29			55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59 (200.59, 200.59)	81 Tl thallium 204.38 (204.38, 204.38)	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganeson			119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000



For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 1 December 2018.
Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.



Литература

1. Allen, D. *RSC Voice* **2019**, January, 6–9.
2. Рулёв, А. Ю. *Наука и жизнь*, **2019**, №6, 29–33.

ПРИРОДНЫЕ УГЛЕВОДЫ И С ЧЕМ ИХ ЕДЯТ

Е.В. Степанова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия,
634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, e-mail: eline_m@mail.ru*

В природе существует большое разнообразие различных углеводных соединений. Это и полисахариды растений и животных, составляющие большую часть биомассы на планете, и гликоконъюгаты клеточных стенок, отвечающие за распознавание клеток, и низкомолекулярные метаболиты растений и животных. Углеводы играют центральную роль на начальных этапах распознавания бактериями клеток хозяина. Некоторые гликоконъюгаты на поверхности клеток бактерий – лектины – могут высокоспецифично распознавать остатки углеводов на поверхности клеток хозяина. Химическое получение природных углеводов – это важная задача органической химии. Так, создавая гликоконъюгаты клеточных стенок патогенных организмов мы можем создавать вакцины против этих возбудителей болезней, а химический синтез низкомолекулярных метаболитов растений позволит не только осуществлять их фитохимический анализ и картирование, но и создавать новые лекарственные препараты на основе природных соединений. Однако химический синтез углеводов – не всегда простая задача. Существует множество подходов для создания гликозидных связей, и множество теорий, описывающих этот процесс и интермедиаты гликозилирования. Основные тенденции последних лет постулируют образование оксокарбениевого иона в качестве главного интермедиата, на стабильность которого, а следовательно, и на результат гликозилирования, влияет множество различных факторов: природа гликозильного донора и акцептора, защитные группы, температура реакции, растворитель, концентрация реагентов, и т.д. Изучение этих закономерностей позволит нам наиболее эффективно конструировать и модифицировать природные углеводы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 18-33-00365

**ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
ГИПЕРВАЛЕНТНЫХ ГАЛОГЕНОВ**

М.С. Юсубов

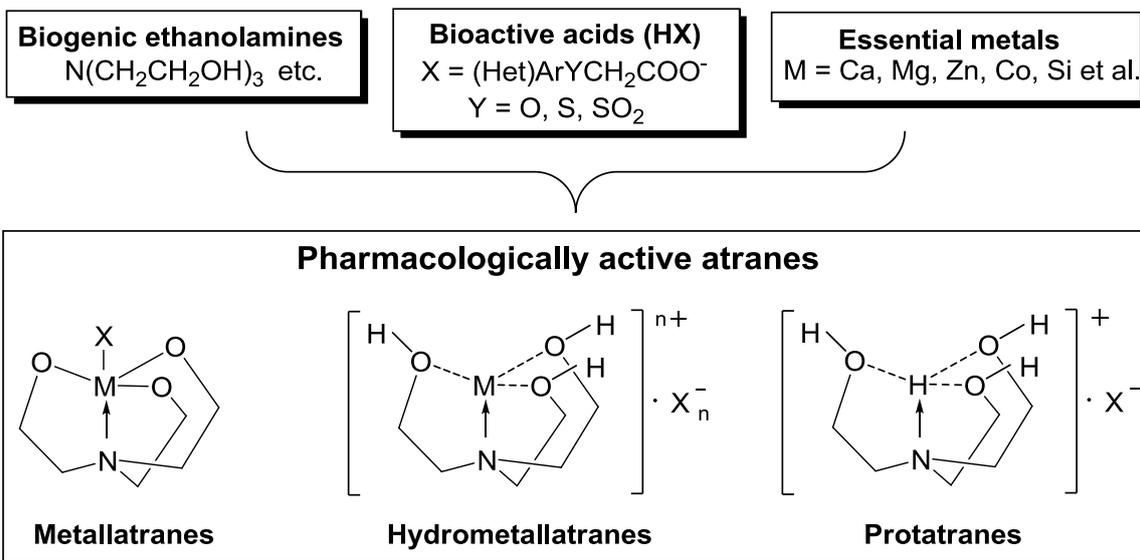
НИ ТПУ, г. Томск

**ТЕЗИСЫ
КЛЮЧЕВЫХ
ДОКЛАДОВ**

АТРАНЫ СИНТЕЗ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ, ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

С.Н. Адамович

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



На основе биогенных этаноламинов, биологически активных (гет)арилхалькогенил уксусных кислот и эссенциальных металлов синтезирован широкий ряд новых атранов и их аналогов (металлатраны, гидрометаллатраны, протатраны и др.). Обобщены и проанализированы результаты собственных систематических исследований, а также литературные данные об их физико-химических свойствах, реакционной способности, био-, физио- и фармакологической активности. Обсуждены перспективы практического применения атранов в химии, медицине, клинической микробиологии, биотехнологии, инженерии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области в рамках научного проекта № 20-43-380001.

Литература

1. Voronkov, M. G., Baryshok, V. P. *Silatranes in Medicine and Agriculture*. SO RAN Publ., Novosibirsk, **2005**, 255 pp.
2. Puri, J. K., Singh, R., Chahal, V. K. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1791-1840
3. Adamovich, S. N. *Applied Organomet. Chem.* **2019**, 6, e4940 (1-16).

**ТЕЗИСЫ
УСТНЫХ
ДОКЛАДОВ**

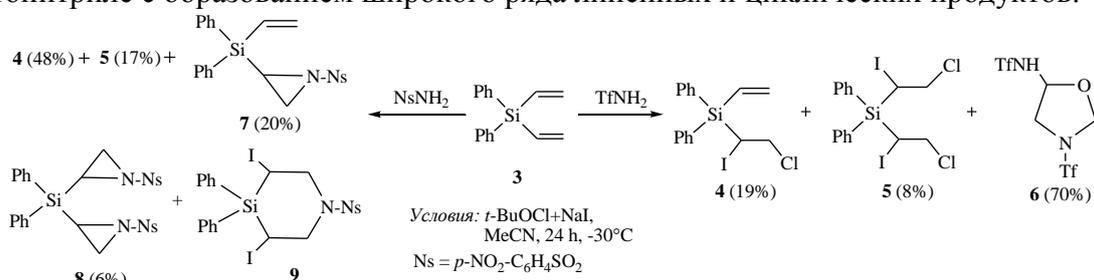
ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ И СУЛЬФОНАМИДИРОВАНИЕ ДИВИНИЛ- И ДИАЛЛИЛСИЛАНОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В.В. Астахова, М.Ю. Москалик

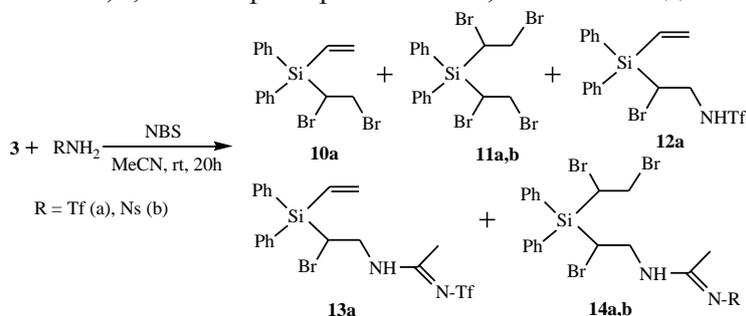
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: astakhova_vera@irioch.irk.ru

Ранее в работах [1,2] нами продемонстрированы реакции триметил(винил)силана **1** и диметил(дивинил)силана **2** с различными сульфонидами в присутствии *t*-BuOCl+NaI или *N*-бромсукцинимид (NBS), где было показано, что эти превращения являются эффективным подходом для синтеза различных силилированных *N*-гетероциклов, большинство из которых являются потенциально биологически активными.

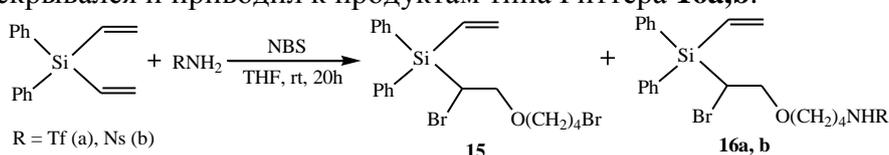
В продолжение этого были осуществлены реакции дифенил(дивинил)силана **3** с трифламидом (TfNH₂) и нозиламидом (NsNH₂) в присутствии *t*-BuOCl+NaI в ацетонитриле с образованием широкого ряда линейных и циклических продуктов.



Заменив в этих превращениях *t*-BuOCl+NaI на NBS, были выделены продукты бромирования **10a** и **11a,b**, аминобромирования **12a**, а также амидины **13a** и **14a,b**.



Аналогично, при проведении реакции **3** с TfNH₂ и NsNH₂ в ТГФ, последний, в свою очередь, раскрывался и приводил к продуктам типа Риттера **16a,b**.



Продукты будут подвергнуты реакциям дегидрогалогенирования с помощью основания (K₂CO₃) с образованием соответствующих имидазолинов и оксазоканов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-20131 мол_а_вед).

Литература

1. Astakhova, V.V. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17, 34, 7927-7937.
2. Astakhova, V.V. *Tetrahedron*, **2019**, 75, 33, 4531-4541.

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ САТЕЛЛИТАХ

А.М. Белоголова^{a)}, А.Б. Трофимов^{a,b)}

a) Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: alesta1220@irioc.irk.ru

b) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», ул. Карла Маркса, д. 1,
Иркутск, 664003, Россия

Фотоэлектронные сателлиты образуются за счет процессов, в которых электронная ионизация сопровождается одновременным валентным возбуждением. Интенсивности таких переходов в простейшем приближении пропорциональны квадрату перекрытия $\langle \Psi_n^{N-1} | c_k \Psi_0^N \rangle$ конечного сателлитного состояния $|\Psi_n^{N-1}\rangle$ с состоянием $|c_k \Psi_0^N\rangle$, которое возникает после мгновенного отрыва электрона с орбитали k исходного N -электронного состояния [1]. В соответствии с возникающими из этого рассмотрения правилами отбора, пространственная и спиновая симметрия сателлита должна быть такой же, как и у основной фотоэлектронной линии с доминирующей однодырочной конфигурацией. В системах, содержащих тяжелые элементы, спин-орбитальное взаимодействие может снимать эти ограничения, в результате чего сателлиты могут приобрести спектральные интенсивности. Такая возможность очевидна, когда вышеупомянутое перекрытие рассматривается с использованием более подходящего в этом случае формализма двойной группы. Насколько нам известно, ранее влияние релятивистских эффектов на фотоэлектронные сателлиты не рассматривалось при интерпретации спектров. В то же время, с появлением релятивистских многочастичных квантовохимических подходов, таких как схемы электронного пропагатора второго и третьего порядка в приближении алгебраического диаграммного построения (ADC) [2, 3], адекватная интерпретация шейк-ап сателлитов в релятивистских системах стала возможной. В данной работе мы впервые анализируем, как релятивистские эффекты влияют на интенсивность фотоэлектронных сателлитов. В качестве примера используются молекулы иодметана и хлорметана, для которых мы показываем, как могут быть успешно решены некоторые проблемные вопросы отнесения спектров C 1s [4] и валентной ионизации при использовании релятивистских вычислительных схем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-33-90213.

Литература

1. J. Schirmer, G. Angonoa, and L. S. Cederbaum, Z. Phys. D (1987), **5**, 253.
2. M. Pernpointner and A. B. Trofimov, J. Chem. Phys. (2004), **120**, 4098.
3. M. Pernpointner, J. Chem. Phys. (2004), **121**, 8782.
4. A. B. Trofimov, A. M. Belogolova, S. A. Serebrennikova, R. Forbes, S. T. Pratt, and D. M. P. Holland, J. Chem. Phys. (2019), **150**, 224303.

ИЗУЧЕНИЕ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФОНАМИДОВ

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

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664043, Россия, e-mail: borodina@irioch.irk.ru

Структурные и конформационные особенности сульфонамидной группы имеют ключевое значение для понимания и прогнозирования свойств производных сульфонамидов. Целью настоящего сообщения является изучение слабых стэкинг взаимодействий в новых производных сульфонамидозамещенных имидазо[2,1-*b*]тиазолов, как перспективных лигандах и металлокомплексах на их основе (рис. 1).

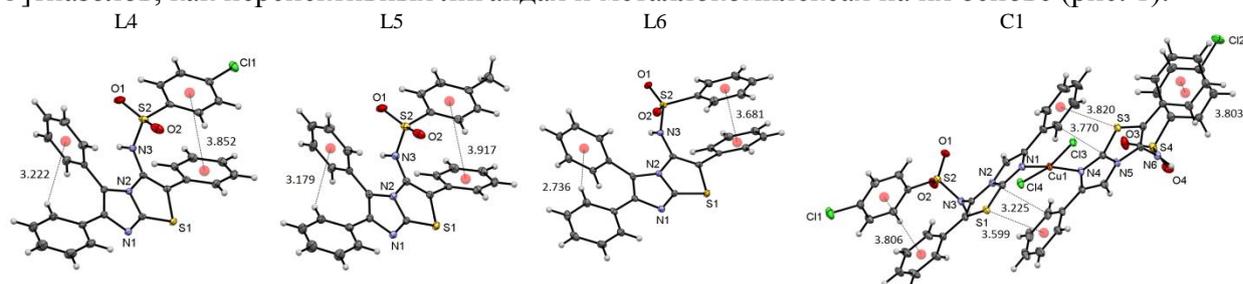


Рис. 1

Соединения, представленные в работе, имеют так называемую «закрытую» форму, в которой, благодаря пространственной ориентации двух ароматических фрагментов, наблюдается невалентное внутримолекулярное взаимодействие.

Исходя из данных РСА, для лигандов L4-L6 расстояние между ароматическими фрагментами, участвующими в π -стэкинге, лежит в пределах 3.681Å-3.917Å. Фенильные заместители у имидазотиазольного фрагмента дают дополнительный t -стэкинг, характеризующийся расстоянием в пределах 2.736Å-3.222Å. Наличие внутримолекулярного π - и t -стэкинга одновременно в одной молекуле (на примере L5) подтверждено QTAIM анализом и DORI – анализом (рис. 2).



Рис. 2

При формировании металлокомплекса исходные лиганды сохраняют свои внутримолекулярные взаимодействия. При этом практически не меняются расстояния между ароматическими фрагментами, участвующими в π -стэкинге (3.803-3.806Å). За счет пространственного расположения появляются новые π -взаимодействия имидазотиазольных циклов с фенильными заместителями (рис. 1) халькогенового $S \cdots C$ (3.599-3.820Å) и пниктогенового $N \cdots C$ (3.225-3.770Å) типов. QTAIM анализ показал, что в результате комплексообразования две молекулы лиганда становятся неэквивалентны, что отражается в количестве критических точек: «левый» фрагмент – одна точка со значением ρ $4.71 \times 10^{-3} \text{ e}^{-} \text{ \AA}^{-3}$ и более слабой π -связью; «правый» фрагмент – две точки со значением ρ 6.76×10^{-3} и $6.77 \times 10^{-3} \text{ e}^{-} \text{ \AA}^{-3}$ и более сильным π -сопряжением. Между имидазотиазольными фрагментами и фенильными циклами формируется четыре критических точки со значением ρ выше, чем в рассмотренных лигандах ($C \cdots S$ 7.31×10^{-3} , $C \cdots N$ 7.68×10^{-3} , $C \cdots C$ 7.41×10^{-3} , $C \cdots N$ 8.61×10^{-3} , $C \cdots N$ 7.72×10^{-3} и $C \cdots S$ $6.20 \times 10^{-3} \text{ e}^{-} \text{ \AA}^{-3}$). Проведенный DORI-анализ для C1 так же указывает на наличие всех выше указанных взаимодействий.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ КАК ЧАСТЬ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ПРОМОТИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА М/СаО (М = Се,La,Sr) МАТЕРИАЛОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА С ПОЛУЧЕНИЕМ С2-УГЛЕВОДОРОДОВ

С.Д. Васильев^{а)}, И.А. Четырин^{а)}, И.З. Исмагилов^{а)}, Е.В. Матус^{а),б)}, И.П. Просвирин^{а)}

^{а)} *Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, д.5, г. Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: serg3993@catalysis.ru*

^{б)} *Новосибирский государственный технический университет, пр-т Карла Маркса, д.20, г. Новосибирск, 630073, Россия*

К настоящему времени открыт и изучен ряд новых реакций метана с перспективами практического применения, из которых большой отклик вызвала открытая в 1981-1982 гг. окислительная конденсация метана (ОКМ) в этан и этилен. Поскольку предельный выход С2-продуктов в ОКМ ограничен 25%, то это достаточно для мотивации к исследованиям, но не к практической реализации процесса. Причина - в особенностях гомогенно-гетерогенных реакций активации CH_4 , где главная функция катализатора заключается в генерации CH_3^{\cdot} радикалов, далее включающихся в цепь газофазных превращений, приводящих, в зависимости от условий, к образованию CH_3OH , CH_2O или С2-углеводородов. Для преодоления кинетических ограничений предложен ряд приемов (включая мембранные реакторы *), позволяющих получать выходы продуктов выше теоретического. Что касается катализаторов, то предполагается, что повышения выходов можно достичь также и гетерогенным или гомогенным промотированием окисления [1]. В первом случае, одной из задач является уменьшение количества центров глубокого окисления, что может быть сделано путем образования различных типов вакансий при введении гетеро(валентных) катионов в состав катализатора [1,2].

В данной работе твердофазным (Т) и золь-гель (З) методами были синтезированы исходные и промотированные образцы СаО и М/СаО (М = Се,La,Sr), с содержанием промоторов 10-20 мас.%. (аналогично [3]), и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы влияние метода синтеза и состава катализаторов на редокс-свойства катионов, с точки зрения применимости в ОКМ. С использованием данных других физико-химических методов (общий химический и фазовый состав, текстурные и морфологические характеристики) будут представлены расчеты степеней покрытия поверхности исходных СаО и промотированных М/СаО образцов разными формами углерода и промоторами, для дальнейшего нормирования их активностей.

Доклад был подготовлен по результатам проекта РФФИ мол_а (№ 18-33-00882).

* например, в проекте DEMCAMER (www.demcamer.org) с участием ИК СО РАН [4]

Литература

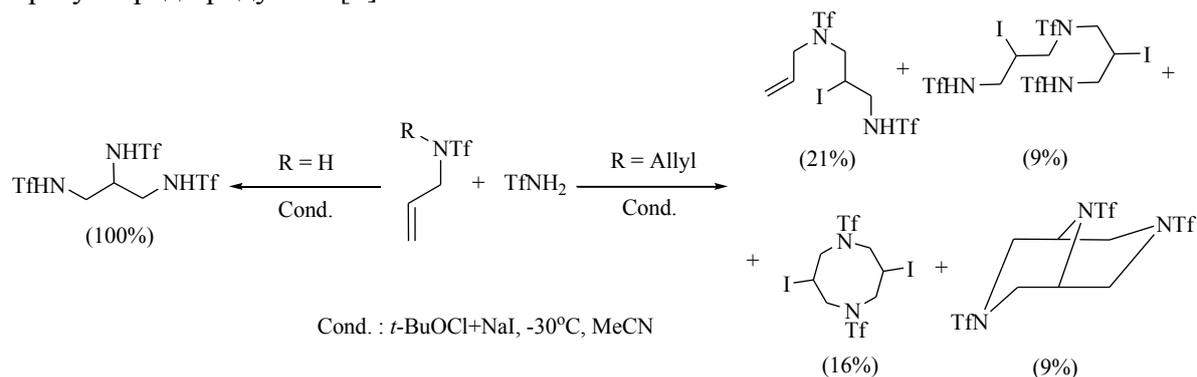
1. Арутюнов, В. С., Крылов, О. В. *Окислительные превращения метана*. - Москва: Наука, **1998**, 361 с.
2. Соколовский, В. Д., Юрьева, Т. М., Матрос, Ю. Ш., Ионе, К. Г., Лихолобов, В. А., Пармон, В. Н., Замаараев К. И. *Усп. Хим.* **1989**, 58, 5-37.
3. Rane, V. H., Chaudhari, S. T., Choudhary, V. R. *J. Natur. Gas Chem.* **2010**, 19, 25-30.
4. Ismagilov, I. Z., Matus, E. V., Kerzhentsev, M. A., Prosvirin, I. P., Navarro, R. M., Fierro, J. L. G., Gerritsen, G., Abbenhuis, E., Ismagilov Z. R. *Eurasian Chem. - Tech. J.* **2015**, 17, 105-118.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ АЛЛИЛСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ

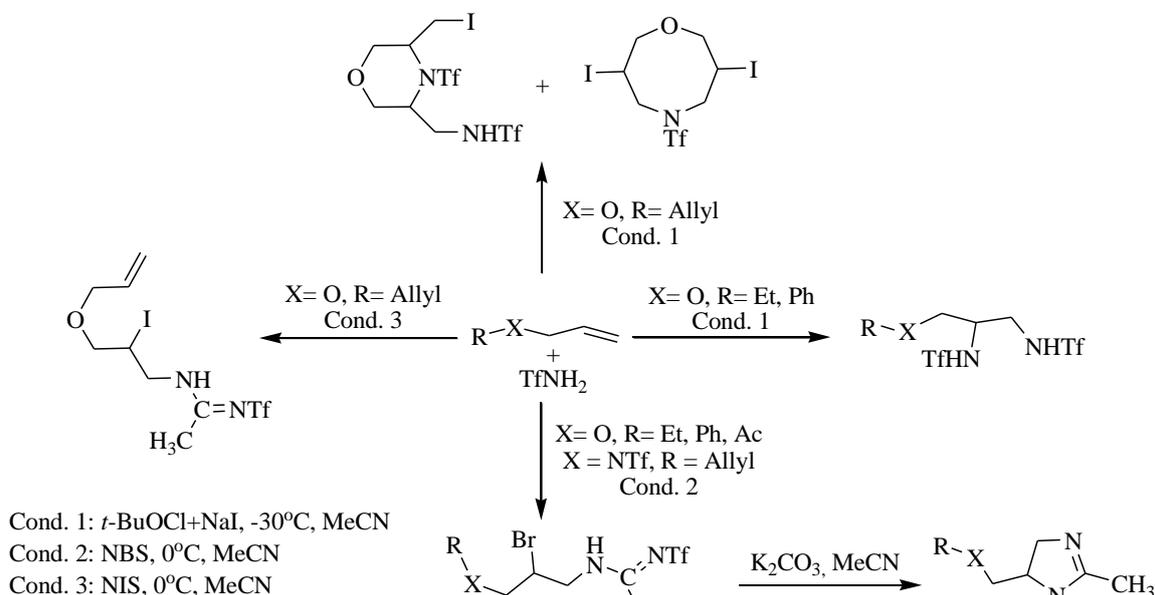
А.С. Ганин, М.Ю. Москалик, В.В. Астахова, И.В. Стерхова

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

Ранее было показано, что аллилпроизводные трифторметансульфонамида (трифламида) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ в окислительных условиях в реакциях с трифламидом образуют ряд продуктов [1]:



С целью изучения влияния гетероатома в исходном субстрате и типа окислителя на направление протекания окислительного трифламирования были изучены реакции трифламида с рядом аллиловых эфиров. В качестве окислителей использовали *t*-BuOCl+NaI, NBS, NIS. Полученные бромзамещённые амидины были вовлечены в реакцию дегидрогалогенирования с образованием соответствующих имидазолинов:



Литература

Shainyan, B.A., Astakhova, V.V., Ganin, A.S., Moskalik, M.Yu., Sterkhova, I.V. *RSC Adv.* **2017**, 7, 38951-38955.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В ПОЛУЧЕНИИ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Е.А. Гырғенова

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

В производстве этилена методом пиролиза всегда присутствуют примеси ацетилен. Ацетилен является важным мономером в органическом синтезе, но при полимеризации этилена является для него каталитическим ядом; поэтому для получения этилена с высокой степенью чистоты его очищают от ацетилен. Помимо основных мономеров в процессе пиролиза получают другие непредельные соединения более сложного строения, в частности фракция C_{9+} , где основными компонентами являются стирол и его гомологи - винилстиролы, а также циклопентадиен, дициклопентадиен. Эти мономеры являются исходным сырьем для получения нефтеполимерных смол (НПС). Из продуктов нефтехимии, которые в процессе пиролиза образуют широкий спектр, берется фракций C_{9+} и используется в синтезе НПС и древесно-полимерных композитов (ДПК).

Целью данной работы является получение многокомпонентных ДПК, соответствующих требованиям необходимой механической прочности, однородности, экологической безопасности, способных конкурировать с аналогичными импортными материалами.

Получена НПС методом термической полимеризации непредельных продуктов пиролиза с температурой кипения 130-190°C. Сополимеризация проводилась в течение 12-18 часов при 250-280°C с последующей дистилляцией смолы и выделением ее в твердом виде [1]. В дальнейшей работе эта смола не использовалась, так как добавляла бы дополнительную стадию в производство ДПК, тем самым повысила бы цену на готовую продукцию, а использовали промышленную смолу, полученную методом термической полимеризации.

В качестве термопластичного связующего используется полипропилен, в качестве наполнителя - древесную муку марки 180 осины, березы. Тальк в составе композиции играет две роли: наполнитель и добавка, которая увеличивает плотность и прочность композита. В качестве пластификаторов использовали НПС, а лубрикантом – низкомолекулярный полиэтилен (куплены в Ангарской нефтехимической компании).

Для приготовления ДПК важную роль играют такие факторы как температура синтеза, соотношение древесины и полимера, выбор пластификатора и различных модифицирующих добавок, которые позволяют улучшить свойства ДПК.

Образцы получали методом прессования с предварительным смешением пластификатора, наполнителя и полимера (температура 200-210°C, время 30-60 мин).

Проведены испытания полученных образцов на разрушение, водопоглощение.

НПС, использованная как пластификатор, является хорошим гидрофобизатором древесины и выполняет роль совместителя неполярного полимера и многофункциональной полярной древесины.

Полученные образцы с НПС обладают достаточной механической прочностью, низким водопоглощением и однородностью по своей структуре. В зависимости от методики синтеза и рецептуры получают светлыми, что в дальнейшем дает возможность варьировать цветовую гамму материала.

Литература

1. Способ получения светлой нефтеполимерной смолы. Гоготов А.Ф., Пыхтин В.А. Пат. РФ № 2202561 опуб. 20.04.2003. бюл №11.

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ В МАТРИЦЕ СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА И НАТРИЕВОЙ СОЛИ

А.А. Иванова^{а)}, С.А. Коржова, Е.А. Секретарёв, Д.С. Чепенко, А.С. Поздняков

^{а)} *Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: ivanova93@iriioch.irk.ru*

Создание и изучение функциональных полимерных нанокompозитных материалов является актуальным направлением развития современных технологий. Такие соединения в настоящее время находят широкое применение из-за синергизма свойств полимерной матрицы и уникальных характеристик металлов и их оксидов в наноразмерном состоянии. Важнейшей задачей при этом является исследование влияния функциональных групп полимерной матрицы на стабилизацию наночастиц различных металлов [1].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию новых водорастворимых полимерных серебросодержащих нанокompозитов на основе сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола и натриевой соли винилсульфоновой кислоты различного состава.

Серебросодержащие нанокompозиты получали следующим образом: нитрат серебра предварительно растворяли в гидроксиде аммония, с целью получения серебра в оксидной форме. Далее полученный раствор смешивали с водным раствором сополимера и проводили дальнейшее восстановление ионов металла боргидридом натрия. Реакцию проводили в растворах сополимеров разного состава с одинаковым соотношением сополимера и нитрата серебра (20 : 1). По данным атомно-абсорбционной спектроскопии содержание серебра в нанокompозитах составляет 4.3–5.0%.

Состав и структура полученных полимерных нанокompозитов определялись методами ИК и УФ спектроскопии, элементного и рентгенофазового анализа.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии полученные полимерные нанокompозиты состоят из изолированных наночастиц серебра преимущественно сферической формы. Состав стабилизирующей полимерной матрицы оказывает влияние на такие параметры нанокompозитов как средние размеры и степень полидисперсности наночастиц, гидродинамические радиусы металл-полимерных клубков, а также дзета-потенциал.

Влияние функционального состава стабилизирующей матрицы на размеры формирующихся наночастиц серебра можно связать с действием солевых групп: в водной среде сульфонатные фрагменты находятся в ионизованном состоянии, что обуславливает возникновение отрицательного заряда на цепях макромолекул, которые иммобилизуются на положительно заряженной поверхности металлических наночастиц. Данное взаимодействие приводит к ограничению роста наночастиц и более плотному сворачиванию макромолекулярных клубков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00708). Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Литература

1. Pozdnyakov, A. S., Emel'yanov, A. I., Ermakova, T. G., Prozorova, G. F. *Polymer Sci. B (Engl. Transl.)*, **2014**, 56, 238-246.

КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ГИДРОКСИПИРРОЛИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИНУКЛЕОФИЛОВ КАК НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

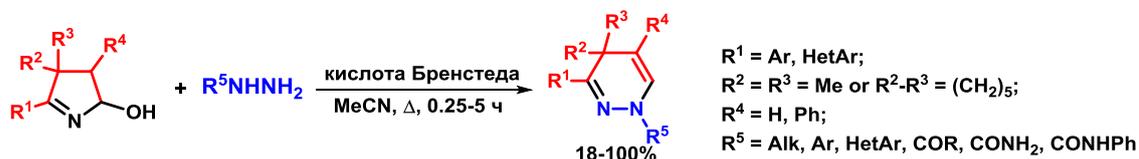
Е.Е. Иванова, М.Ю. Дворко, Д.А. Шабалин, Е.Ю. Шмидт

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

Ранее нами было показано, что взаимодействие 5-гидрокси- Δ^1 -пирролинов (легко получаемых по реакции *втор*-алкиларилкетоксимов с ацетиленом в суперосновной системе КОН/ДМСО [1,2]) с фенилгидразином в присутствии кислот Бренстеда сопровождается легкой рециклизацией пирролинового кольца и завершается региоселективной сборкой 1,4-дигидропиридазинового остова.

Следует отметить, что производные 1,4-дигидропиридазинов – *аза*-аналоги 1,4-дигидропиридинов, зарекомендовали себя как антигипертензивные и спазмолитические агенты. Кроме того, сегодня наблюдается появление новых областей их применения, таких как флуоресцентная маркировка белков и органелл живой клетки, дизайн флуоресцентных хемосенсоров и полимеров, устойчивых к окислению, что делает актуальным поиск новых синтетических подходов к построению 1,4-дигидропиридазинов.

В докладе обсуждаются особенности и границы применимости открытой нами реакции рециклизации 5-гидрокси- Δ^1 -пирролинов под действием алкил-, арил- и гетарилгидразинов [3], семикарбазида и его аналогов [4], гидразидов карбоновых кислот.



Таким образом, на основе реакции рециклизации 5-гидрокси-1-пирролинов под действием бинуклеофилов нами разработан удобный и региоселективный метод синтеза функционализированных 1,4-дигидропиридазинов – перспективных строительных блоков органического синтеза и дизайна лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-00089.

Список литературы

1. Shabalin, D. A.; Dvorko, M. Yu.; Schmidt, E. Yu.; Ushakov, I. A.; Trofimov, B. A. *Tetrahedron*, **2016**, 72, 6661-6667.
2. Shabalin, D. A.; Dvorko, M. Yu.; Schmidt, E. Yu.; Protsuk, N. I.; Trofimov, B. A. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 3156-3159.
3. Shabalin, D. A.; Dvorko, M. Yu.; Zolotareva, E. E.; Ushakov, I. A.; Vashchenko, A. V.; Schmidt, E. Yu.; Trofimov, B. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4004-4010.
4. Shabalin, D. A.; Ivanova, E. E.; Kuzmin, A. V.; Dvorko, M. Yu.; Schmidt, E. Yu.; Trofimov, B. A. *Synthesis*, **2018**, 50, 4982-4988.

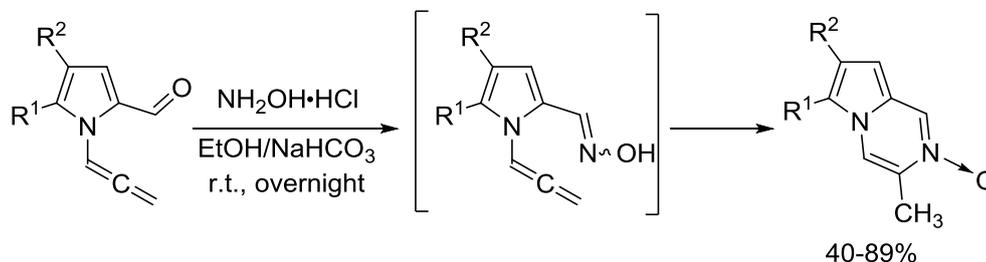
НОВЫЙ ПОДХОД К НЕИЗВЕСТНОМУ КЛАССУ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – 3-МЕТИЛПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРАЗИН-2-ОКСИДАМ

С.В. Мартыновская, А.В. Иванов

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

Нитроны являются важным классом соединений, которые на протяжении многих десятилетий привлекают к себе особое внимание. Такие структуры являются лекарственными средствами, например, миноксидил, копексил, хлордиазепоксид[1], а также важнейшими структурными единицами многих природных алкалоидов. Нитроны могут применяться в качестве спиновых ловушек. Именно по причине столь разнообразного применения нитронов много усилий было направлено на развитие эффективных и простых методологий их синтеза.

В данной работе нами был разработан новый одностадийный подход к созданию ранее неизвестных 3-метилпирроло[1,2-*a*]пирозин-2-оксидам. Несмотря на возможность протекания большого числа конкурирующих процессов, реакция протекает хемо-, регио- и стереоселективно, давая лишь один продукт с выходами от умеренных до высоких. Реакция протекает в мягких условиях: реагенты перемешиваются при комнатной температуре в течение полусуток, затем после фильтрации образующего неорганического осадка в виде NaCl и удаления растворителя получается сырой продукт в виде окрашенных стеклообразных масс. Очевидно, что первой стадией реакции является образование оксима, при этом наблюдается отсутствие конкуренции терминального *sp*²-гибридизованного углерода алленового фрагмента.



Таким образом, предложенный метод может стать основой для синтеза новых классов соединений с биологическими свойствами и применениями в качестве функциональных молекул, а также строительных блоков для создания веществ с индивидуальными свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90051

Литература

1. Mfuh, A. M., Larionov, O. V. *Curr. Med. Chem.* **2015**, 22, 2819–2857.

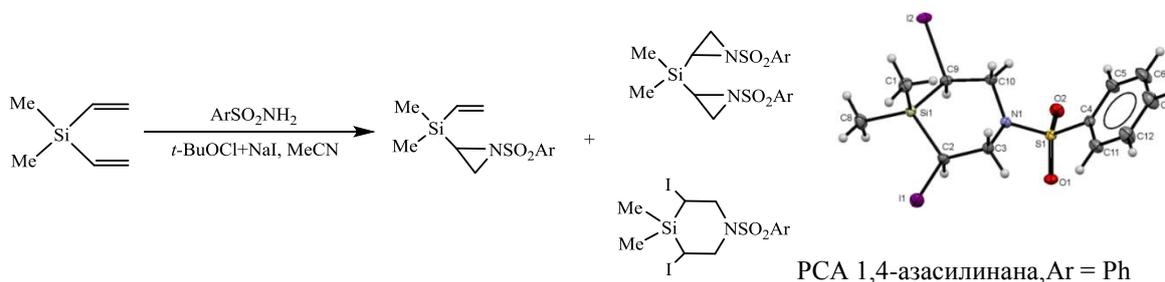
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СУЛЬФОНАМИДИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СИЛАНОВ

М.Ю. Москалик, В.В. Астахова

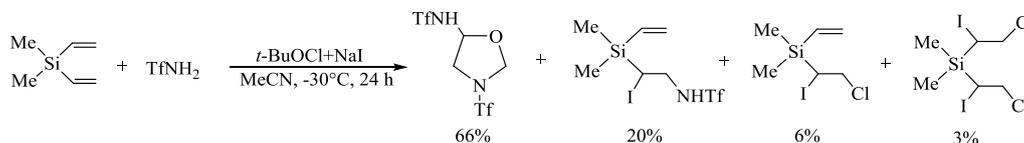
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: moskalik@irioch.irk.ru

Были изучены реакции окислительного присоединения сульфонамидов к диметил(дивинил)силану и триметил(винил)силану в присутствии *t*-BuOCl+NaI и *N*-бромсукцинимид (NBS), которые до настоящей работы были представлены лишь несколькими примерами электрофильного окислительного сульфонамидирования.

Показано, что в системе (*t*-BuOCl + NaI) диметил(дивинил)силан даёт с аренсульфонамидами продукты галогенирования, азиридирования и гетероциклизации с образованием 1,4-азасилинанов:

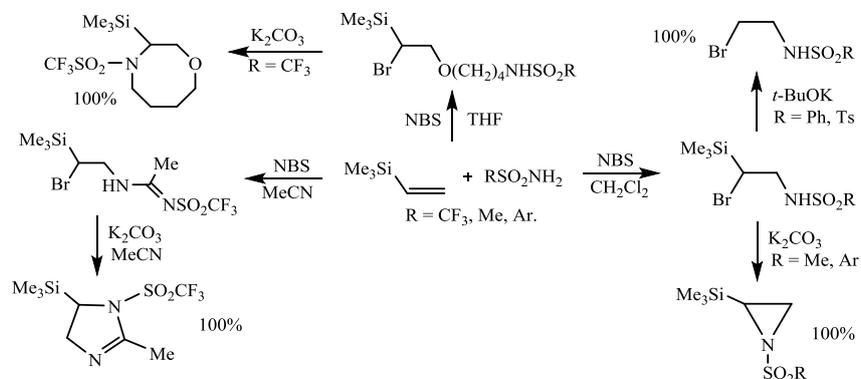


В этих же условиях трифламид реагирует с дивинилсиланами в различных направлениях:



Образование оксазолидина неожиданно, поскольку оно означает десилилирование и расщепление C=C связи в субстрате.

Исследовано индуцируемое NBS взаимодействие сульфонамидов с триметил(винил)силаном. Показано, что природа окислителя может кардинально изменять ход реакций сульфонамидирования. Изученные реакции идут региоселективно и приводят к продуктам бромсульфонамидирования, способным к дальнейшим превращениям:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-20131 мол_а_вед).

РЕАКЦИИ БРОМЕНОНОВ С АМИДИНАМИ: ПИРИМИДИНЫ ИЛИ ИМИДАЗОЛЫ?

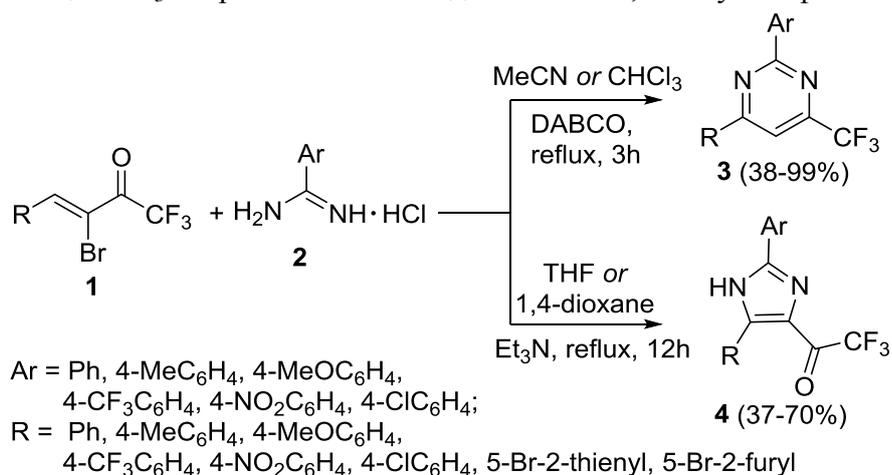
А.Р. Романов, А.В. Попов, Е.В. Кондрашов, А.Ю. Рулёв

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

Пиримидин и имидазол являются структурными фрагментами нуклеиновых кислот и лекарственных препаратов, обладающих широким спектром действия. Неудивительно, что поиск подходов к функционализированным производным этих фармакофоров остаётся важной задачей органического синтеза. Особый интерес представляют CF₃-замещённые производные имидазола и пиримидина, поскольку известно, что введение фторного заместителя в молекулу может привести к усилению её биологической активности [1].

Из всех методов синтеза соединений такого типа наиболее привлекательным является синтонный подход, который использует уже готовые CF₃-содержащие строительные блоки. К таким синтонам относятся трифторметил(α-бромалкенил)кетоны. При введении броменонов **1** в реакцию с ариламидами **2** как N-C-N-бинуклеофилами были получены CF₃-содержащие пиримидины **3** и имидазолы **4**. Путём варьирования условий был разработан метод селективного синтеза каждого из конкурирующих продуктов (Схема 1).

Схема 1. Реакции CF₃-α-броменонов с амидами как 1,3-бинуклеофилами.



Продемонстрирована уникальная роль CF₃-группы: образование пиримидинового ядра из CF₃-броменонов протекает в мягких условиях, в то время как нефторированные аналоги в тех же условиях дают только пятичленные циклы [2]. Сборка имидазола **3** происходит так же в мягких условиях и, в отличие от нефторированных енонов, не требует использования окислителей и катализаторов.

Показано, что в обоих случаях сборка гетероцикла инициируется аза-реакцией Михаэля (aza-MIRC синтез). В результате был предложен простой метод синтеза CF₃-производных пиримидина и имидазола.

Список литературы

- [1] M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 214-231.
[2] Y. Zhu, C. Li, J. Zhang, et al., *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3872-3875.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00206).

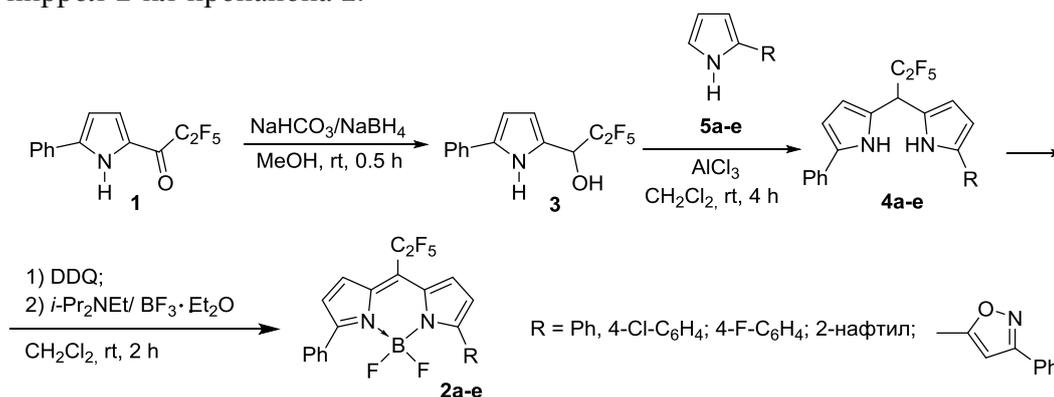
СИНТЕЗ МЕЗО-С₂F₅-БОРАДИАЗАИНДАЦЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ 2-ПЕНТАФТОР-5-ФЕНИЛ-ПИРРОЛ-2-ИЛ-ПРОПАНОНА

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

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

Борадиазаиндаценовые красители (BODIPY) широко применяются в качестве флуоресцентных зондов, включая флуоресцентные метки протеинов, липидов и ДНК, фотосенсибилизаторов в фотодинамической противораковой терапии, детекторов биологических тиолов в живых клетках. Наиболее эффективны для использования в этих целях представители BODIPY, флуоресцирующие в красной области. Ранее мы показали, что введение CF₃-группы в мезо-положение борадиазаиндаценового каркаса красителя приводит к значительному смещению полос поглощения в красную область [1].

Целью данной работы являлась разработка метода синтеза красителей BODIPY **2a-e**, содержащих в мезо-положении С₂F₅-группу, на основе доступного 2-пентафтор-5-фенил-пиррол-2-ил-пропанона **1**.



Метод включает восстановление 2-пентафтор-5-фенил-пиррол-2-ил-пропанона **1** боргидридом натрия, конденсацию образующегося спирта **3** с пирролами **5a-e** в присутствии AlCl₃ (50 мол. %), окисление дипиррометанов **4a-e** 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохиноном (DDQ) в дипиррометены и их комплексообразование эфиром трифтористого бора (выход флуорофоров BODIPY до 55%). Последние две стадии осуществляются одnoreакторно.

Наличие С₂F₅ в мезо-положении борадиазаиндаценового каркаса открывает дополнительные перспективы в дизайне флуорофоров семейства BODIPY со специальными свойствами, пригодных в качестве сверхчувствительных сенсоров для использования в биологических исследованиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ГФЕН Китая в рамках научного проекта №19-53-53008.

Литература

- Sobenina, L. N., Vasil'tsov, A. M., Petrova, O. V., Petrushenko, K. B., Ushakov, I. A., Clavier, G., Meallet-Renault, R., Mikhaleva, A. I., Trofimov, B. A. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2524-2527.

ОСНОВНО-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЦИЛЭТИНИЛПИРРОЛОВ С МЕТИЛЕНОАКТИВНЫМИ АМИДАМИ: СИНТЕЗ ПИРРОЛ-ПИРИДОНОВЫХ АНСАМБЛЕЙ

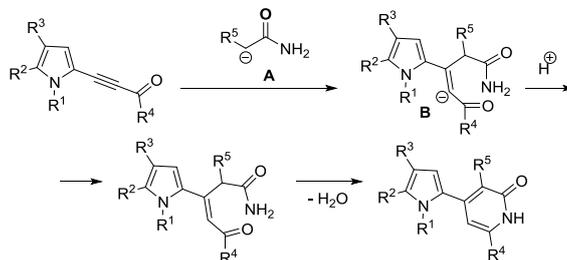
И.В. Салий^{а)}, М.Д. Гоцко, Л.Н. Собенина, Б.А. Трофимов

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

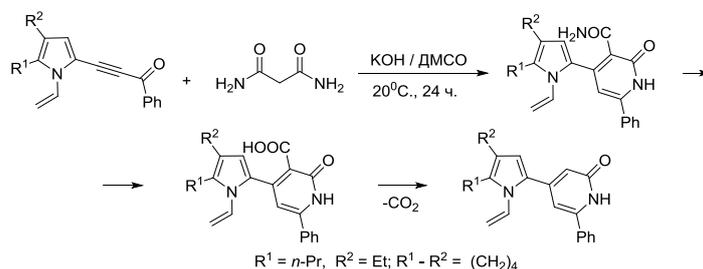
На основе ацилэтинилпирролов, легко доступных из пирролов и ацилгалогенацетиленов [1], разработан метод синтеза пиррол-пиридоновых ансамблей - перспективных лекарственных средств и их прекурсоров. Метод основан на реакции метиленоактивных амидов, таких цианацетамид и малонодиамид, с ацилэтинилпирролами в суперосновной системе KOH-DMCO (комнатная температура, 24 ч).



Образование пиридонового цикла, по-видимому, начинается с депротонирования CH_2 группы цианацетамида с последующим нуклеофильным присоединением образующегося карбаниона **A** к тройной связи ацилэтинилпирролов, приводящим к карбаниону **B**, который далее гасится протоном среды. Заканчивается процесс внутримолекулярной конденсацией интермедиата с участием amino и карбонильной групп.



При использовании в качестве метиленоактивного амида малонодиамида реакция приводит к пирролил-пиридону без карбамоильной группы.



Отщепление последней происходит, вероятно, в результате ее гидролиза и последующего декарбоксилирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №19-73-10063.

Литература

[1] Trofimov B. A., Sobenina L. N. // In Targets in Heterocyclic Systems; Attanasi, O.A.; Spinelli, D., Eds.; Società Chimica Italiana: Roma. 2009. V. 13. P. 92-119.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н.М. Седых^{а)}, С.Ф. Малышева^{а)}, Ю.И. Литвинцев^{а)}, А.Н. Чеснокова^{б)}, Б.Г. Сухов^{а)}

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

^{б)}Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, д. 83, Иркутск, 664074, Россия, e-mail: belweder@yandex.ru

Из биополимеров возобновляемого сырья (бактериальная целлюлоза, хитозан, каррагинан) получены новые протонпроводящие мембраны, перспективные для использования в топливных элементах [1, 2].

На основе развиваемого в ИрИХ СО РАН подхода к направленному синтезу фосфорорганических соединений непосредственно из элементного фосфора (реакция Трофимова-Гусаровой) [3-20], получена новая фосфорсодержащая винильная ионная жидкость с подвижным протоном. Пропитка последней пористых диэлектрических пленок и дальнейшая винильная полимеризация ионной жидкости в порах этих пленок приводит к новым композитным протонпроводящим мембранам (электропроводность пленок в результате модификации увеличивается на 10 порядков от 10^{-12} до 10^{-2} См/см).

Литература:

- [1]. С.Ф. Малышева и др. *Бутлер. сообщ.* Т. 52, № 10. 50-55 (2017).
- [2]. В.Г. Sukhov et al. *AIP conf. proc.* V. 2069, No 1. 040003(1)-040003(5) (2019).
- [3]. Н.К. Гусарова и др., *Журн. общ. хим.* Т. 71, No 4. С. 688 (2001).
- [4]. Н.К. Гусарова и др., *Хим. гетероцикл. соед.* No 5. С. 628 (2001).
- [5]. С.Ф. Малышева и др. *Журн. общ. хим.* Т. 71, No 12. С. 2012-2016 (2001).
- [6]. Н.К. Гусарова и др., *Журн. общ. хим.* Т. 72, No 3. С. 399 (2002).
- [7]. S.F. Malysheva et al. *Phosph., sulf., silic. relat. elem.* V. 178, No 3. 425-429 (2003).
- [8]. Б.Г. Сухов и др. *Изв. АН. Сер. хим.* № 6. 1172-1186 (2003).
- [9]. В.Г. Sukhov et al., *Arkivoc.* V. 2003, No 13. P. 196-204 (2003).
- [10]. N.K. Gusarova et al., *Tetrahedron.* V. 59, No 26. P. 4789-4794 (2003).
- [11]. N.K. Gusarova et al., *Mend. commun.* V. 14, No 4. P. 216-217 (2004).
- [12]. В.А. Трофимов et al., *Tetr. lett.* V. 45, No 9. P. 9143-9145 (2004).
- [13]. В.А. Трофимов и др., *Журн. общ. хим.* Т. 75, No 5. С. 724-728 (2005).
- [14]. В.А. Трофимов и др., *Катал. пром.* № 4. С. 18-23 (2006).
- [15]. N.K. Gusarova et al., *Synthesis.* No 24. P. 4159-4162 (2006).
- [16]. N.K. Gusarova et al. *Synthesis.* V. 18. P. 2849-2852 (2007).
- [17]. В.А. Трофимов et al., *Mend. commun.* V. 17, No 3. P. 181-182 (2007).
- [18]. В.А. Трофимов et al., *Tetr. lett.* V. 49, No 21. P. 3480-3483 (2008).
- [19]. N.K. Gusarova et al., *Arkivoc.* V. 2009, No 7. P. 260-267 (2009).
- [20]. Abakumov G.A. et al. *Russ. chem. rev.* V. 87, No 5. P 393-507 (2018).

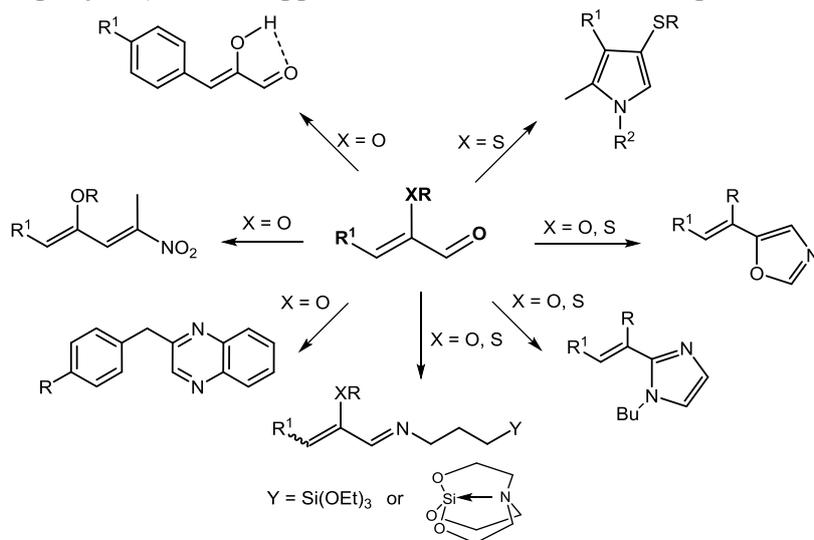
3-ЗАМЕЩЕННЫЕ 2-АЛКОКСИ- И 2-АЛКИЛТИОПРОПЕНАЛИ КАК СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В. Г. Федосеева, Е.А. Верочкина, Н.В. Вчисло

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

α -Функционально замещенные α,β -непредельные альдегиды относятся к высоко реакционноспособному классу соединений и являются полезными строительными блоками в органическом синтезе. В систематических исследованиях акриловой системы с гетероатомными заместителями (OAlk, SAlk) в α -положении показано, что функциональная группа в положении 2 пропеналей сильно влияет на реакционную способность этих соединений.

В молекуле 2-пропеналей есть два электрофильных центра и сопряженная система связей, которые обеспечивают различные типы реакций: (i) реакции только по альдегидной группе (реакция с силатраном [1], синтез оксазолов и имидазолов [2]) приводит к встраиванию одного атома углерода в продукт и сохранению реакционной способности винильного фрагмента в качестве заместителя; (ii) реакции по двойной C=C связи (гидролиз в случае 2-алкоксизамещенных пропеналей [3]); (iii) реакции всей сопряженной системы, когда все три атома углерода субстрата встраиваются в образующийся продукт (синтез пирролов из 2-тиозамещенных пропеналей [4]).



Реакционная способность 3-замещенных 2-алкокси- и 2-алкилтиопрופןалей прекрасно дополняет богатую химию α,β -непредельных альдегидов.

Литература

- Adamovich, S. N.; Vchislo, N. V.; Oborina, E. N.; Ushakov, I. A.; Rozentsveig, I. B. *Mend. Commun.* **2017**, 27, 443-445.
- Vchislo, N. V.; Fedoseeva, V. G.; Novokshonov, V. V.; Larina, L. I.; Rozentsveig, I. B.; Verochkina, E. A. *Mend. Commun.* **2020**, 30, in press.
- Keiko, N. A.; Vchislo, N. V.; Verochkina, E. A.; Chuvashhev, Yu. A.; Larina, L. I. *Mend. Commun.* **2016**, 26, 5, 431-433.
- Keiko, N. A.; Verochkina, E.A.; Vchislo, N. V. *Tetrahedron* **2014**, 70, 8959-8970.

ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕОЛИТОМ ХОЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ СЕРОСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИМЕРОМ

Л.В. Шалунц^{b)}, В.А. Грабельных^{a)}, В.С. Асламова^{c)}

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

^{b)} Центр охраны окружающей среды ВСЖД - филиал ОАО «РЖД», Российская Федерация, 664005, г. Иркутск, ул. 2-я Железнодорожная, 12.

^{c)} Иркутский государственный университет путей сообщения, Российская Федерация, 664074, г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15.

Разработан новый эффективный сорбент за счет модификации природного цеолита (клиноптилолитовый тип, Холинское месторождение).

При создании сорбента – цеолита, модифицированного серосодержащим полимером, использована система сера – моноэтаноламин – гидразингидрат. [1]. Адсорбция полисульфид-анионов на поверхности цеолита при растворении серы в системе (моноэтаноламин – гидразингидрат 1 : 10 и S : моноэтаноламин 6 : 1) и их конденсация с 1,2,3-трихлорпропаном (отход производства эпихлоргидрина) позволяет получить на поверхности цеолита серосодержащую полимерную сетку. Результатом взаимодействия является не только гидрофобизация поверхности цеолита, но и появление в его составе атомов серы, что способствует увеличению избирательной способности к ионам тяжелых металлов (Cu, Ni, Zn, Cd, Hg, Pb).

При покрытии образующимся сетчатым полимером поверхности частиц цеолита получаются однородные по составу гранулы слабо желтой окраски [2].

Экспериментально получены данные по влиянию величины рН на извлечение ионов меди, по термодинамике и кинетике адсорбции в статических условиях.

Для обработки экспериментальных данных использован метод регрессионного анализа.

Изменения в ИК спектрах природного, модифицированного серосодержащим полимером цеолитов и сорбента, насыщенного ионами меди, подтверждают участие атомов серы в процессе сорбции по комплексно-координационному механизму.

На модельных растворах исследована адсорбционная способность модифицированного цеолита. Результаты демонстрируют эффективное извлечение ионов Cu из водных растворов.

Полученные регрессионные модели могут быть использованы при проектировании установок извлечения соединений меди(II) из технологических сред с применением нового сорбента.

Образование комплексов тяжелых металлов на поверхности модифицированных цеолитов подтверждали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Влияние модификации на структуру природных цеолитов подтверждается характером ИК-спектров, полученных на ИК-Фурье спектрометре Vertex70 (Аналитический центр коллективного пользования СО РАН).

Литература

1. Дерягина Э.Н., Леванова Е.П., Грабельных В.А., Сухомазова Э.Н., Русавская Н.В., Корчевин Н.А. / *Журнал общей химии*. **2005**, 75, 220 - 225.
2. Обуздина М.В. и др. Пат. RU 2624319 **2017**, Бюл. изобр. № 19.

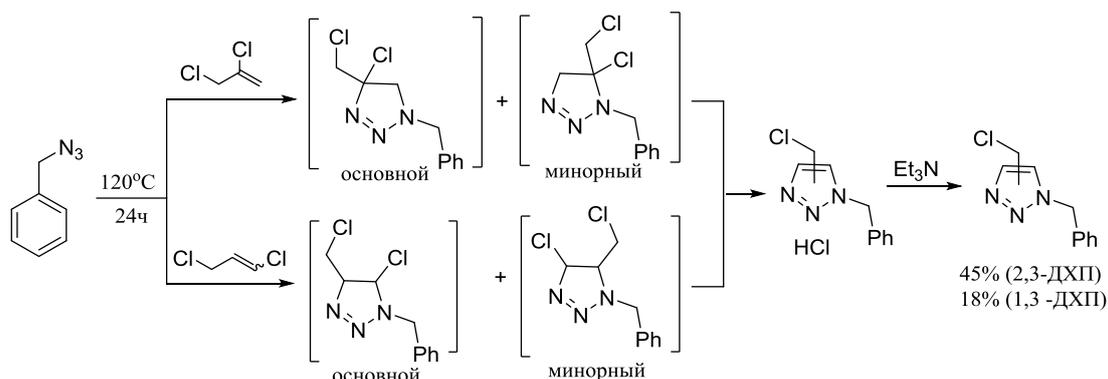
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИХЛОРПРОПЕНОВ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.С. Шатохина, Е.В. Кондрашов

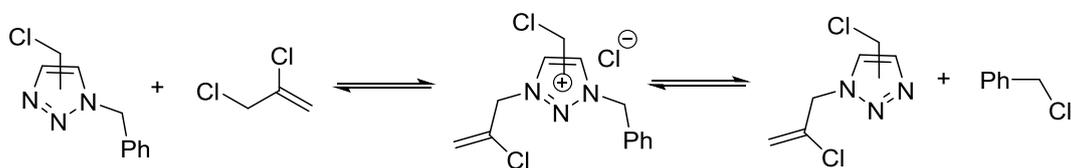
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: shatohina.nina94@yandex.ru

При производстве хлорорганических продуктов образуется большое количество отходов, требующих утилизации. Одним из компонентов таких отходов является 1,2,3-трихлорпропан, который можно легко превратить в дихлорпропены (ДХП). 2,3-ДХП недавно был нами использован в одnoreакторном синтезе 5-хлорметил-изоксазолов – ценных синтонов при построении биоактивных молекул [1].

Продолжая исследовать возможности использования ДХП в синтезе гетероциклических соединений, мы изучили их взаимодействие с органическими азидами на примере бензилазида. Реакцию проводили в растворе ДМФА в запаянной ампуле при температуре 120°C в течение 24 часов. Необходимость использования жестких условий связана с низкой реакционной способностью неактивированных олефинов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов.



Независимо от строения исходного алкена, реакция в обоих случаях приводит к смеси изомерных 1,4- и 1,5-замещенных триазолов в соотношении 10:1. Помимо целевых продуктов нами неожиданно были обнаружены в небольших количествах (~5%) 1-хлорпропенил-4-хлорметилтриазол и 1-хлорпропенил-5-хлорметилтриазол, образование которых можно объяснить только протеканием побочной реакции «переалкилирования» триазолов избытком 2,3-ДХП.



До наших исследований в литературе были описаны лишь единичные примеры каталитических реакций сильно активированных олефинов (нитростиролов) с азидами, приводящие к образованию триазолов, и отсутствуют сведения о 1,3-диполярном циклоприсоединении азидов к галогеналкенам.

Литература

1. Kondrashov, E. V., Shatokhina, N. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 1228–1232.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ОДНОРЕАКТОРНОГО СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДИГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА.

В.А. Якимов^{а)}, М.В. Мусалов, С.В. Амосова, В.А. Потапов

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

Селеноорганические соединения способны проявлять различного рода биологическую активность: от антимикробной до ферментативной. Одним из наиболее известных препаратов является эбселен. Он используется как для лечения последствий острого инсульта, так и совместно с другими лекарствами в качестве противоракового средства. Вследствие этого большой интерес представляет синтез селеноорганических соединений для биорганической химии, ферментологии и медицины.

Ранее исследования нашей лаборатории показали, что эффективным методом получения функциональных селенсодержащих соединений является использование дигалогенидов селена. Они способны вступать в реакции аннелирования с ненасыщенными производными бензола и образовывать различные конденсированные гетероциклические структуры.

На базе эфиров природных соединений: эвгенола, тимола, карвакрола и диметоксифенола, были разработаны эффективные однореакторные методы синтеза новых функционализированных конденсированных селенсодержащих гетероциклов: 2,3-дигидробензо[β]селенофенов, 2,3-дигидробензо[β]-1,4-оксаселенинов и селенохроманов. Аннелирование селенсодержащего гетероцикла к бензольному кольцу происходит путём присоединения дигалогенида селена к ненасыщенной части эфира и последующим ароматическим замещением.

Было установлено, что конденсированные гетероциклы на основе реакции метилэвгенола образуются только в присутствии спиртов. Реакция приводит к образованию либо бензоселенофенов, либо селенохроманы. Использование спиртоорганических сред позволяет стабилизировать селенераниевый интермедиат и значительно повышает выход целевых продуктов реакции.

Синтезы на основе аллиловых эфиров тимола и карвакрола протекают селективно при комнатной температуре. При этом образуются 6-членные дигидробензоксаселенины.

Реакция на основе диметоксифенилаллилового эфира также приводит к образованию дигидробензоксаселенинов, однако с меньшим выходом, что обусловлено большей активностью ароматического ядра, чем в случае тимола и карвакрола.

Таким образом, разработан эффективный однореакторный метод синтеза селеноорганических соединений, перспективных для дальнейших исследований их биологической активности, который позволяет получать целевые продукты, в мягких условиях и с высокой селективностью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90214 Аспиранты.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЗОЛОВ. НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

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

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

Интерес к кремнийорганическим производным азолов поддерживается, прежде всего, тем, что их структурные фрагменты входят в состав многих биологически активных соединений, циклофанов с различным размером внутренней полости, матриц для селективного связывания ионов металлов, электролитов и фотоэлектрических элементов [Zhang Z., Weng W., Zhang L., Amine K. US Patent 20120082903; Foreman K.W., Nguyen H.N., Ofori L.O., Wanner J., Werner D. Pat. WO 2016/183359 A1].

Их классический синтез основан на алкилировании азолов кремнийорганическими галогенметилпроизводными в присутствии оснований в растворах EtOH, ТГФ, ДМФА. Несмотря на значительное число работ, оставались неясными возможности реакции азолов с кремнийорганическими иодметилпроизводными в отсутствие оснований.

На основе анализа полученных экспериментальных данных можно суммировать их некоторые особенности протекания:

N-1,3- и *S*-алкилсилилирование азолов кремнийорганическими иодметилпроизводными в отсутствие растворителей, основных сред и межфазных катализаторов протекает как однореакторный домино-процесс с образованием линейных и циклических солей азолия.

Реакция алкилсилилирования в этих условиях сопровождается частичным восстановлением иодметильных групп выделившимся иодоводородом и образованием элементного иода, который участвует в формировании трийодид-аниона в продуктах алкилсилилирования, преобразуя их в ионные жидкости, выполняющие роль растворителя.

Алкилсилилирование азолов моно- и бис(иодметил)производными силанов и силоксанов в присутствии элементного иода позволяет значительно сократить время реакции, понизить температуру ее проведения и увеличить выходы трийодидов, которые являются перспективными субстанциями для создания лекарственных средств, объединяющих активность иода и органической составляющей.

Формированию и накоплению устойчивых кремнийорганических дисульфоний-дикатионовых производных азолов способствует присутствие иода в реакционной среде, генерирующего образование трийодид-анионов, стабилизирующих их структуру.

Функционализация азолов иодметилсиланами ароматического и ацетиленового ряда в отсутствие основных сред и межфазных катализаторов сопровождается частичным или полным расщеплением связей $Si-Csp^2$ и $Si-Csp$ выделившимся иодоводородом и образованием силоксановых производных. Для подавления этого процесса и получения ароматических и этинильных кремнийорганических гетероциклических производных реакцию необходимо проводить в присутствии мягкого акцептора иодоводорода (2,4,6-триметилпиридин).

Таким образом, нами получены новые данные об алкилирующей способности кремнийорганических иодметилпроизводных в отсутствие оснований, что позволит прогнозировать и осуществлять синтез циклических и бисфункциональных линейных кремнийорганических производных азолов в одну препаративную стадию.

**ТЕЗИСЫ
СТЕНДОВЫХ
ДОКЛАДОВ**

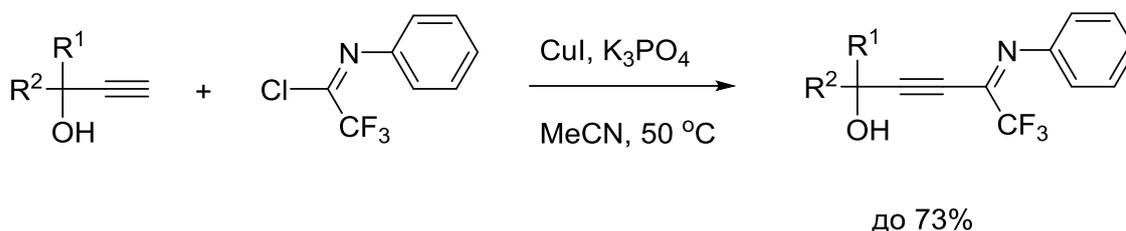
СИНТЕЗ CF₃-ИМИНОПРОПАРГИЛОВЫХ СПИРТОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

М.А. Алексеев^{a)}, О.А. Шемякина^{b)}

^{a)} Иркутский государственный институт, хим. факультет, ул. Лермонтова, д.126, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: shemyakina@irioch.irk.ru

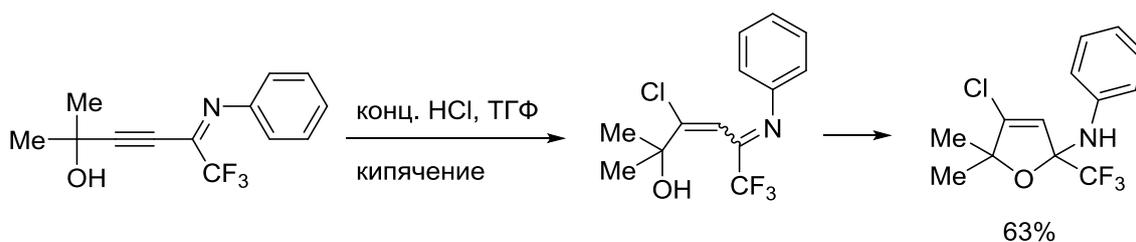
^{b)} Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033, Россия

Впервые осуществлен синтез CF₃-иминопропаргиловых спиртов реакцией пропаргиловых спиртов и *N*-фенил-трифторацетимидохлорида в присутствии медного катализатора.



Одновременное введение CF₃- и других функциональных групп в молекулу ацетилена представляет собой один из привлекательных, одностадийных и атом-экономных методов для создания функционализированных трифторметилированных соединений.

CF₃-иминопропаргиловый спирт в присутствии соляной кислоты при кипячении подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием 4-хлор-2,5-дигидрофурана.



Таким образом, из доступных исходных соединений получены новые фторсодержащие строительные блоки для органического синтеза, содержащие высокореакционноспособные функциональные группы. Это позволит расширить арсенал уже имеющихся в органическом синтезе строительных блоков для введения трифторметильной группы в молекулы и конструирования веществ с практически полезными свойствами.

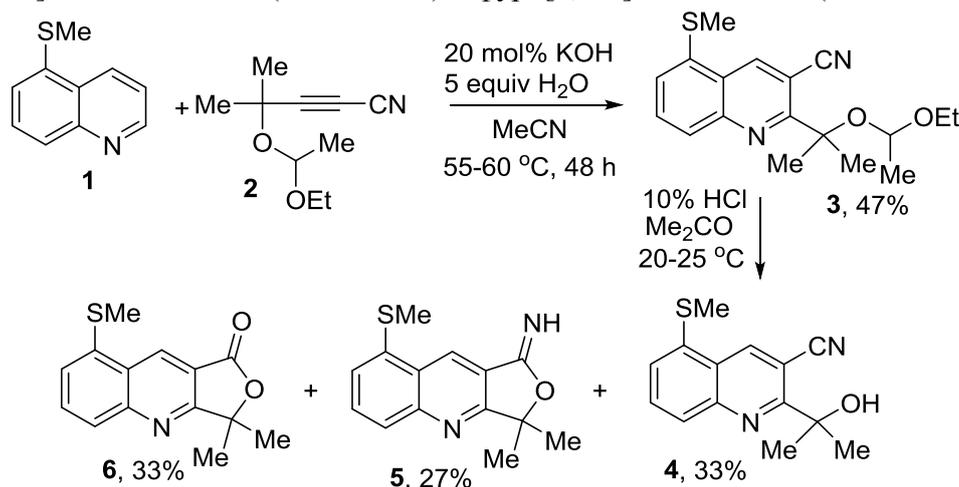
СИНТЕЗ ФУРО[3,4-*b*]ХИНОЛИНОВ ИЗ 5-МЕТИЛТИОХИНОЛИНА И АЦЕТАЛЯ ЦИАНОПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА

К.В. Беляева, Л.П. Никитина, В.С. Генъ, А.Г. Малькина

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

Известно, что хинолиновое кольцо, аннелированное с фурановым циклом, является ключевой структурой природных алкалоидов семейства рутовых (Rutaceae) и такие соединения проявляют антимикробную, анальгетическую [1] и антинеопластическую активности.

Нами предлагается оригинальный подход к синтезу этого класса соединений на основе открытой недавно двойной функционализации хинолинов под действием электронодефицитных ацетиленов и воды [2] с дальнейшей модификацией заместителя в положении 2. Так, показано, что реакция между 5-метилтиохинолином **1**, ацеталем цианопропаргилового спирта **2** и водой приводит к продукту дифункционализации **3** (выход 47%), снятие ацетальной защиты в котором способствует внутримолекулярной циклизации образующегося 2-(2-гидроксипропил)-3-цианохинолина **4** (33%) в фууро[3,4-*b*]хинолинимин **5** (выход 27%) и фууро[3,4-*b*]хинолинон **6** (выход 33%).



Стоит отметить, что фуорохинолинон **6** образуется в результате кислотного гидролиза фуорохинолинимина **5** в условиях реакции. Оптимизация условий с целью увеличения селективности относительно фуорохинолинона и его выхода продолжают.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00762.

Литература

1. Yoshihisa, A.; Toshiaki, K.; Tomohisa, M.; Kenji, A.; Naoko, M.; Yumiko, Y.; Takashi, W.; Masaki, T.; Toyokazu, H. *PCT Int. Appl.* 2000, WO 2000038720 A1 20000706; *Chem. Abstr.* **2000**, 133, 84289.
2. Trofimov, B. A.; Belyaeva, K. V.; Nikitina, L. P.; Mal'kina, A. G.; Afonin, A. V.; Ushakov, I. A.; Vashchenko, A. V. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 5863-5866.

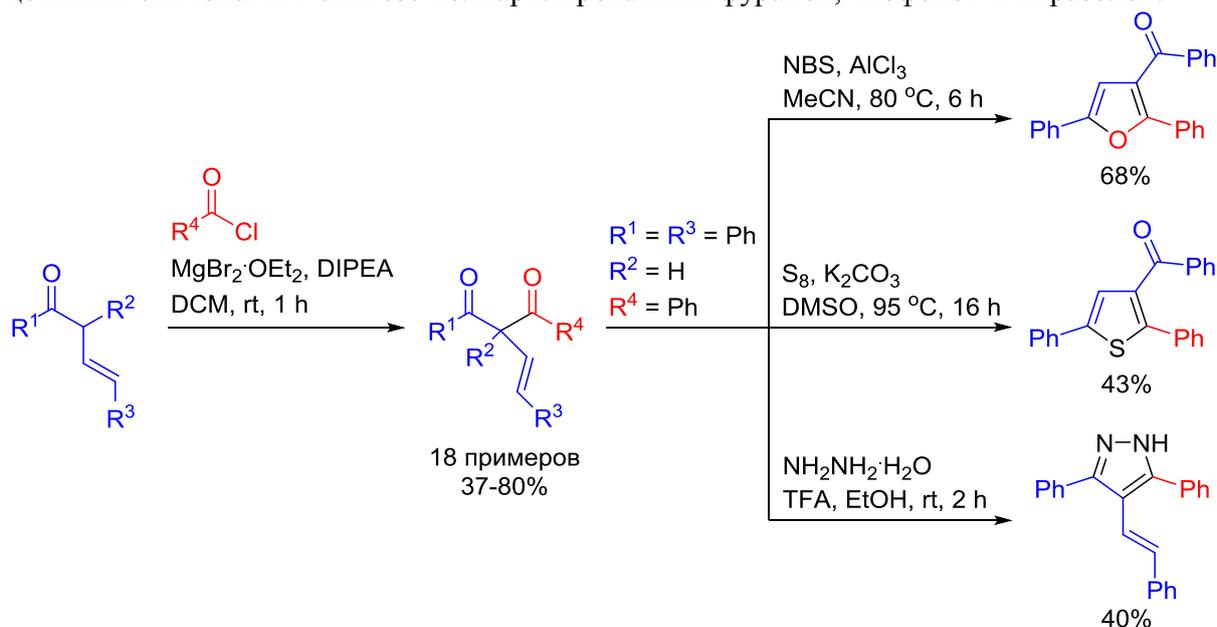
РЕАКЦИЯ С-АЦИЛИРОВАНИЯ β,γ -ЭТИЛЕНОВЫХ КЕТОНОВ КАК ОСНОВА СИНТЕЗА ПОЛИАРИЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

И.А. Бидусенко, Е.В. Иванова, Д.А. Шабалин

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

Поиск и развитие новых синтетических подходов к сборке полиариллированных гетероциклов является актуальной задачей современного органического синтеза вследствие важности данного структурного элемента в дизайне биологически активных соединений и инновационных материалов [1].

Реакция С-винилирования кетонов ацетиленами в суперосновных средах, завершающаяся образованием β,γ -этиленовых кетонов, на сегодняшний день успешно используется как основа синтеза разнообразных карбо- и гетероциклических систем [2]. С целью расширения синтетического потенциала β,γ -этиленовых кетонов нами изучена возможность введения в их структуру дополнительной ацильной функции путем С-ацилирования хлорангидридами карбоновых кислот. Установлено, что реакция протекает в мягких условиях и открывает региоселективный путь к ранее неизвестным высокоариллированным α -алкенил- β -дикетонам, которые являются ценными синтонами в синтезе полиариллированных фуранов, тиофенов и пиразолов.



Таким образом, на основе коммерчески доступных исходных реагентов и каталитических систем разработан удобный регио- и стереоселективный синтез высокоариллированных α -алкенил- β -дикетонов – ценных прекурсоров востребованных полиариллированных гетероциклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-00100.

Литература

1. Suzuki, S.; Yamaguchi, J. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 1568-1582.
2. Trofimov B. A.; Schmidt E. Y. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 1117-1130.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНА В КАЧЕСТВЕ БЛЕСКООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТЫ БЛЕСТЯЩЕГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

И.Н. Богданова^{a)}, Н.Г. Сосновская^{b)}, И.Б. Розенцвейг^{a)}

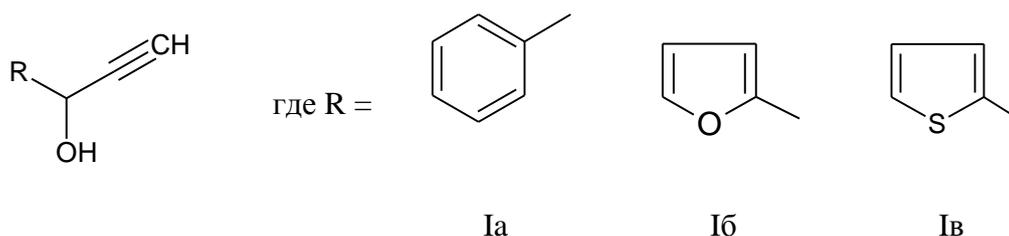
^{a)} Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия, e-mail: tep@angtu.ru

^{b)} ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», ул. Чайковского, д.60, Иркутская область, г. Ангарск, 665835, Россия

Блестящие никелевые покрытия широко применяются в промышленности в качестве декоративно-защитного материала. Получение покрытий, имеющих защитные и высокие декоративные свойства, непосредственно в результате электролиза – без какой-либо дальнейшей обработки поверхности – определяют повышенный интерес к методам получения блестящих покрытий и вопросам механизма их образования.

С целью улучшения структуры покрытий, их технологических и эксплуатационных свойств в электролиты никелирования вводят органические добавки или их смеси, в присутствии которых образуются мелкокристаллические блестящие покрытия. Для получения блестящих покрытий никеля применяются органические соединения, содержащие, как группы $=C-SO_2$ и $-SO_2=$, так и ненасыщенные группы $C=O$, $C=C$, $C\equiv C$, $C=N$, $N=N$, $N=O$, $N-C=S$. Группа $C\equiv C$ входит в функциональные производные ацетиленов, например, бутиндиол-1,4, пропаргиловый спирт и его производные, которые интенсивно исследуются и широко применяются в качестве блескообразующих добавок в электролиты блестящего никелирования [1-5]. Так в работе [6] исследован сульфатный электролит никелирования с добавкой третичного ацетиленового спирта – 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диол, позволяющий получать блестящее никелевое покрытие при концентрации добавки 2-3 г/л. Однако эта добавка дает хорошие результаты только в присутствии формалина и бензальдегида.

Проведены предварительные электрохимические исследования в ячейке Хулла вторичных пропаргиловых спиртов с ароматическим и гетероароматическим заместителем (Ia-в):



Исследования показали, что исследуемые органические добавки в концентрации 0,05-0,1 г/л позволяют получить блестящее никелевое покрытие из сульфатного электролита.

Литература

1. Sezer, E. *Turk. J. Chem.* **2014**, 38, 701-715.
2. Costavaras, Th. *Ap. J. Electrochem. Soc.* **1973**, 120, 867-874.
3. Bhandari, Ab. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156(8), 279-282.
4. Doi T., Mizumoto. *Metal Finishing.* **2004**, 102, 26-35.
5. Rogers, G. T. *Electrochem. Acta.* **1966**, 11, 1685-1696.
6. Медведев, Г. И. *ЖПХ*, **2011**, 84, 1792-1796.

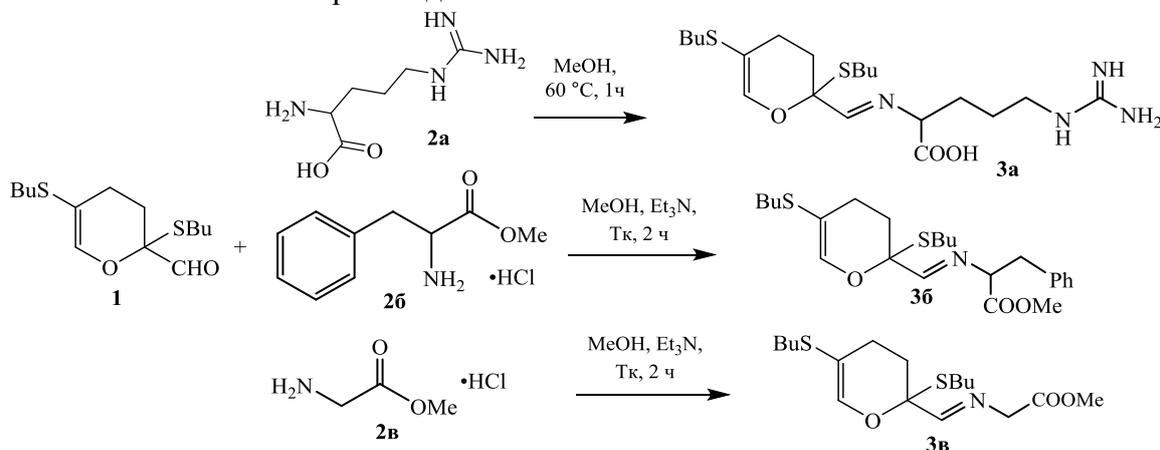
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2,5-ДИБУТИЛТИО-2,3-ДИГИДРО-2-ФОРМИЛ-4Н-ПИРАНА С АМИНОКИСЛОТАМИ И ИХ ЭФИРАМИ

Е.А. Верочкина, Н.В. Вчисло

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: kleptsova84@mail.ru

Дигидропираны являются важными синтонами для синтеза биологически активных соединений, таких как амбрутицин, форбоксазол, лейкокаландроид, кендомицин, неопелтоид, и диоспонгины [1], а также используются в качестве вкусовых или ароматических добавок в пищевой и парфюмерной промышленности [2].

2,5-Бис(алкилсульфанил)-2,3-дигидро-4Н-пиран-2-карбальдегиды проявляют бактериостатический эффект [3]. 2,5-Бис-(бутилсульфанил)-2,3-дигидро-4Н-пиран-2-карбальдегид известен как сильный и безопасный антисептик [4]. Мы изучили его реакции с аминокислотами и их эфирами с целью получения новых потенциальных биологически активных производных.



Реакция с аргинином протекает при кипячении в метаноле за 1 час с образованием иминиевого производного **3а**. Вследствие снижения растворимости в органических растворителях и основности глицина и фенилаланина, такие условия оказались безуспешными. Поэтому были использованы метиловые эфиры этих аминокислот **2б,в** в реакции с 4Н-пираном **1**. Уже через 2 часа в метаноле при комнатной температуре наблюдается полная конверсия реагентов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области в рамках научного проекта (№ 20-43-380002).

Основные результаты получены на оборудовании Байкальского аналитического центра коллектива с использованием СО РАН.

Литература

1. (a) Saha, P.; Ghosh, P.; Sultana, S.; Saikia, A. K. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8730; (b) Wang, B. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1484.
2. Vinals, J. F.; Kiwala, J.; Hruza, D. E.; Hall, J. B.; Vock, M.H.A. US Patent 4070491, **1978**.
3. Keiko, N. A.; Malkova, T. I.; Stepanova, L. G.; Platonova, A. T.; Voronkov, M. G.; Abstracts of Papers, XVI konferentsiya po khimii i tekhnologii atsetalei, Ufa, **1980**, 39.
4. Keiko, N. A.; Stepanova, L. G.; Voronkov, M. G.; Portyanoi, A. A.; Nikiforova, T. I.; Russian Patent no. 1 727 243, **1991**.

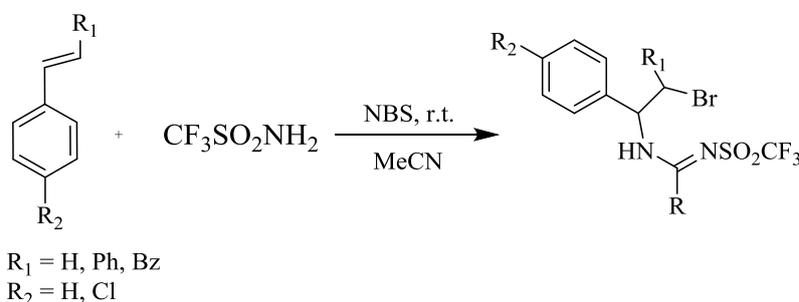
ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ N-БРОМСУКЦИНИМИДА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

И.А. Гараган, М.Ю. Москалик, В.В. Астахова

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

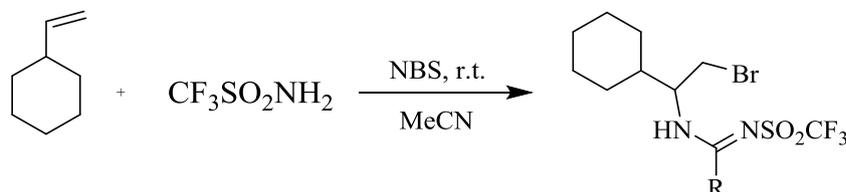
Были изучены реакции окислительного присоединения трифламида к производным стирола (стирол, *n*-хлорстирол, стильбен, халкон), а также винилциклогексану в присутствии *N*-бромсукцинимида в среде нитрилов. Был получен ряд трифторметилсульфонилсодержащих амидинов, ранее неизвестных, кремнийсодержащие аналоги которых получены и описаны совсем недавно [1-2].

В реакции со стиrolами был получен единственный продукт трёхкомпонентной реакции трифламида, ацетонитрила и непредельного субстрата соответствующий амидин:



Выходы реакции 50-70%.

Винилциклогексан даёт аналогичный продукт с количественным выходом:



Полученные амидины будут подвергнуты реакции дегидрогалогенирования в присутствии основания с образованием соответствующих имидазолинов.

Литература

1. Astakhova, V.V., Moskalik, M.Yu., Shainyan B.A. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17, 34, 7927-7937.
2. Astakhova, V.V., Shainyan, B.A., Moskalik, M.Yu., Sterkhova, I.V. *Tetrahedron*, **2019**, 75, 33, 4531-4541.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА

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

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

^{б)} Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991, Россия

Осуществлен одностадийный синтез новых водорастворимых полимерных золотосодержащих наноконпозитов на основе сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с аллиламином с использованием радиационно-химического метода, позволившего в одну стадию осуществить процессы сополимеризации мономеров и восстановления ионов золота.

Методом оптической спектроскопии проведен мониторинг процессов сополимеризации и восстановления ионов золота по изменению интенсивности полос поглощения в УФ спектрах, соответствующих наличию двойных связей в молекулах мономеров и плазмонному поглощению наночастиц золота в нульвалентном состоянии. С повышением дозы облучения растворов, содержащих мономеры и ионы золота, наблюдали постепенное уменьшение полосы поглощения с максимумом 227 нм и полное ее исчезновение при дозе 41 кГр, что свидетельствовало о завершении процесса сополимеризации. Одновременно с этим в спектрах образцов, облученных дозой 10 кГр, наблюдалось появление полосы плазмонного поглощения наночастиц золота с максимумом 527 нм, интенсивность которой возрастала с увеличением дозы облучения до 41 кГр. На микродифрактограммах наноконпозитов появляются характерные кольцевые рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 2.35, 2.00, 1.44 и 1.22, что подтверждает формирование наночастиц металлического золота. Варьированием условий синтеза, соотношения металлического прекурсора (HAuCl_4) и мономеров в исходной реакционной смеси получены наноконпозиты с разным содержанием золота (3-7%), хорошо растворимые в H_2O и диполярных органических растворителях. По результатам просвечивающей электронной микроскопии формируются наночастицы золота размерами 2-13 нм, которые достаточно равномерно распределены в матрице сополимера.

В полученных наноконпозитах реализован синергизм уникальных свойств полимерной матрицы (биосовместимость, нетоксичность, химическая и термическая стойкость, фунгистатическое и фунгицидное действие) и наночастиц золота, перспективных для диагностики и лечения злокачественных опухолей, ревматоидного артрита и полиартрита и др.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00168). Основные результаты получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

СИНТЕЗ α -БРОМОМЕТИЛИДЕНКАРБОНАТА ИЗ БРОМПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ

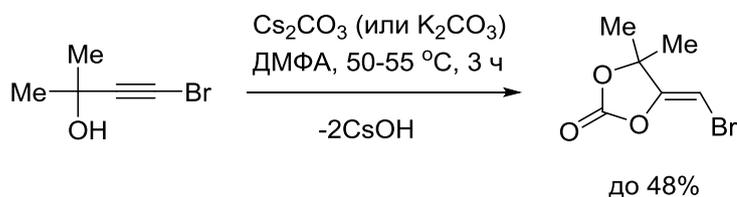
А.А. Мордвинцев^{а)}, А.В. Степанов^{б)}

^{а)} Иркутский Национальный Исследовательский Технический Университет, ул. Лермонтова, д. 83, Иркутск, 664074, Россия, e-mail: avstepanov@irioch.irk.ru

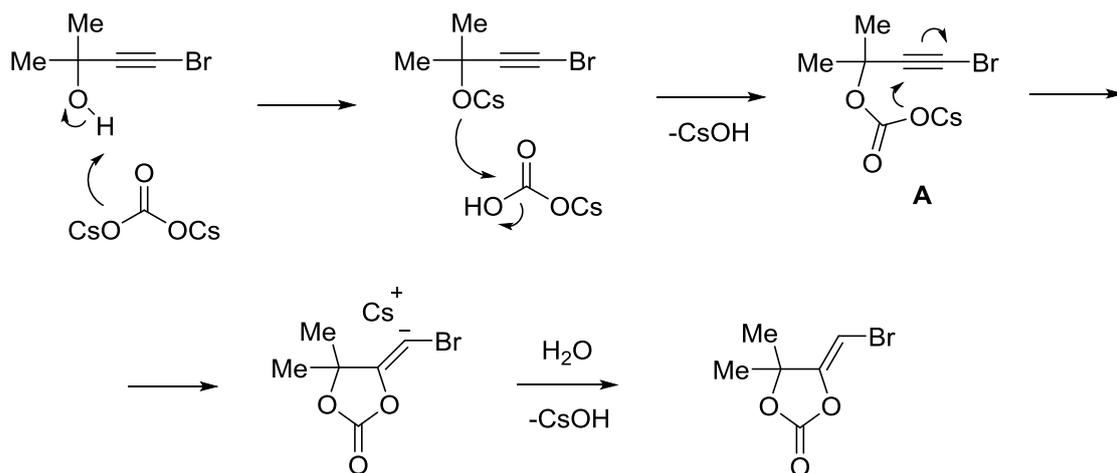
^{б)} Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, Иркутск, 664033, Россия

Циклические карбонаты используются как «зеленые» аналоги апротонных растворителей, а также в качестве промежуточных соединений для синтеза биоразлагаемых полимеров и лекарственных препаратов.

Впервые реализована реакция между бромпропаргильным спиртом и Cs_2CO_3 (или K_2CO_3). Реакция протекает в ДМФА при 50-55 °С в течение 3 ч и приводит к образованию α -бромометилиденкарбоната.



Вероятно, реакция начинается с депротонирования гидроксильной группы и образования алкоколят-аниона и CsHCO_3 . Атака алкоколят-аниона на углеродный атом молекулы CsHCO_3 приводит к образованию интермедиата **A**, который далее циклизуется за счет внутримолекулярного присоединения карбонат-аниона к тройной связи.



Данная реакция представляет собой пример синтеза циклических карбонатов из пропаргильных спиртов без использования переходных металлов и газообразного CO_2 . Неорганический карбонат, в данном случае, выступает и как реагент, и как катализатор.

СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАННЫХ ФОСФИТОВ И ФОСФАТОВ: ДИЗАЙН НОВЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**Налибаева А.М.^{а)}, Гусарова Н.К.^{б)}, Бишимбаева Г.К.^{а)}, Верхотурова С.И.^{б)},
Абдикалыков Е.Н.^{а)}, Трофимов Б.А.^{б)}**

^{а)} *Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского
050010, Алматы, ул. Кунаева, 142, Казахстан, e-mail: aray77@mail.ru*

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

На основе полифторалканолов и хлоридов фосфора разработаны удобные методы синтеза новых представителей ациклических амидофосфитов **1**, **2**, циклических фосфитов **3**, **4**, функционального цианоэтильного фосфата **5** и изучены их экстракционные свойства в процессе извлечения тяжелых металлов из азотнокислых или сернокислых растворов товарного десорбата гидрометаллургического производства Казахстана.

Амидофосфит **1** легко образуется при взаимодействии диаллиламидохлорфосфита с трифторэтанолом; амидофосфит **2** получен из бис(трифторэтил)хлорфосфита и диметиламина; синтез полифторированного фосфолана **3** реализован взаимодействием 2-хлор-4,5-диметил-1,3,2-диоксафосфолана с трифторалканолом; фосфоринан **4** получен реакцией (замещения-циклизации) октафторпентилдихлорфосфита с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом; бис(трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфат **5** синтезирован из бис(трифторэтил)хлорфосфата и 2-цианоэтанола (таблица).

**Таблица. Синтез полифторсодержащих фосфитов и фосфатов 1-5
и их экстракционные свойства**

Исходные реагенты	Экстрагент 1-5	Выход, %	Извлечение металла, %
		60	95
		42	92
		49	13
		53	15
		76	21

Амидофосфиты **1**, **2** проявляют выраженные экстракционные свойства по отношению к технически ценному металлу (таблица) и являются перспективными для использования в гидрометаллургии Казахстана.

Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования МОН РК № AP05134152 «Новые фосфорсодержащие экстрагенты тяжелых металлов»

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НОВЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ N-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)АРЕНСУЛЬФОНИДОВ

А.Ю. Никонов^{а)}, И.В. Стерхова, В.Ю. Серых, Н.Ф. Лазарева

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

2,2-Диметил-3[(4-метилфенил)сульфонил]-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилол (**1**) был получен в результате реакции 4-метил-N-(2-гидроксифенил)бензолсульфонамида с диметилдихлорсиланом. Строение данного соединения было установлено методами ЯМР, ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

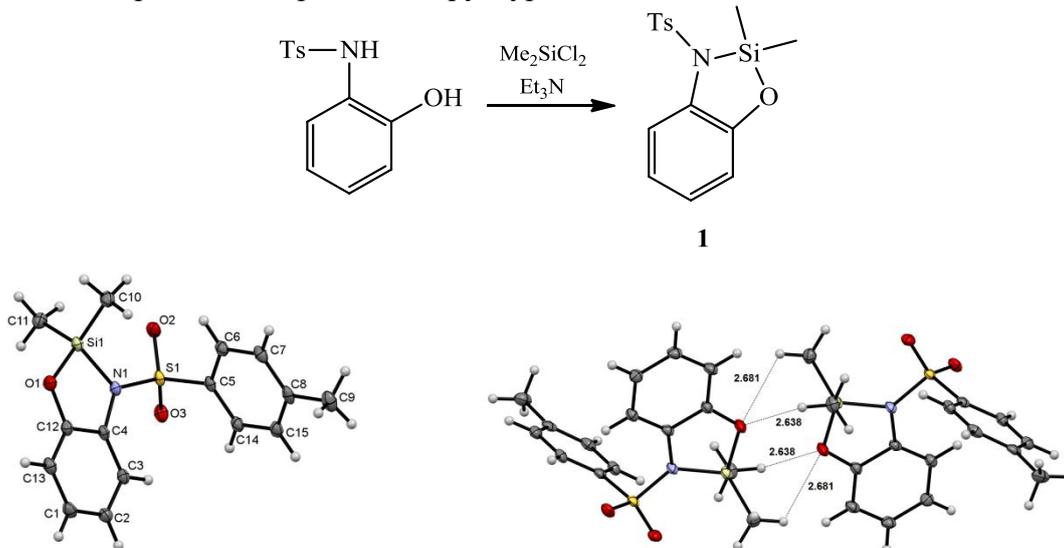
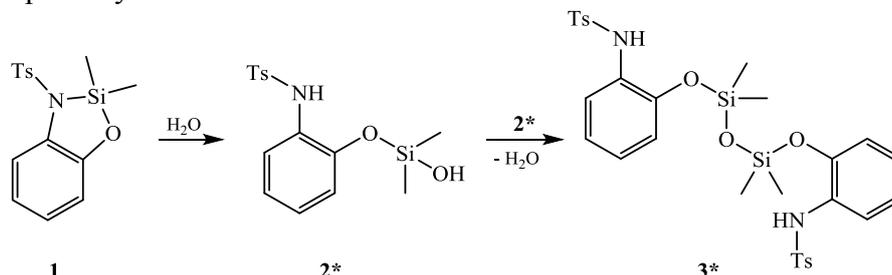


Рис. 1. Молекулярная структура **1**. Рис. 2. Короткие контакты в кристалле **1**.

Благодаря наличию реакционноспособной связи Si-N соединение **1** легко подвергается гидролизу, который приводит к получению дисилоксана **3*** через образование промежуточного силанола **2***:



*структуры установлены по данным ЯМР- и ИК-спектроскопии

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00368).

БИС(2-ХЛОРПРОПЕНИЛ)СУЛЬФИД В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛИЗАЦИИ

В.С. Никонова, Н.А. Корчевин, Т.Н. Бородина, И.Б. Розенцвейг

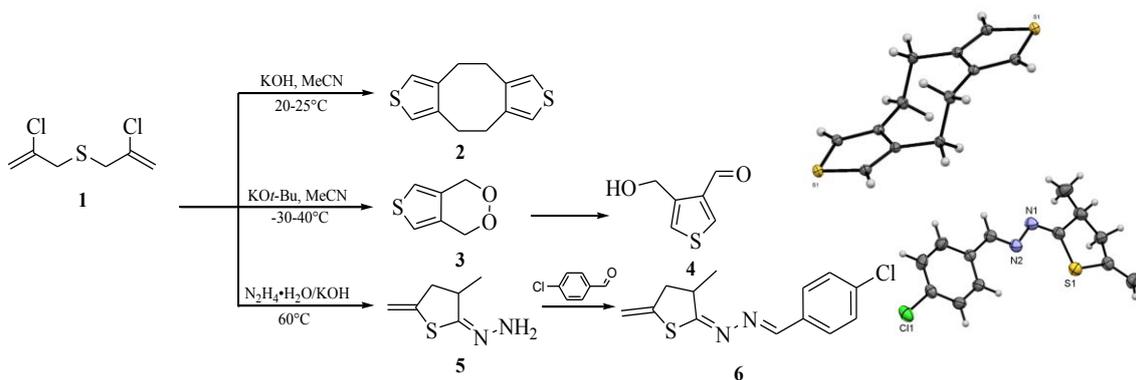
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: valentina_serg@inbox.ru

Замещенные производные тиофена находят широкое применение в различных сферах науки и техники, начиная от лабораторного синтеза и заканчивая получением лекарственных препаратов и современных материалов. Особенно большое значение имеют β -замещенные тиофены, имеющие свободными α -положения [1]. Однако, как известно [2], в силу специфики распределения электронной плотности в тиофеновом кольце прямая функционализация незамещенного тиофена преимущественно протекает в α -положение, и синтез β -замещенных и β,β' -дизамещенных производных тиофена со свободными α -положениями является многостадийным процессом, поэтому разработка методов их получения относится к актуальным задачам современной органической химии.

В настоящей работе представлены результаты использования легко доступного бис(2-хлорпропенил)сульфида в синтезе разнообразных циклических производных, в том числе и тиофенового ряда.

Разработанный нами синтез соединения **2**, получаемого ранее многостадийными синтезами из трудно доступных предшественников, основан на использовании бис(2-хлорпропен-3-ил)сульфида **1**, который с использованием однореакторной системы действием раствора КОН в ацетонитриле (25°C, 5 ч) подвергается дегидрохлорированию, генерируя *in situ* бисалленилсульфид. Его дальнейшая циклизация и димеризация дирадикального интермедиата дает целевой продукт с выходом 76%. При замене основания на трет-бутилат калия в присутствии кислорода воздуха реакция приводит к образованию пероксида **3**, который при изменении условий изомеризуется в 4-(гидроксиметил)тиофен-3-карбальдегид **4**.

В среде гидразингидрат-КОН бис(2-хлорпропен-3-ил)сульфид **1** при 60°C реагирует с образованием 3-метил-5-метилден-дигидроотиофен-2(3*H*)-илиден)гидразина **5** с выходом 45%, который при взаимодействии с карбонильными соединениями дает азины.



Литература

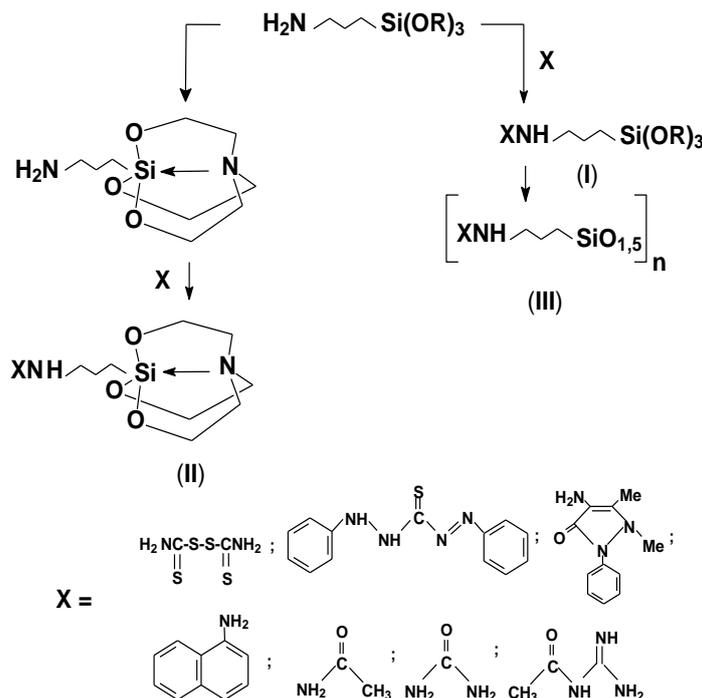
1. Gronowitz, S.; Hornfeldt, A.B. Thiophenes; Elsevier: Oxford, UK, 2004. 986 p.
2. Joule, J.A., Mills, K. Heterocyclic Chemistry. Blackwell Science, 2000. 728 p.

НОВЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ

Е.Н. Оборина, С.Н. Адамович

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

Синтезированные нами мономеры – силаны $\text{XNH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ (I), силатраны $\text{XNH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (II) и полиорганосилсесквиоксаны $[\text{XNH}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{1.5}]_n$ (III), содержащие ионогенные или комплексообразующие группировки (X), оказались эффективными сорбентами.



Установлено, что взаимодействие I-III с ионами металлов сопровождается появлением специфической окраски («металлохромизм»). Это открытие привело к созданию «тест-систем» нового поколения – порошковых и индикаторной бумаги [1].

Металлокомплексы силанов $\text{MX}_n\leftarrow\text{XNH}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$, силатранов $\text{MX}_n\leftarrow\text{XNH}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ и силсесквиоксанов $\text{MX}_n\leftarrow[\text{XNH}(\text{CH}_2)_n\text{SiO}_{1.5}]_m$ являются потенциальными катализаторами химических реакций, а также биологически активными соединениями [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области в рамках научного проекта № 20-43-380001.

Литература

- 1 Vlasova, N. N., Oborina, E. N., Sorokin, M. S. Applied Organomet. Chem. **2017**, 8, e3668 (1-16).
2. Adamovich, S. N. Applied Organomet. Chem. **2019**, 6, e4940 (1-16).

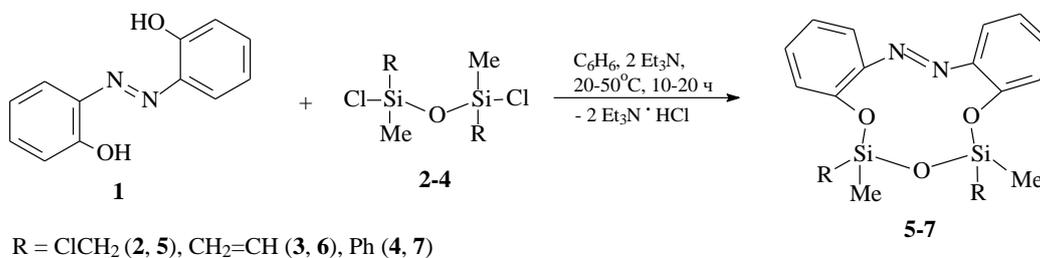
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ГИБРИДЫ НА ОСНОВЕ 1,3 И 1,5-ДИХЛОРСИЛОКСАНОВ И 2,2'-ДИГИДРОКСИАЗОБЕНЗОЛА

А.С. Солдатенко, И.В. Стерхова, Н.Ф. Лазарева

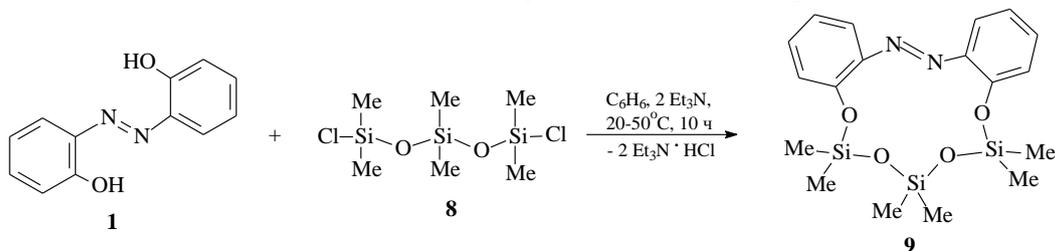
Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: nataly_lazareva@iriioch.irk.ru

Способность производных азобензолов к обратимой *цис-транс*-фотоизомеризации привела к их широкому применению в биохимических и медицинских исследованиях, в области материаловедения и полимеров [1, 2]. Высокая способность азобензол-силоксановых гибридов к подобной изомеризации [1, 3] позволяет использовать их как синтоны при создании материалов для фотоники и нанофотоники.

Нами впервые синтезированы и исследованы циклические азобензол-силоксановые гибриды - 6,6-(хлорметил)метил-8,8-(хлорметил)метил- (5), 6,6-метилвинил-8,8-метилвинил- (6), 6,6-метилфенил-8,8-метилфенилдибензо[*d,h*][1,3,5,6,7,2,4]триоксадиазодисилонины (7). 2,2'-Дигидроксиазобензен (1) реагирует с 1,3-дихлор-1,3-тетраорганилдисилоксанами (2-4) в среде бензола. Выходы соединений 5-7, 9 составляют 60-85%:



6,6,8,8,10,10-Гексаметилдибензо[*d,h*][1,3,5,7,6,7,2,4,6]тетраоксадиазотрисилонин (9) получен на основе азобензола 1 и 1,5-дихлор-1,3,5-гексаметилтрисилоксана (8).



Строение соединений 5-7, 9 подтверждено методами ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁹Si и ИК спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00143) с использованием аналитического оборудования Байкальского центра коллективного пользования СО РАН.

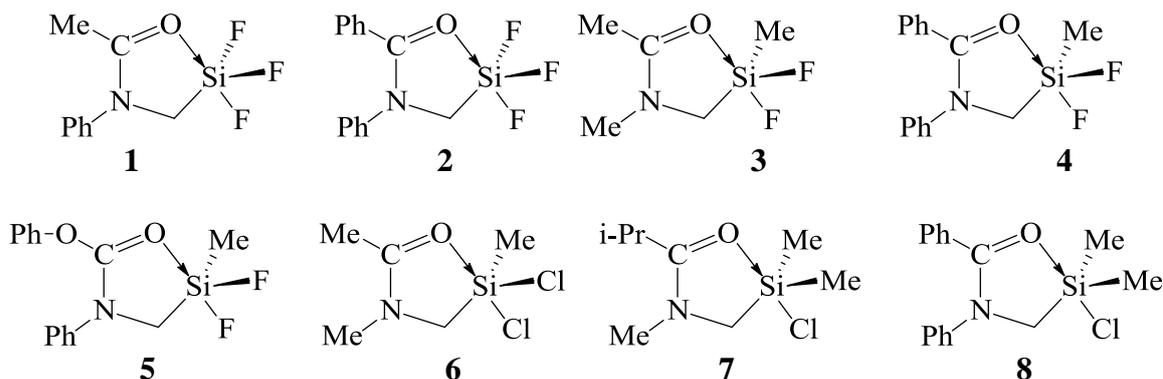
1. Guo, S. Sugawara-Narutaki, A. Okubo, T. Shimojima, A. *J. Mater. Chem.C*, **2013**, 1, 6989.
2. Merino, E. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3835.
3. Guo, S. Matsukawa, K. Miyata, T. Okubo, T. Kuroda, K. Shimojima, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15434. Zha, R.H. Vantomme, G. Berrocal, J.A. Gosens, R. Waal, B. Meskers, S. Meijer, E.W. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28, 1703952. Dowds, M. Bank, D. Strueben, J. Soto, D.P. Sönnichsen, F.D. Renth, F. Temps, F. Staubitz, A. *J. Mater. Chem.C*, **2019**, DOI: 10.1039/c9tc05193g.

N-[(ГАЛОГЕНСИЛИЛ)МЕТИЛ]КАРБОКСАМИДЫ: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ДАТИВНОЙ СВЯЗИ Si←O

И.В. Стерхова, А.В. Ващенко, Н.Ф. Лазарева

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

N-(Силилметил)амиды карбоновых кислот широко используются в синтетической органической химии как прекурсоры 1,3-диполярных нестабилизированных азометинилидов, проявляют низкую токсичность и биологическую активность. N-[(Галогендиметилсилил)метил]амиды, -лактамы и -мочевины RC(O)NR'CH₂SiMe₂X являются яркими представителями (O-Si) хелатных соединений пентакоординированного кремния. Исследование их структуры методами РСА, ЯМР, ИК спектроскопии и квантовой химии позволило установить основные закономерности строения соединений с дативной связью C=O→Si. Однако влияние структуры лиганда на образование и строение этих соединений остается малоизученным. Нами синтезирован ряд новых N(силилметил)амидов **1-8**, изучены их структурные особенности и влияние структуры лиганда на длину и энергию дативной связи C=O→Si.



Амид	Длина связи, Å		$\rho(r_c)$, BCP _{Si←O}	$E_{Si←O}$, ккал/моль
	Si-O	C=O		
1	1.893(2)	1.269(2)	0.077	40.55
2	1.915(1)	1.276(2)	0.074	37.71
3	1.969(2)	1.277(3)	0.066	30.73
4	2.000(1)	1.271(2)	0.061	27.54
5	2.176(2)	1.238(2)	0.045	14.59
6	1.903(1)	1.287(2)	0.075	38.07
7	1.943(1)	1.275(2)	0.068	32.63
8	1.976(1)	1.272(2)	0.063	29.08

Рентгеноструктурный анализ амидов **1-8** был проведен при T=100K. Из экспериментальных данных таблицы видно увеличение длины дативной связи в ряду фторсиланов **1-5** и ряду хлорсиланов **6-8**, очевидно обусловленное влиянием заместителей, а именно отрицательным индуктивным эффектом при переходе от

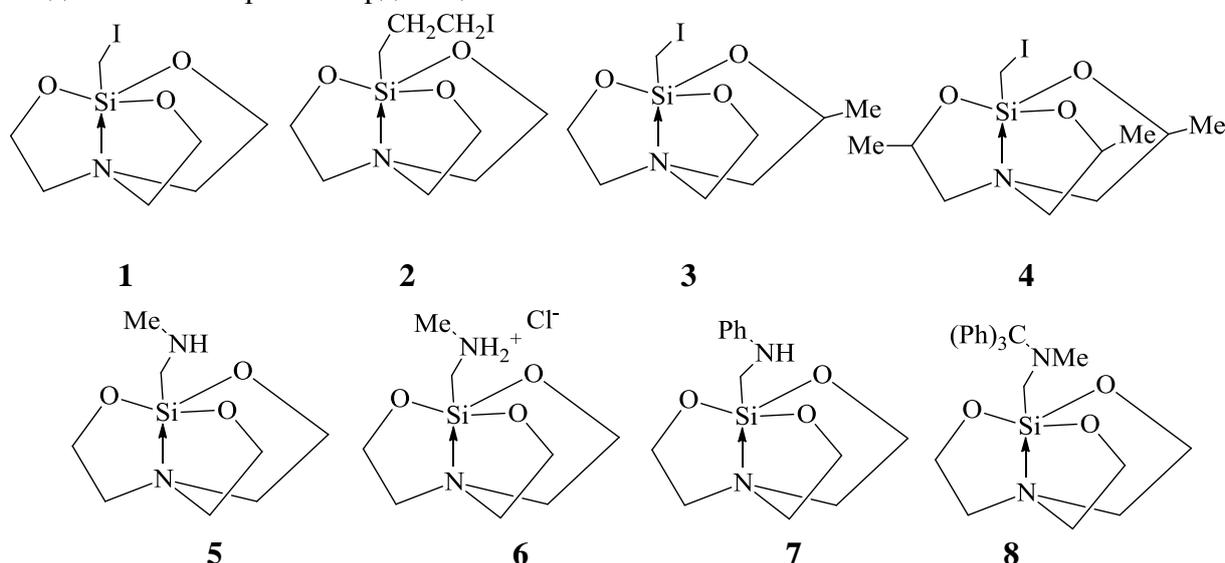
метильного заместителя (**1**, **6**) к фенильному (**2**, **8**) и окси-фенильному (**3**), а также наличием одного (**7**, **8**), двух (**3-6**) или трех (**1**, **2**) атомов галогенов. Связь Si←O в дихлорсилане **6** не короче этой связи в дифторсилане **3**, как можно было бы предполагать исходя из значений электроотрицательности галогенов, а близка значениям этой связи в трифторсиланах **1** и **2**. В этом случае имеет значение не электроотрицательность галогена, а его нуклеофугность. Экспериментальные данные подтверждаются данными расчетов (AIM анализ): максимальные значения электронной плотности в критической точке связи Si←O $\rho(r_c)$ и энергии $E_{Si←O}$ соответствуют наименьшим значениям длины этой связи.

ЭНЕРГИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ Si←N В СИЛАТРАНАХ ПО ДАННЫМ АИМ-АНАЛИЗА

И.В. Стерхова, А.В. Ващенко

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

Силатраны, в том числе галогенированные, обладают различными типами биологической активности. Так, 1-(4-хлорфенил) силатран обладает высокой токсичностью и может использоваться в качестве зооцида, тогда как 1-(4-хлорметил) силатран обладает стимулирующим действием на биосинтез коллагена, а препараты на его основе широко используются в медицине для решения проблем регенерации волос. Из-за их структурных особенностей и широкого применения, силатраны остаются интересными объектами исследования. Нами изучен ряд силатранов, содержащих галогеновый заместитель (**1-4**), а также ряд силатранов с геминальным фрагментом N-C-Si (**5-8**). Проведен анализ взаимосвязи структурных особенностей данных соединений и энергии координационной связи в них.



Силатран	l Si-N, Å	$\rho(r_c)$, BCP _{Si←N}	$E_{\text{Si←N}}$, ккал/моль
1	2.118(2)	0.064	28.13
2	2.162(7)	0.059	24.56
3	2.130(3)	0.062	26.83
4	2.163(3)	0.057	23.95
5	2.159(2)	0.059	24.69
6	2.078(2)	0.069	31.98
7	2.130(2)	0.063	27.61
8	2.179(2)	0.058	23.23

Данные эксперимента показывают меньшие значения длины дативной связи Si←N в иодсилатранах, содержащих атом галогена при атоме кремния (**1**). Удлинение углеродной цепи (**2**) либо наличие метильных заместителей в силатранильном остове (**3**, **4**) повышают значения этой связи. Для силатранов с геминальным фрагментом Si-C-N длина дативной связи колеблется в пределах 2.130-

2.179Å. Наименьшее значения связи Si←N (2.078 Å) наблюдается в солевой форме **6** – за счет значительного увеличения электронной плотности на атоме азота при протонировании аминогруппы. Наиболее короткие координационные связи соответствуют наибольшим значениям электронной плотности в связевых критических точках BCP (3,-1). Энергия координационного взаимодействия, оцененная нами теоретически (АИМ-анализ, формула Эспинозы), коррелирует с экспериментальными данными и обратно пропорциональна значениям длины координационной связи.

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НЕОРГАНО-ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

И.А. Тюменцев, А.П. Танцырев, Т.В. Ганенко, Л.А. Беловежец, Б.Г. Сухов

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

Разработка металлосодержащих полисахаридных наноконпозитов на основе селена и теллура признается в настоящее время актуальным и многообещающим направлением в области создания противоанемических средств, биосовместимых магнитных композитов, высокочувствительных оптических материалов в экспериментальной биологии и медицине.

В таких материалах реализуется взаимовыгодный симбиоз компонентов. С одной стороны, полимеры выступают в качестве стабилизаторов наночастиц. С другой стороны, включение наночастиц в традиционные полимеры приводит к образованию материалов с принципиально новыми качественными функциональными свойствами.

Задачей нашего исследования являлась разработка простых, доступных и эффективных методов получения наноконпозитов селена и теллура на основе полисахарида арабиногалактана.

Природный полисахарид арабиногалактан, выделяемый из древесины лиственницы сибирской сочетает водорастворимость с уникальным комплексом биологических свойств: иммуномодуляторной, мембранотропной активностью, выгодно отличающих его от других природных макромолекул.

Композиты теллура и селена получены нами двумя методами: химического диспергирования частиц металлических селена и теллура в полимерную матрицу АГ и механоактивации.

Методами РФА, ПЭМ, УФ-спектроскопии исследованы характеристики полученных наноразмерных систем.

Антимикробная активность композитов теллура анализировалась на микроорганизмах различных таксономических групп: *Enterococcus durans*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Penicillium citreo-viride*. Синтезированные нами композиты проявляют очень высокую антибактериальную активность по отношению почти ко всем тестовым микроорганизмам, особенно к *Enterococcus durans* (микроорганизм, по свойствам и таксономической принадлежности близкий к *Staphylococcus aureus*). Минимальная ингибирующая концентрация для *Enterococcus durans* составляет 0.32 мкг/мл (Таблица 1).

микроорганизм	МИК, мкг/мл	Концентрация действующего вещества, мкг/мл										
		100	50	25	12.5	6.25	3.12	1.5	0.75	0.32	0.15	
<i>Enterococcus durans</i>	0.025	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
<i>Bacillus subtilis</i>	25	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Escherichia coli</i>	50	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Табл.1 Антибактериальная активность теллуросодержащего наноконпозита с 2% содержанием *Te*

СИНТЕЗ ИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ 2-АЛКИЛТИО-3-АРИЛПРОПЕНАЛЕЙ И ТОЗИЛМЕТИЛИЗОЦИАНИДА

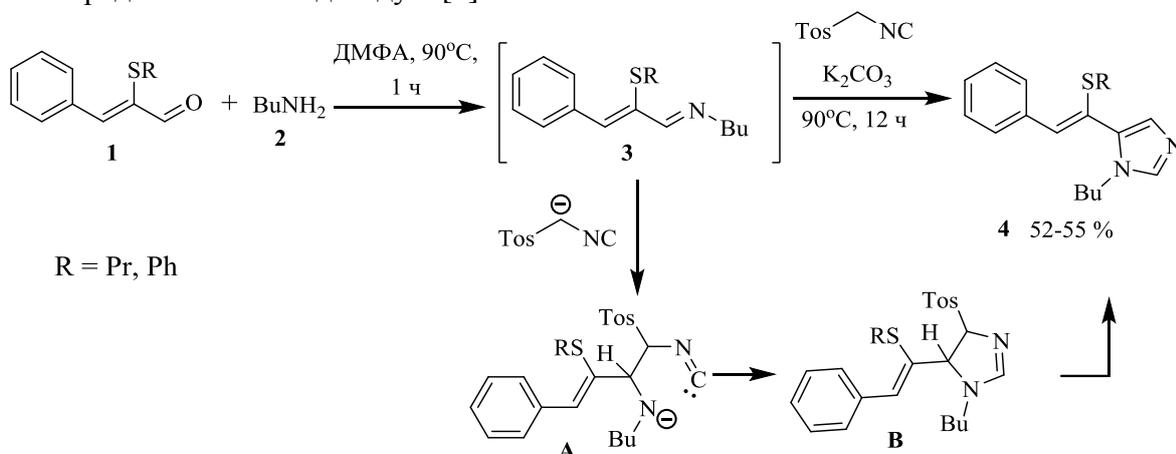
В.Г. Федосеева, Е.А. Верочкина, Н.В. Вчисло

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

Работа посвящена синтезу алкилтиовинилированных имидазолов из 2-алкилтио-3-арилпропеналей и тозилметилизоцианида.

Имидазольный цикл играет важную роль в природе, так как входит в состав жизненно важных молекул, например, аминокислоты гистидин, витамина В₁₂, ДНК, пурина, гистамина и биотина [1]. В литературе существует большое количество методов синтеза имидазолов, в том числе и из карбонильных соединений [2-4]. Известно, что реакция van Leusen позволяет получать 1,5-дизамещенные имидазолы из альдиминов и тозилметилизоцианида (TosMIC) [5].

Нами показано, что взаимодействие 2-алкилтио-3-арилпропеналей (**1**) с TosMIC протекает в среде ДМФА при температуре 90 °С с образованием целевых имидазолов (**4**) с выходом 52-55%. Согласно механизму реакции на первой стадии образуется имин, затем активированный изоцианид присоединяется к связи С=N азометина. Последующая циклизация и отщепление TosH от имидазолина **B** приводит к азгетероциклу **4**. Следует отметить, что сначала мы *in situ* получаем альдимин **3** (¹H ЯМР), затем добавляем тозилметилизонитрил. Так как одновременная загрузка реагентов может привести к образованию оксазолов, когда TosMIC присоединяется непосредственно к альдегиду **1** [6].



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области в рамках научного проекта (№ 20-43-380002).

Основные результаты получены на оборудовании Байкальского аналитического центра коллектива с использованием СО РАН.

Литература

1. Verma, A.; Joshi, S.; Singh, D.; *J. Chem.*, **2013**, 2013, ID 329412
2. Mungra, D. et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2012**, 23, 1367-1370.
3. Moody, C. J.; Hunt, P. A.; Smith, C. *ARKIVOC*, **2000**, V, 698-706.
4. Keiko, N. A.; Vchislo, N. V. *Asian J. Org. Chem.*, **2016**, 5, 1169-1197.
5. van Leusen, A. M.; Wildeman, J.; Oldenziel, O. H. *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1153-1159.
6. Vchislo, N. V. *Mend. Commun.*, **2020**, 30, in press.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ САЖИ

Д.С. Чепенко, А.И. Емельянов, Р.Т. Усманов, А.С. Поздняков

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

В конце прошлого столетия была открыта новая аллотропная модификация углерода – фуллерен, имеющий молекулярную структуру. В 1996 году за открытие фуллеренов Крото, Смолли и Кёрлу была присуждена Нобелевская премия по химии. Фуллерены активно используются исследовательскими группами всего мира для разработки инновационных материалов, которые находят широкое практическое применение в современной науке и технике. Возрастающий спрос на использование фуллеренов (фуллерены C₆₀; фуллерены C₇₀; высшие фуллерены; эндодральные фуллерены и т.д.) привели к разработке различных методов синтеза, среди которых основными являются: электродуговой; лазерный и при сжигании углеводородов в пламени.

Настоящая работа посвящена получению фуллеренсодержащей сажи методом электродугового испарения спектрального графита в вихревом потоке инертного газа. В результате была получена фуллеренсодержащая сажа, в которой методами жидкостной хроматографии и УФ спектроскопии подтверждено наличие индивидуальных фуллеренов C₆₀ и C₇₀.

Было изучено влияние различных факторов на синтез фуллереновых структур, таких как остаточное давление при вакуумировании рабочего объема, сила тока, степень чистоты и давления инертного газа в межэлектродном пространстве, скорость потока газа и т.д. В качестве исходного сырья для синтеза фуллеренов были использованы спектрально чистые графитовые стержни. Оптимизация технических условий синтеза на текущий момент позволила повысить содержание целевых фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в получаемой фуллеренсодержащей саже до 8 мас.%. Согласно литературным данным содержание фуллеренов в применяемых методах электродугового синтеза не превышает 12%.

Фуллеренсодержащая сажа может использоваться в качестве модифицирующей углеродной добавки промышленных полимеров конструкционного типа (полиамид, полиэтилен, полипропилен и т.д.), улучшая их эксплуатационные характеристики, такие как удельное сопротивление, диэлектрическая проницаемость, электропрочность, трение, износостойкость, термо- и теплостойкость, прочность, эластичность и т.д.

МЕЖДУ ЭТАНОМ И АЦЕТИЛЕНОМ: ПОВЫШЕНИЕ ВЫХОДА ЭТИЛЕНА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА ПУТЕМ ОПТИМИЗАЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕРИЙ-, ЛАНТАН- И СТРОНЦИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД КАЛЬЦИЯ

Н.М. Чеснокова^{a)}, А.Н. Саланов^{a)}, М.А. Панафидин^{a)}, И.А. Мальбахова^{a),b)},
М.А. Керженцев^{a)}

^{a)} *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, д.5, г. Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: kochurova@catalysis.ru*

^{b)} *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Академика Кутателадзе, д.18, г. Новосибирск, 630128, Россия*

Окислительная конденсация метана (ОКМ) в этан и этилен взамен использования нефтяного сырья представляет практический интерес, т.к. C_2H_4 является основой производства примерно 50% всех органических продуктов. На его основе выпускаются полиэтилен, поливинил, синтетический спирт и другие вещества. В настоящее время C_2H_4 получается термическим пиролизом C2-C4 фракций нефти (C_2H_6 , C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$), бензина и окислительным дегидрированием C_3H_8 . Расчеты, проведенные НПО «Леннефтехим», показали, что процесс ОКМ может быть рентабельным по сравнению с традиционными способами получения C_2H_4 , если конверсия CH_4 при соотношении $CH_4/O_2 = (2-4)/1$ будет 40-50%, с выходом 20-25%, селективностью 60-90% и соотношением $C_2H_4/C_2H_6 = 6-9$ [1]. Особенности состава продуктов ОКМ в термокаталитическом режиме являются как присутствие малых количеств C3-C4 олефинов, так и отсутствие ацетилена, означающее, что здесь в механизме ОКМ дальнейшее дегидрирование по маршруту $C_2H_4 - C_2H_2$ не идет. С другой стороны, в электрокаталитическом режиме ОКМ дает C_2H_2 , CO_2 и H_2O как основные продукты [2].

Мы использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) для исследования образцов катализаторов ОКМ состава CaO и M/CaO (M = Ce, La, Sr), синтезированных твердофазным (Т) и золь-гель (З) методами, с целью оптимизации их характеристик. Следует отметить, что метод СЭМ-ЭДС редко применяется для катализаторов ОКМ, и есть лишь единичные публикации по образцам типа M/CaO в других реакциях [3]. Для всех составов образцов наблюдаются две главные закономерности: (1) метод (З) дает более дисперсные и однородные по морфологии катализаторы (M)/CaO чем (Т); (2) метод (З) дает более равномерное распределение элементов по поверхности и меньшее содержание кислорода чем (Т) в (M)/CaO. Это коррелирует с различиями в их активностях, близких к известным из литературы [4]: например, при $T = 800^\circ C$, катализатор 20%La/CaO (З) позволяет достичь $X(CH_4) \sim 42\%$ при $Y(C_2) \sim 18\%$, тогда как 20%La/CaO (Т) дает величины 28% и 13%, соответственно.

Доклад был подготовлен по результатам проекта РФФИ мол_a (№ 18-33-00882).

Литература

1. Попова, Н. М., Досумов, К. *Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов.* - Алматы: Ғылым, **2007**, 208 с.
2. Petrushina, I. M., Vandur, V. A., Bjerrum, N. J., Cappel, F., Qingfeng, L. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, D143-D147.
3. Lee, H. V., Juan, J. C., Taufiq-Yap, Y. H. *Renew. Energy* **2015**, 74, 124-132.
4. Choudhary, V. R., Uphade, B. S. *Catal. Surv. Asia.* **2004**, 8, 15-25.

СИНТЕЗ И ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ПИРРОЛ-2-КАРБОКСАМИДОВ С BF_2

С.С. Шило, Е.Х. Садыков

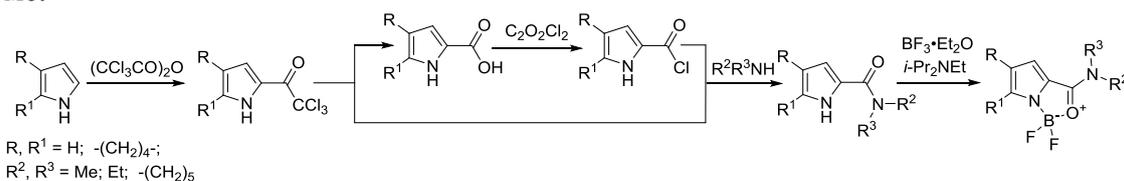
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: stepanshilo@gmail.com

Наблюдаемый в последние десятилетия устойчивый рост интереса к использованию флуоресцентных красителей обусловлен их широким применением в качестве меток и проб в биомолекулярном распознавании, аналитической химии, медицинской диагностике и материаловедении. Вместе с тем появление новых оптоэлектронных устройств, таких как органические светоизлучающие диоды (OLED) и органические светоизлучающие полевые транзисторы (OLEFET), стимулирует разработку новых красителей, проявляющих эффективную твердотельную флуоресценцию.

Однако вследствие эффекта агрегационного тушения флуоресценции (ACQ) количество красителей, обладающих интенсивной твердотельной флуоресценцией, ограничено [1].

Одними из наиболее важных флуоресцентных красителей являются четырехкоординированные борорганические комплексы. В то же время многие известные и широко востребованные флуоресцентные красители (например, BODIPY, aza-BODIPY, порфирины, фталоцианины) содержат пиррольное ядро. Более того, ряд пиррол-содержащих флуорофоров, обладающих полезными и востребованными свойствами постоянно расширяется [2,3]. Однако, среди флуорофоров, содержащих пиррольный фрагмент остается малоизученным класс пятичленных π -сопряженных N,O-хелатных комплексов V^{III} , отдельные представители которых обладают уникальными свойствами, например, стоков сдвиг в 154 нм [4]. Таким образом поиск новых флуоресцентных красителей в ряду пятичленных π -сопряженных N,O-хелатов представляет несомненный интерес.

Нами был синтезирован ряд новых красителей - BF_2 -комплексов пиррол-2-карбоксамидов, проявляющих флуоресцентные свойства как в растворе, так и в твердой фазе. Синтез (с суммарным выходом до 87,5%) был осуществлен по приведенной схеме:



Синтезированные красители обладают твердотельной флуоресценцией в широкой сине-фиолетовой области спектра (с максимумом поглощения в области 370-404 нм) с квантовым выходом до 40%. Величина стокового сдвига составляет 38-80 нм.

Следует особо подчеркнуть, что разработка стабильных синих органических диодов по-прежнему является актуальной задачей, привлекающей значительное внимание исследователей в этой области [5].

Литература

1. Anthony, S.P. *ChemPlusChem*. **2012**, 77, 7, 518-531.
2. Frath, D. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 2290-2310.
3. Tamgho I-S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15, 5623-5626
4. Chen, J. et al. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 2303-2307.
5. Bui, T.-T. et al. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, 14, 1, 282-308.

УТИЛИЗАЦИЯ НАСЫЩЕННОГО ИОНАМИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА

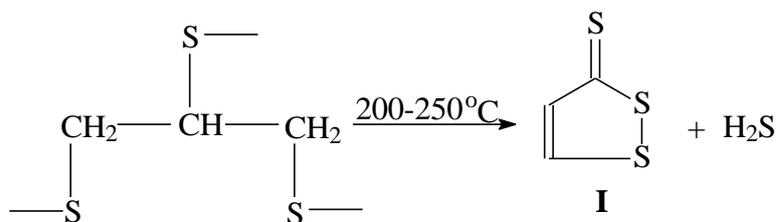
В.С. Асламова ^{a)}, Е.А. Шнейгельбергер ^{b)}, В.А. Грабельных ^{c)}

^{a)} Иркутский государственный университет путей сообщения, ул. Чернышского, д.15,
Иркутск, 664074, Россия, e-mail: aslamovav@yandex.ru

^{b)} ООО «Сибирский стандарт –Экология», ул. Красноказачья, д. 115, оф. 221 д.13,
Иркутск, 664081, Россия, e-mail: chernysheva.evgeniya.a@mail.ru

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

Серосодержащий сорбент для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (ИТМ) синтезирован из хлорлигнина, 1,2,3-трихлорпропана (отходов производств лесохимии и эпихлоргидрина) и полисульфида натрия [1]. Десорбировать ИТМ с поверхности сорбента из-за наличия прочных связей S–Me не удаётся. С учётом данных по термическому разложению серосодержащих сорбентов [2] предлагается утилизировать разработанные насыщенные сорбенты термолизом. Термическое расщепление звена серосодержащего полимера представлено следующей схемой:



Получаемый в ходе термолиза 1,2-дитиол-3-тион **I** прекрасно известен и находит применение в качестве ингибитора коррозии, присадки к смазочным маслам и охлаждающим жидкостям.

Исходя из данных по содержанию серы в сорбенте, рассчитано, что сорбент содержит 34% полимера, разложение которого связано с образованием соединения **I** и сероводорода. Сероводород связывается ИТМ, образуя сульфид металла. Лигнин в этих условиях практически не разлагается и остается в кубе после отгонки соединения **I**. Теоретически из 100 г отработанного сорбента можно получить 27 г присадки. Практический выход составляет 20-23 г. Предлагается принципиальная технологическая схема переработки и утилизации сорбента.

Литература

1. Чернышева Е.А. и др. Пат. RU 26243111, Бюл. изобр. **2015**, № 22.
2. Грабельных В.А., Леванова Е.П., Рединова А.В. *Химия в интересах устойчивого развития*. **2012**, 20, 687-691.

1,1,3,3-ТЕТРАИОДАЦЕТОН В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА И БЕНЗИМИДАЗОЛА

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

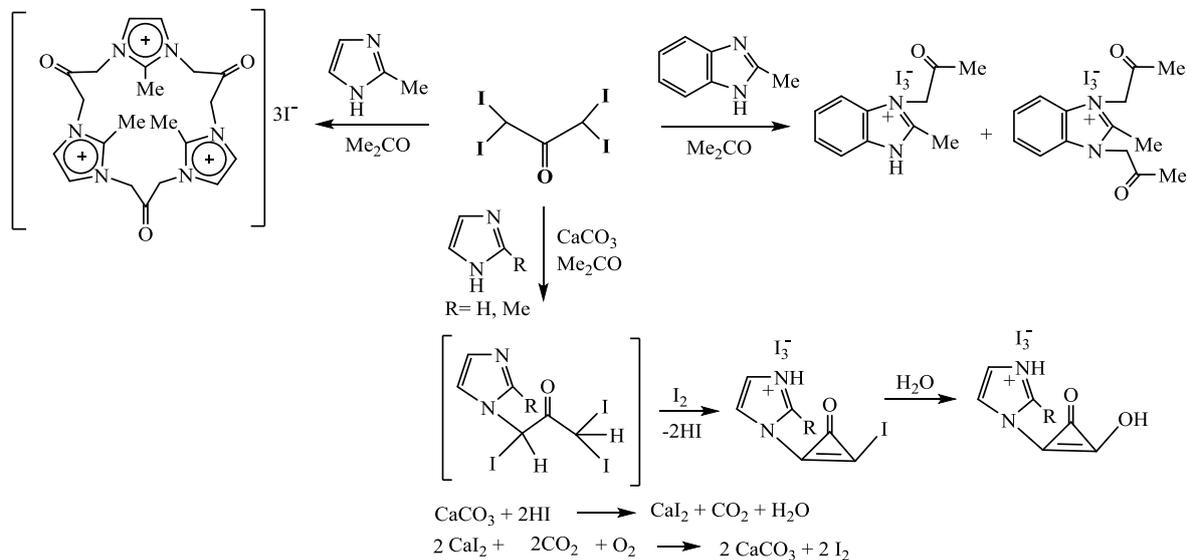
Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1,
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: yarosh.nina@irioch.irk.ru

Производные имидазола и бензимидазола занимают особое место как ключевые структурные фрагменты многих лекарственных средств, ионных жидкостей, катализаторов, электролитов, высокоэнергетических материалов [Страдомский Б.В. Пат. РФ № 2237469 (2003). Б.И. 2004, №28; Sivaev I.V. Chem. Heterocycl. Compd. 2017, 53, 638].

Нами впервые продемонстрированы особенности протекания реакции 1,1,3,3-тетраиодацетона с производными имидазола и бензимидазола в отсутствие и присутствии акцептора иодоводорода, выбор которого ограничивался веществами, способными вступить в реакцию с исходным иодкетонем.

Наиболее оптимальным оказался сухой CaCO_3 , поскольку, при обработке 1,1,3,3-тетраиодацетона карбонатом кальция в аналогичных условиях образования продуктов перегруппировки Фаворского, деиодирования и дегидроиодирования, по данным ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии не происходит.

Для получения циклических или моно- и диалкилированных молекулярных систем с восстановленными иодметиленовыми фрагментами в реакцию алкилирования с 1,1,3,3-тетраиодацетоном в отсутствие акцепторов иодоводорода необходимо вовлекать азолы, способные вступить в реакцию кватернизации на первой стадии.



Проведение реакции в гетерогенной системе ацетон– CaCO_3 способствует протеканию реакции по пиррольному атому азота, последующему элиминированию двух молекул иодоводорода и гидролизу иодметиленового фрагмента с образованием гидроксциклопропеновых производных имидазола.

Таким образом, 1,1,3,3-тетраиодацетон в отсутствие акцептора иодоводорода в реакциях с азолами образует продукты алкилирования восстановленных форм 1,1,3,3-тетраиодацетона, а в присутствии CaCO_3 – продукты дегидрогалогенирования.

ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

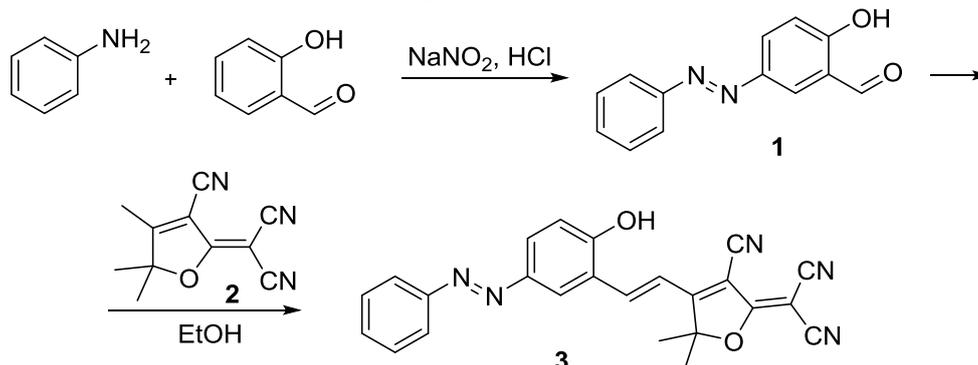
ПОДХОД К НОВЫМ ГИБРИДНЫМ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ ХРОМОФОРАМ, СОДЕРЖАЩИМ АЗОБЕНЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

М.Ю. Беликов, С.В. Федосеев

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова,
Московский пр., 15, Чебоксары, 428015, Россия, e-mail: belikovmil@mail.ru

Исследования в области разработки подходов к синтезу гибридных органических молекул, включающих несколько фотопереключаемых фрагментов, являются актуальными в настоящее время. Это обусловлено возможностью построения на основе таких структур многопозиционных молекулярных переключателей, потенциально полезных, например, для систем обработки информации [1,2], многоцветных экранов [3]. В обзоре по химии мультифотохромов [4], в котором представлены передовые достижения в области синтеза и практического использования гибридных фотохромных структур отмечается, что получение подобных соединений является достаточно сложной синтетической задачей.

В данной работе представлен подход к новым представителям гибридных фотохромных соединений. На начальной стадии исходя из взаимодействия анилина с 2-гидроксibenзальдегидом был получен азокраситель **1**. Далее структура **1** вводилась во взаимодействие с трицианозамещенным фураном **2** в этаноле. Соединение **2** доступно на основе превращений 2-метилбут-3-ин-2-ола - аддукта ацетилена с ацетоном. В результате был синтезирован хромофор **3** с суммарным выходом на две стадии 53%.



Выяснено, что соединение **3** проявляет фотохромные свойства в растворе. Так при облучении раствора **3** в хлороформе светом с $\lambda=455$ нм происходит частичное обесцвечивание желтого раствора, что фиксируется падением интенсивности в максимуме поглощения при 438 нм. Восстановление исходной интенсивности в максимуме наблюдается при стоянии раствора в темноте при комнатной температуре, причем период обратного полупревращения ($T_{1/2}$) составляет около 8 минут. Данный процесс является обратимым и может быть воспроизведен несколько раз.

Строение полученных соединений доказано с использованием данных ИК, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Кабинета Министров Чувашской Республики в рамках научного проекта № 18-43-210005 p_a.

1. Perrier A., Maurel F., Jacquemin D. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1173.
2. Liu H.-H., Chen Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1246.
3. Jacquemin D., Perpète E.A., Maurel F., Perrier A. *J. Phys. Chem. C.* **2010**, *114*, 9489.
4. Fihey A., Perrier A., Browne W.R., Jacquemin D. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3719.

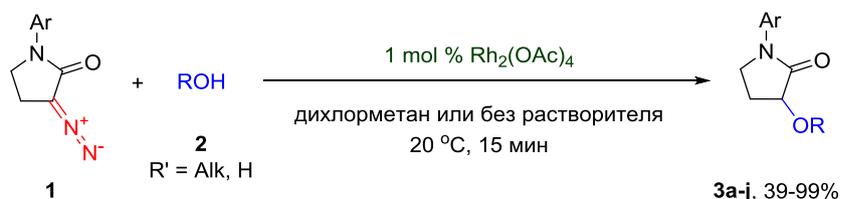
РЕАКЦИИ О-Н и S-Н ВНЕДРЕНИЯ С УЧАСТИЕМ СТАБИЛЬНЫХ α -ДИАЗО- γ -БУТИРОЛАКТАМОВ

Д.Д. Жуковский, Д.Д. Бархатова, Д.В. Дарьин, М.Ю. Красавин

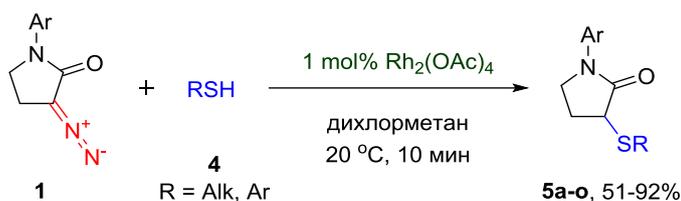
ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034, Россия,
e-mail: jukouskij@mail.ru

Нами впервые был предложен общий метод синтеза α -диазо- γ -бутиролактамов с помощью активации исходных лактамов этоксилированием с последующим диазопереносом по Дангейзеру. Стабильность полученных соединений оказалась зависящей от типа замещения лактамного атома азота – стабильными оказались только *N*-арил- α -диазо- γ -бутиролактамы.

При использовании стандартного катализатора таких превращений $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ α -диазолактамы **1** были введены в реакции с различными алифатическими спиртами и водой.[1] Превращение оказалось чувствительным к стерическим свойствам реагирующего спирта, в частности, с *трет*-бутанолом вообще не удалось получить целевого продукта.



С использованием $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ в качестве катализатора были получены продукты реакций α -диазолактамов **1** с различными алифатическими и ароматическими тиолами.[2] Интересно отметить, что в отличие от реакции О-Н внедрения данное превращение оказалось не столь чувствительным к стерическим свойствам реагирующего тиола; даже *трет*-бутилтиол был успешно введен в реакцию с выходом 63%.



Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-33-90016

Литература

[1] Zhukovsky, D.; Dar'in, D.; Kantin, G.; Krasavin, M. Eur. J. Org. Chem. **2019**, 2397-2400

[2] Barkhatova, D.; Zhukovsky, D.; Dar'in, D.; Krasavin, M. Eur. J. Org. Chem. **2019**, 5798-5800

СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА

**Е.В. Подрезова^{а)}, Н.С. Солдатова^{б)}, П.С. Постников^{а)}, М.С. Юсубов^{а)}
А. Kirschning^{с)}**

^{а)} Томский политехнический университет, ул. Ленина, д.43а,
Томск, 634043, Россия, e-mail: katerina.podrezova06@mail.ru

^{б)} Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., д.7–9, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

^{в)} Institute of Organic Chemistry and Center of Biomolecular
Drug Research (BMWZ), Университет имени Лейбница,
Schneiderberg 1B, 301267 Ганновер, Германия

Соединения поливалентного иода (СПИ) обладают уникальными свойствами, такими как малая токсичность, простота в использовании и экологичность. Уникальная реакционная способность соединений поливалентного иода позволила заменить катализаторы и реагенты на основе тяжелых переходных металлов [1].

В современном асимметричном катализе широко используются хиральные реагенты для получения энантиобогащенных соединений [2]. Существует множество хиральных индукторов, но наиболее эффективными являются оксазолидиноны, известные также как оксазолидиноны Эванса [3].

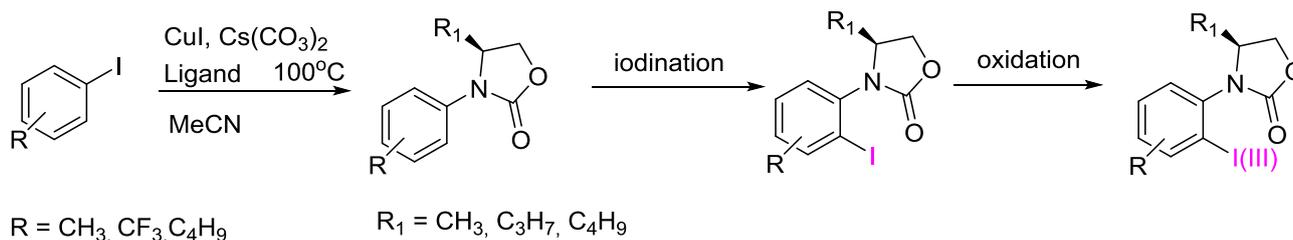


Схема 1 – Общая схема синтеза

Таким образом, мы предлагаем синтез новых хиральных реагентов на основе поливалентного иода с использованием хиральных оксазолидинонов Эванса.

Работа выполнена при поддержке гранта “Михаил Ломоносов” Германской службы академических обменов (DAAD) и Министерства науки и высшего образования РФ (#4.13473.2019/13.2.)

Литература

1. Scheidt, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 16431–16435.
2. Heravi, M. M., *RSC Adv.*, **2016**, 6, 30498-30551.
3. Beutner, G. L., *Org. Process Res. Dev.* **2019**, 23, 7, 1378-1385

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Kirschning A.	64	Иванова А.А.	24	Седых Н.М.	31
Абдикалыков Е.Н.	46	Иванова Е.В.	40	Секретарёв Е.А.	24
Адамович С.Н.	16,49	Иванова Е.Е.	25	Серых В.Ю.	20,47
Алексеев М.А.	38	Исмагилов И.З.	21	Смирнов В.И.	20
Амосова С.В.	35	Керженцев М.А.	56	Собенина Л.Н.	29,30
Асламова В.С.	33,58	Кондрашов Е.В.	28,34	Солдатенко А.С.	50
Астахова В.В.	18,22,27,43	Коржова С.А.	24	Солдатова Н.С.	64
Бархатова Д.Д.	63	Корчевин Н.А.	48	Сосновская Н.Г.	41
Бауков Ю.И.	10	Красавин М.Ю.	63	Степанов А.В.	45
Беликов М.Ю.	62	Крамарова Е.П.	10	Степанова Е.В.	13
Беловежец Л.А.	53	Лазарева Н.Ф.	9,47,51	Стерхова И.В.	22,47,51,52
Белоголова А.М.	19	Литвинцев Ю.И.	31	Сухов Б.Г.	31,53
Беляева К.В.	39	Мальшева С.Ф.	31	Танцырев А.П.	53
Бидусенко И.А.	40	Мальбахова И.А.	56	Трофимов А.Б.	19
Бишимбаева Г.К.	46	Малькина А.Г.	39	Трофимов Б.А.	6,29,30,46
Богданова И.Н.	41	Мартыновская С.В.	26	Тюменцев И.А.	53
Бородина Т.Н.	20,48	Матус Е.В.	21	Усманов Р.Т.	55
Васильев С.Д.	21	Мордвинцев А.А.	45	Федосеев С.В.	62
Вацадзе С.З.	7	Москалик М.Ю.	18,22,27,43	Федосеева В.Г.	32,54
Ващенко А.В.	51,52	Мусалов М.В.	35	Чепенко Д.С.	24,55
Верочкина Е.А.	32,42,54	Налибаева А.М.	46	Чеснокова А.Н.	31
Верхотурова С.И.	46	Негребецкий В.В.	10	Чеснокова Н.М.	56
Волостных О.Г.	59	Никитина Л.П.	39	Четырин И.А.	21
Волчо К.П.	8	Никонова В.С.	47,48	Шабалин Д.А.	25,40
Вчисло Н.В.	32,42,54	Оборина Е.Н.	49	Шагина А.Д.	10
Ганенко Т.В.	53	Панафидин М.А.	56	Шагун В.А.	36
Ганин А.С.	22	Петрова О.В.	29	Шагун Л.Г.	60
Гараган И.А.	43	Подрезова Е.В.	64	Шалунц Л.В.	33
Гень В.С.	39	Поздняков А.С.	24,44,55	Шатохина Н.С.	34
Гоцко М.Д.	30	Попов А.В.	28	Шемякина О.А.	38
Грабельных В.А.	33,58	Постников П.С.	11,64	Шило С.С.	57
Гусарова Н.К.	46	Потапов В.А.	35	Шмидт Е.Ю.	25
Гыргенова Е.А.	23	Прозорова Г.Ф.	44	Шнейгельбергер Е.А.	58
Дарьин Д.В.	63	Просвирин И.П.	21	Шмиголь Т.А.	10
Дворко М.Ю.	25	Розенцвейг И.Б.	20,41,48	Шульгин Р.С.	59
Дорофеев И.А.	36,60	Романов А.Р.	28	Юсубов М.С.	14,64
Емельянов А.И.	44,55	Рулев А.Ю.	12,28	Якимов В.А.	35
Жилицкая Л.В.	36,60	Сагитова Е.Ф.	29	Ярош Н.О.	36,60
Жуковский Д.Д.	63	Садыков Е.Х.	57		
Зезин А.А.	44	Саланов А.Н.	56		
Зезина Е.А.	44	Салий И.В.	30		
Иванов А.В.	26	Сафронов А.Ю.	12		