



# ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ



## В ХИМИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Научная конференция,  
посвященная 115-летию  
со дня рождения  
академика **Б.А. Арбузова**

# ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

КАЗАНЬ, 6-9 ноября 2018 года

УДК 547:547.1:546.3

ББК 2.24.237.24.12

Д22

Д22 Научная конференция **«Динамические процессы в химии элементоорганических соединений»**, посвященная 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова (Казань, 2018): тезисы докладов. – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 2018. – 220 с.

**ISBN 978-5-9500371-2-2**

В сборнике представлены тезисы докладов научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова, проходившей в Казани с 6 по 9 ноября 2018 года.

Конференция проводилась при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-03-20074.

УДК 547:547.1:546.3

ББК 2.24.237.24.12

Подписано в печать 19.10.2018. Формат 70x100 1/16. Усл. печ. л. 17,55. Тираж 100 экз. Издательство «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр « Казанский научный центр Российской академии наук». 420088, Казань, ул. Арбузова, 8.  
000 «АДС принт». 420032, Казань, ул. П. Морозова, 17, оф.2.3

**ISBN 978-5-9500371-2-2**

© ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, 2018

© Макет, оформление Бурилов О.А., 2018



22.10 (4.11) 1903 – 6.11.1991

**4** ноября 2018 года исполняется 115 лет со дня рождения академика Бориса Александровича Арбузова, выдающегося российского химика-органика, внесшего огромный вклад в развитие современной физико-органической химии, химии природных и элементоорганических соединений. Имя этого всемирно известного ученого золотыми буквами вписано в историю российской химической науки.

Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» посвящена памяти Бориса Александровича Арбузова.

Б. А. Арбузов родился в г. Ново-Александррия (ныне г. Пулавы, Польша). Сын

и ученик академика Александра Ермингельдовича Арбузова – основоположника химии фосфорорганических соединений, окончил Казанский институт сельского хозяйства и лесоводства. Работал в Казанском ветеринарном институте, в Казанском химико-технологическом институте им. С. М. Кирова, в Казанском государственном университете им. В. И. Ульянова-Ленина. Борис Александрович Арбузов – организатор и первый директор Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, созданного в 1965 году на базе химического института и института органической химии Академии наук СССР.

Б. А. Арбузов – автор классических работ в области органической химии, химии гетероциклов и фосфорорганических соединений, химии природных соединений – терпенов, и химии полимеров. Он предложил новый метод получения свободных радикалов трифенилметилового ряда, расширил границы применения реакции Арбузова, изучил реакции трёхвалентного фосфора с широким кругом органических соединений с соединениями бора, кремния и мышьяка.

Особый аспект научного творчества учёного – применение физических и физико-химических методов в химических исследованиях. Б. А. Арбузов – основоположник в СССР и один из пионеров мировых исследований тонких деталей пространственного строения (конформационного анализа) органических и элементоорганических соединений.

В 1997 г. в память об академике А. Е. и Б. А. Арбузовых учреждена Международная Арбузовская премия в области фосфорорганической химии.

## **ОРГАНИЗАТОРЫ**

Российская академия наук  
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук»  
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева

## **ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОНФЕРЕНЦИИ**

**Синяшин Олег Герольдович**, академик РАН (Казань)

## **ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА**

**Карасик Андрей Анатольевич**, д.х.н., профессор (Казань) - Председатель  
**Антипин Игорь Сергеевич**, чл-корр. РАН (Казань)  
**Будникова Юлия Германовна**, д.х.н., профессор (Казань)  
**Бредихин Александр Александрович**, д.х.н., профессор (Казань)  
**Бурилов Александр Романович**, д.х.н., профессор (Казань)  
**Галкин Владимир Иванович**, д.х.н., профессор (Казань)  
**Горбунова Юлия Германовна**, чл-корр. РАН (Москва)  
**Егоров Михаил Петрович**, академик РАН (Москва)  
**Еременко Игорь Леонидович**, академик РАН (Москва)  
**Коновалов Александр Иванович**, академик РАН (Казань)  
**Кукушкин Вадим Юрьевич**, чл-корр. РАН (Санкт-Петербург)  
**Мионов Владимир Федорович**, чл-корр. РАН (Казань)  
**Музафаров Азиз Мансурович**, академик РАН (Москва)  
**Овчаренко Виктор Иванович**, академик РАН (Новосибирск)  
**Трифонов Александр Анатольевич**, д.х.н., профессор (Москва)  
**Тришин Юрий Георгиевич**, д.х.н., профессор (Санкт-Петербург)  
**Федин Владимир Петрович**, чл-корр. РАН (Новосибирск)  
**Федюшкин Игорь Леонидович**, чл-корр. РАН (Н.Новгород)  
**Яхваров Дмитрий Григорьевич**, д.х.н., профессор РАН (Казань)

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

|   |   |
|---|---|
| Карасик Андрей Анатольевич, д.х.н., профессор | Немтарев Андрей Владимирович, к.х.н.    |
| Андреева Ольга Валерьевна, к.х.н.             | Смолобочкин Андрей Владимирович, к.х.н. |
| Беленок Майя Геннадьевна, к.х.н.              | Стрельник Игорь Дмитриевич, к.х.н.      |
| Богданов Андрей Владимирович, к.х.н.          | Татаринов Дмитрий Анатольевич, к.х.н.   |
| Газизов Альмир Сабирович, д.х.н.              | Хасиятуллина Надежда Рустэмовна, к.х.н. |
| Загидуллин Алмаз Анварович, к.х.н.            | Хризанфоров Михаил Николаевич, к.х.н.   |
| Карасик Анжелика Игоревна                     | Шарипова Радмила Рафисовна, к.х.н.      |
| Кешнер Татьяна Дмитриевна, к.х.н.             | Якупов Альберт Маратович                |
| Наумова Ольга Евгеньевна                      |   |



**ПЛЕНАРНЫЕ**  
ДОКЛАДЫ

## PHOSPHORUS CHEMISTRY 2.0

**Weigand J.J.**

*Faculty of Chemistry and Food Chemistry, Technische Universität Dresden  
jan.weigand@tu-dresden.de*

Our research contributes to the field of synthetic chemistry both, inorganic and organic, by identifying and developing highly-selective phosphorus derivatives that can be potentially regenerated. Thus, novel and powerful phosphorus reagents and new concepts for more efficient, selective and sustainable synthetic procedures need to be developed to ensure greener and more efficient processes. Thus, novel phosphorus-based compounds can be used in the recovery of industrial waste by-products such as phosphane oxides and, therefore, have a positive impact on certain chemical industries and the environment [1-4].

### ***References***

1. Donath, M., Hennersdorf, F., Weigand, J.J. Chem. Soc. Rev., **2016**, 45, 1145-1172.
2. Feldmann, K.-O., Weigand, J.J. Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, 51, 6566-6568.
3. Feldmann, K.-O., Fröhlich, R., Weigand, J.J. Chem. Commun., **2012**, 48, 4296-4298.
4. Feldmann, K.-O., Klotter, F., Weigand, J.J. ChemSusChem, **2011**, 4, 1805-1812.

# PYRIDYLAMIDO ZIRCONIUM AND HAFNIUM ALKYL COMPLEXES AS CATALYSTS FOR THE TANDEM CARBON DIOXIDE HYDROSILYLATION TO METHANE

Giambastiani G.<sup>1</sup>, Luconi L.<sup>1</sup>, Rossin A.<sup>1</sup>, Yakhvarov D.<sup>2</sup>, Trifonov A.A.<sup>3</sup>, Gafurov Z.<sup>3</sup>, Lyubov D.D.<sup>2</sup>, Tuci G.<sup>1</sup>

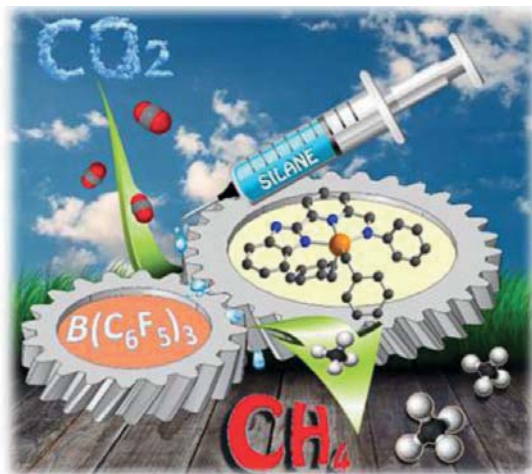
<sup>1</sup> Institute of Chemistry of Organometallic Compounds, ICCOM-CNR, Via Madonna del Piano, 10, 50019 Sesto Fiorentino, (Florence), Italy.

<sup>2</sup> A.E.Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Arbusov str. 8, 420088 Kazan, Russian Federation

<sup>3</sup> G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russian Federation  
giuliano.giambastiani@iccom.cnr.it

The control of single-site catalysts performance through the design and synthesis of versatile organic ligands with tunable donor atom sets is a challenging goal for both organometallic and homogeneous catalysis communities. Following our interest in the chemistry and catalysis of highly electrophilic metal ions combined with amido-pyridinate based ligands,[1] we have recently investigated the structure and organometallic reactivity of a series of Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup> alkyl/amido complexes stabilized by a tridentate N-ligand containing a “rolling” benzoimidazole fragment. The ability of the latter to take part to the metal coordination sphere via an amidic or a pyridinic N-donor tunes the electronic properties of the binding pocket and provides different coordination environments: from a tridentate monoanionic  $\kappa^3\{N,N,N-\}$  to a tridentate dianionic  $\kappa^3\{N^-,N,N^-\}$  donor atom set.

The metal precursor choice [M<sup>IV</sup>(Bn)<sub>4</sub> vs. M<sup>IV</sup>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] is found to influence the final complex coordination sphere unveiling the occurrence of unexpected organometallic side-rearrangements. Selected alkyl species from this series have been successfully scrutinized for the *tandem* CO<sub>2</sub> hydrosilylation to CH<sub>4</sub> in combination with the strong Lewis acid B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (as silane and complex activator) [2] and a variety of hydrosilanes (see Figure) [3]. Organometallic reactivity and catalytic outcomes of the synthesized complexes will be presented in details.



## References

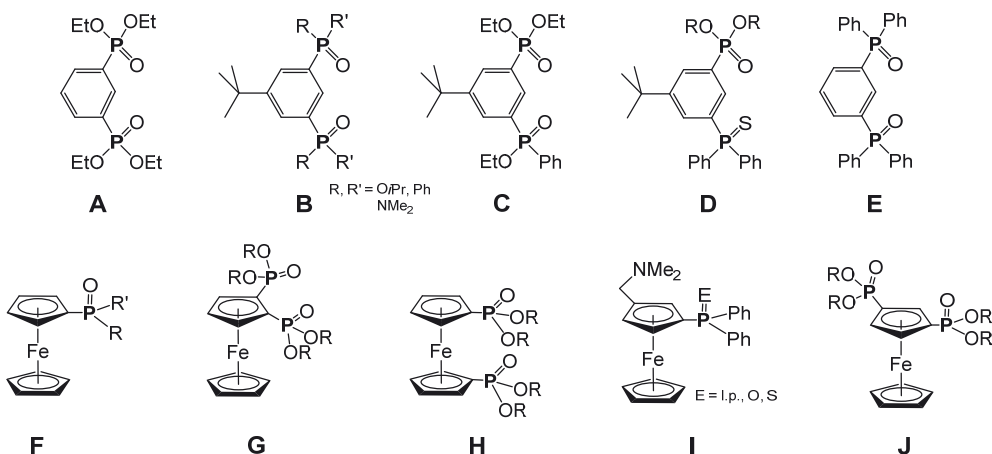
1. a). Giambastiani G., Luconi L., Trifonov A. et al. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 3487; b). Luconi L., Giambastiani G. et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 6811; c). Luconi L., Giambastiani G. et al. *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 671; d). Luconi L., Trifonov A., Giambastiani G. et al. *Organometallics*, **2014**, *33*, 7125; e). Luconi L., Trifonov A., Giambastiani G. et al. *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 540.
2. Bontemps, S., *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *308*, 117.
3. Giambastiani G., Luconi L., Trifonov A., Yakhvarov D. et al. *ChemCatChem*, **2018**, DOI: 10.1002/cctc.201800077.

# PHOSPHORUS-BASED O,C,O-COORDINATING PINCER-TYPE LIGANDS AND THEIR HYPERCOORDINATED ELEMENT DERIVATIVES: OVERVIEW AND OUTLOOK

**Jurkschat K.**

*Technische Universität Dortmund, Fakultät für Chemie und Chemische Biologie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie 2, D-44221 Dortmund, Germany  
klaus.jurkschat@tu-dortmund.de*

In continuation of our long-year interest in phosphorus-containing ligands and their main group element derivatives [1-5] the syntheses, structures, and reactivity of a variety of phosphorus-containing donor ligands such as **A - J** is presented.



These compounds can easily be lithiated and subsequently, via salt metathesis reactions, transferred into a variety of organometal derivatives. The compounds **G** and **H** show an interesting behaviour as chelate ligands towards metal halides.

## ***References***

1. Wagner M., Lutter M., Dietz C., Prosenc M.H., Jurkschat K. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2152–2158, and references cited therein.
2. Gawron M., Dietz C., Lutter M., Duthie A., Jouikov V., Jurkschat K. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 16609–16622.
3. Dietz C., Jouikov V., Jurkschat K. *Organometallics*, **2013**, *32*, 5906–5917.
4. Janssen B., Lutter M., Alnasr H., Krossing I., Jurkschat K. *Chemistry Open*, **2016**, *5*, 319–324.
5. Nayyar B., Koop S., Lutter M., Jurkschat K. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 3233–3238.



## PHOSPHORUS HETEROCYCLES: DEVELOPMENT OF NEW FAMILIES OF COMPOUNDS

**Pirat J.-L.<sup>1</sup>, Bekro Y.-A.<sup>2</sup>, Burilov A.<sup>3</sup>, Matveeva V.<sup>3</sup>, Virieux D.<sup>1</sup>,  
Volle J.-N.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> AM2N, Institut Charles Gerhardt, UMR 5253, ENSCM, 8, rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie Bio-Organique et de Substances Naturelles, UFR-SFA, Université Nangui Abrogoua, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire.

<sup>3</sup> Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Arbuzov Str. 8, 420088 Kazan, Russian Federation

Phosphorus is an element proved to be decisive in the evolution of living systems. However if organisms mainly use phosphates as high energy molecules [1], the organophosphorus chemistry is an area that has expanded significantly over the past 40 years [2]. Through illustrations of biological activities and catalysis, the synthesis of cyclic phosphonates (phostones), analogues of pentafuranoses and deoxyribofuranoses [3], oxazaphosphinanes [4], oxaphosphinanes [5], phosphine oxide and phosphine, will be presented.

### References

1. Ju K.S., Doroghazi J.R., Metcalf W.W. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **2014**, *41*, 345-356.
2. Virieux D., Volle J.-N., Bakalara B., Pirat J.-L. *Top. Curr. Chem.*, **2015**, *360*, 39-114.
3. a) Dayde B., Prad S., Pierra C., Gosselin G., Surleraux D., Volle J.-N., Pirat J.-L., Virieux D. *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 3448-3454; b) Dayde B., Benzaria S., Pierra C., Gosselin G., Surleraux D., Tidjani Ilagouma A., Laborde C., Volle J.-N., Virieux D., Pirat J.-L. *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 1333- 1337; c) Dayde B., Pierra C., Gosselin G., Surleraux D., Tidjani Ilagouma A., Van der Lee A., Volle J.-N., Virieux D., Pirat J.-L., *Tetrahedron Letters*, **2014**, *55*, 3706-3708; d) Dayde B., Pierra C., Gosselin G., Surleraux D., Tidjani Ilagouma A., Volle J.-N., Virieux D., Pirat J.-L. *Tetrahedron Letters*, **2014**, *55*, 6328-6330.
4. a) Volle J.-N., Kaloyanov N., Saada M.C., Virieux D., Pirat J.-L. *Tetrahedron Letters*, **2007**, *48*, 4695-4697. b) Volle J.-N., Filippini D., Krawczy B., Kaloyanov N., Van der Lee A., Maurice T., Pirat J.-L., Virieux D. *Organic and Biomolecular Chemistry*, **2010**, *8*, 1438-1444.
5. a) Clarion L., Jacquard C., Filippini D., Hirlemann M.-H., Sainte-Catherine O., Volle J.-N., Virieux D., Lecouvey M., Pirat J.-L., Bakalara N. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 2196-2211; b) Clarion L., Jacquard C., Loiseau S., Sainte-Catherine O., Rolland M., Lecouvey M., Hugnot J., Volle J.-N., Virieux D., Pirat J.-L., Bakalara N. *J. Med. Chem.*, **2014**, *57*, 8293-8306; c) Babouri R., Rolland M., Sainte-Catherine O., Kabouche Z., Lecouvey M., Bakalara N., Volle J.-N., Virieux D., Pirat, J.-L. *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, *104*, 33-41; d) Babouri R., Clarion L., Rolland M., Van der Lee A., Kabouche Z., Volle J.-N., Virieux D., Pirat J.-L., accepted *EurJOC* **2017**.



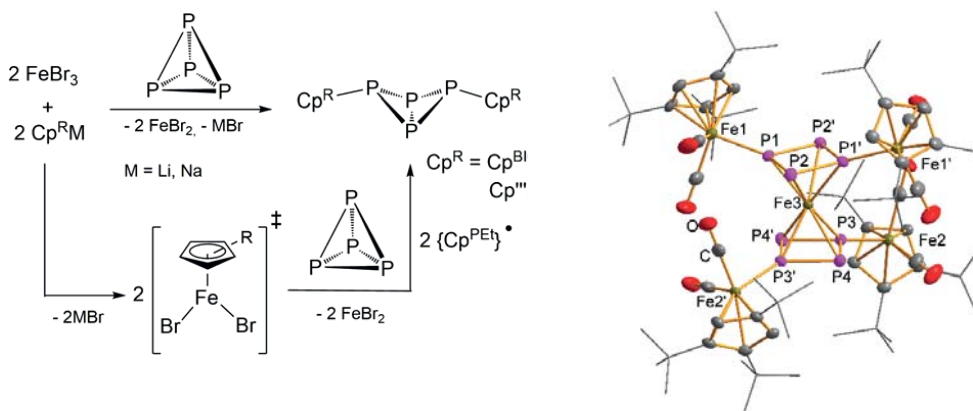
The researches developed in the group AM2N are directed towards the synthesis of phosphorus biomolecules for pharmaceutical applications, such as anticancer, antiviral, antidepressant and neuroprotective drugs, as well as in agrochemical field (mainly fungicides and herbicides). In parallel, we are developing methodologies focused on multicomponent, organocatalytic, enantio- or diastereoselective approaches for the synthesis of organic molecules where the phosphorus element played a central role.

# FROM TRANSITION METAL COORDINATED P<sub>4</sub> TO ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

**Scheer M., Mueller J., Heidl S., Schwarzmaier Ch.**

*Institute of Inorganic Chemistry University of Regensburg, Regensburg, Germany  
manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de*

The synthesis of organophosphorus products proceeds by non-sustainable processes via oxidation and substitution methods leading to huge amounts of waste as a result of a low atom efficiency. Therefore, the direct conversion of white phosphorus by a transition metal-mediated procedure is needed. The talk will discuss all the single steps starting from the fixation of P<sub>4</sub> by transition metals [1, 2], the successive opening of the P-P bonds and the rearrangement and degradation of the P<sub>4</sub> unit. Moreover, examples of the direct substitution of P<sub>4</sub> with organic substituents will be shown (e.g. Figure 1, left) [3]. Furthermore, a butterfly-like P<sub>4</sub> unit can be used as a ligand in coordination chemistry [4] as well as to form unprecedented homoleptic-like sandwich complexes by an unusual isomerization reaction (Figure 1, right) [5].



**Fig. 1.** Left: radical activation of P<sub>4</sub>; right: structure of a homoleptic *cyclo*-P<sub>4</sub>-containing sandwich complex of iron.

## References

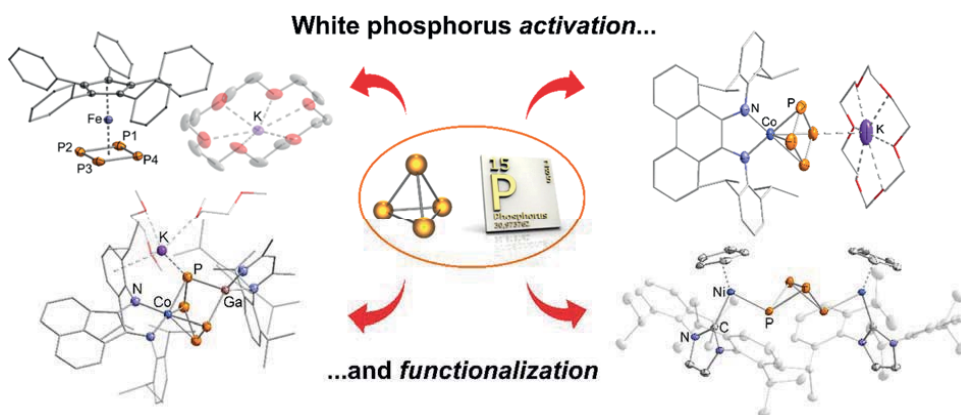
1. Heidl S., Peresyphkina E., Timoshkin A. Y., Mastroiilli P., Gallo V., Scheer M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 10887.
2. Spitzer F., Sierka M., Latronico M., Mastroiilli P., Virovets A.V., Scheer M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 4392.
3. Heidl S., Reisinger S., Schwarzmaier C., Bodensteiner M., Scheer M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 7639.
4. Schwarzmaier C., Heidl S., Balázs G., Scheer M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 13116.
5. Müller J., Heidl S., Schwarzmaier Ch., Balázs G., Keilwerth M., Meyer K., Scheer M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 7312.

# METAL-MEDIATED ACTIVATION AND FUNCTIONALIZATION OF WHITE PHOSPHORUS

Wolf R.

Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie

Current methodology for the preparation of useful and valuable organophosphorus compounds relies on a multi-step wasteful procedure involving chlorinated intermediates such as  $\text{PCl}_3$ . The development of *direct*  $\text{P}_4$  functionalization reactions is desirable. This lecture explores promising avenues for the metal-mediated activation and functionalization of white phosphorus. The synthesis of novel polyphosphido complexes is presented. Reactivity studies demonstrate the stepwise degradation of  $\text{P}_4$  as well as the synthesis of new phosphorus-rich molecules via P-P condensation.



# НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ПИНЦЕТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ

**Белкова Н.В.**

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова 28  
nataliabelk@ineos.ac.ru

Сегодня широко признано, что водородные связи и другие нековалентные взаимодействия очень важны для химии и биохимии, в каталитических и стехиометрических реакциях при проектировании супрамолекулярных систем и материалов. Применение разработанного нами подхода [1] к исследованию взаимодействия пинцетных комплексов иридия (PCX)IrH(Cl) **1** с различными спиртами [2] и основаниями Льюиса (L = RCN, (амино)пиридины, CO) [2, 3] позволило установить, что при образовании 18e комплексов (PCX)IrH(Cl)(L) энергетически предпочтительной является координация оснований в *транс*-положение к гидриду. При этом даже относительно слабые взаимодействия с атомом металла приводят к удлинению связи Ir-Cl, которое увеличивается по мере усиления связывания с L. Изменение льюисовой кислотности и стерической доступности центрального атома иридия при замещении (<sup>t</sup>BuPCP) на несимметричный (<sup>t</sup>BuPCN) лиганд способствует увеличению прочности шестикоординационных комплексов и изменению относительной стабильности аксиального и экваториального изомеров. Комплексы **1** проявляют умеренную каталитическую активность в дегидрировании амин-боранов, что позволило детально исследовать механизм этой реакции [4, 5] с учетом роли нековалентных взаимодействий и результатов исследования реакционной способности по отношению к кислотам и основаниям. Сочетание спектрального исследования с квантово-химическими расчетами позволило предложить как механизм активации катализатора (Схема 1), так и возможный каталитический цикл дегидрирования.

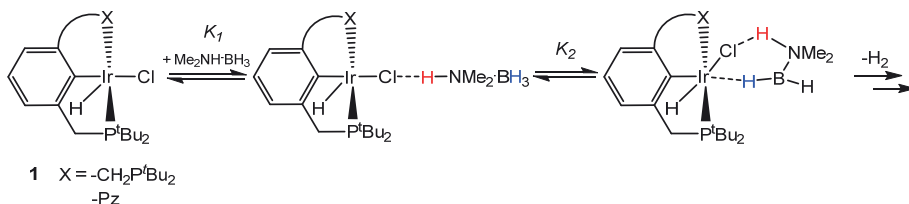


Схема 1.

## Список литературы

1. (a) Belkova N.V., Epstein L.M., Shubina E.S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3555-3565; (b) Belkova N.V., Epstein L.M., Filippov O.A., Shubina E.S. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 8545-8587.
2. Titova E.M., Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Torocheshnikov V.N., Pavlov A.A., Silantsev G.A., Filippov O.A., Shubina E.S., Belkova N.V. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *827*, 86-95.
3. Titova E.M., Silantsev G.A., Filippov O.A., Gulyaeva E.S., Gutsul E.I., Dolgushin F.M., Belkova N.V. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 56-63.
4. Titova E.M., Osipova E.S., Pavlov A.A., Filippov O.A., Safronov S.V., Shubina E.S., Belkova N.V. *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 2325-2333.
5. Luconi L., Osipova E.S., Giambastiani G., Peruzzini M., Rossin A., Belkova N.V., Filippov O.A., Titova E.M., Pavlov A.A., Shubina E.S. *Organometallics*, **2018**, *37*, 3142-3153.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 14-13-00801.

# СИНТЕЗ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЛКАДИЕНОВ

**Брель В.К.**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28, Россия.*

*v\_brel@mail.ru*

Интерес к химии фосфорорганических соединений вызван, в первую очередь, благодаря широкому, практическому применению разнообразных фосфатов, фосфонатов и фосфиноксидов. В последнее время активно развивается направление, связанное с созданием функционально замещённых фосфорорганических соединений и изучением их химических и физико-химических свойств. В связи с этим, значительное внимание уделяется непредельным соединениям фосфора. Соединения данного типа чрезвычайно востребованы, поскольку являются высоко реакционно-способными синтонами по отношению к электрофильным, нуклеофильным, радикальным реагентам, являются удобными исходными соединениями при конструировании циклических, ациклических, гетероциклических и других типов функционально замещённых фосфорорганических соединений с одной или несколькими Р-С связями. Фосфонаты, фосфинаты и фосфиноксиды используются при конструировании физиологически активных соединений, лекарственных препаратов, экстрагентов, комплексообразователей, лигандов для создания металлокомплексных катализаторов. Важное место занимают непредельные фосфорорганические соединения при конструировании полимеров с уникальными свойствами. Показано, что наличие фосфорорганического фрагмента, в структуре полимера приводит к существенному улучшению физико-химических и механических характеристик полимерных композиций. Кроме того, фосфорилированные полимеры отличаются повышенной химической устойчивостью, а также низкой горючестью и высокой термостабильностью.

В докладе будут рассмотрены основные результаты, полученные за последние годы в области синтеза и изучения строения гетероциклических, циклических и ациклических соединений с Р-С связью, синтезированных на основе 1,2- и 1,3-алкадиенилфосфонатов. Будут рассмотрены, перспективы развития синтеза новых полифункциональных высоконепредельных соединений, возможные направления практического использования в области конструирования физиологически активных соединений и новых материалов.

Исследования, представленные в докладе, выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-03-00073).

## АКАДЕМИК Б.А.АРБУЗОВ. У ИСТОКОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В КАЗАНИ

Будникова Ю.Г.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», 420088, г.Казань, ул.Арбузова, 8  
yulia@iopc.ru*

Борис Александрович Арбузов (1903-1991) — известный советский химик-органик, академик Академии наук СССР, депутат Совета Союза Верховного Совета СССР, Лауреат Ленинской премии и Сталинской премии второй степени. Работал в Казанском ветеринарном институте (1929-1935), в Казанском химико-технологическом институте им. С.М. Кирова организовал и заведовал кафедрой синтетического каучука (1932-1938), в Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина – зав. кафедрой орг. химии (до 1967), декан химфака (1940-1950), в Научно-исследовательском химическом институте им. А.М. Бутлерова – директор (1960-1989). Организатор и директор Казанского Института органической химии АН СССР, а в дальнейшем – Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР (1958-1971). В 1971-1989 гг. – зав. лаб. структуры и реакционной способности орг. соединений ИОФХ. За эти годы Институт сформировался как многофункциональное учреждение, в котором были созданы условия как для глубоких экспериментальных и теоретических исследований с использованием передового парка научных приборов и оборудования, так и прикладных разработок, отражающих нужды государства и региона.

20-й век, наверное, один из самых трагических периодов в российской истории. И жизненный путь Б.А. Арбузова как раз охватывает почти все ее критические исторические периоды и моменты. Он родился во времена Николая II «кровавого», детство и юность пришлось на времена Ленина-раннего Сталина, затем он занимался наукой и почувствовал всю боль периода сталинских репрессий, военного периода. Послесталинские годы и хрущевская оттепель, Брежневская «золотая пятилетка», во время которой как раз строился и оснащался наш Институт, затем застой, перестройка Горбачева и сентябрьский путч 1991 года, Ельцин. Наверное, событий в жизни Б.А. хватило бы на несколько жизней.

Б.А.Арбузов, по основному образованию лесовод, вырастил замечательное генеалогическое дерево физико-химических методов в нашем Институте и других химических организациях Казани. Преданность науке не зависит от политического строя, финансирования. Есть и были удивительные люди, которые создавали не благодаря, а вопреки. Трудно представить, что было бы создано, если бы им предоставили нормальные условия. И, конечно, мы никогда не узнаем, какие замечательные открытия могли бы сделать ученые, лишённые возможности свободно выбирать тему своих исследований и публиковать результаты своей работы без купюр. Это позволило прожить БАА до 88 лет в ладу с собой, своей совестью и окружающими, с честью выполнить свой долг перед наукой. Он задал нам камертон. Камертон прямостояния, самостояния, строительства судьбы. И этот камертон будет звучать еще долго.

# ИЗОНИТРИЛЫ КАК СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫЕ ХАМЕЛЕОНЫ В РЕАКЦИЯХ С РАДИКАЛАМИ: ДОНОРНО-АЦЕПТОРНАЯ ДИХОТОМИЯ

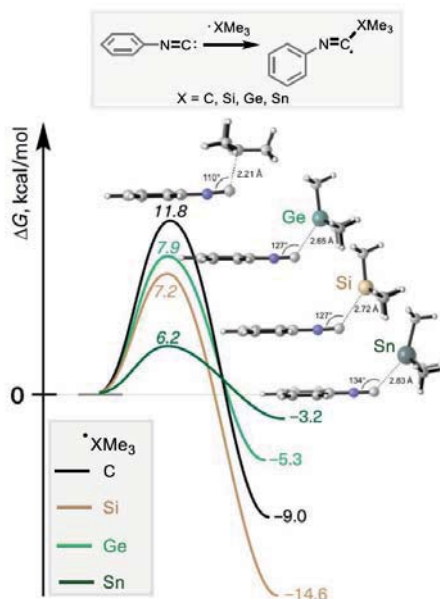
Вацадзе С.З.<sup>1</sup>, Логинова Ю.Д.<sup>1</sup>, dos Passos Gomes G.<sup>2</sup>, Alabugin I.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3

<sup>2</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University, Tallahassee, USA  
32309, Tallahassee, USA  
szv@org.chem.msu.ru

Недавно нами было показано, что ряд функциональных групп в зависимости от расположения в пространстве относительно других групп той же молекуле или других молекул могут проявлять как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства; такие группы можно назвать «стереоэлектронными хамелеонами» [1]. Изонитрильная группа на протяжении более, чем 90 лет, привлекает внимание исследователей благодаря способности участвовать в реакциях с электрофилами, нуклеофилами и радикалами, причем, во всех случаях присоединение реагента X-Y происходит по атому углерода [2].

Нами изучены особенности присоединения радикалов различной природы к изонитрилам [3]. Показано, например, что оловоцентрированный радикал ведет себя необычно по сравнению с аналогами (Рис). В докладе будут обсуждены эти и другие уникальные особенности реакций присоединения радикалов к изонитрилам.



## Список литературы

1. Vatsadze S.Z., Loginova Y.D., Gomes G., Alabugin, I.V. *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 3225.
2. Nenajdenko V.G. (Ed.) *Isocyanide Chemistry*; Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2012**.
3. [https://chemrxiv.org/articles/Isonitriles\\_as\\_Stereoelectronic\\_Chameleons\\_The\\_Donor-Acceptor\\_Dichotomy\\_in\\_Radical\\_Additions/6983696](https://chemrxiv.org/articles/Isonitriles_as_Stereoelectronic_Chameleons_The_Donor-Acceptor_Dichotomy_in_Radical_Additions/6983696)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 16-13-00114.



## РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ В КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОМ АНИОНЕ

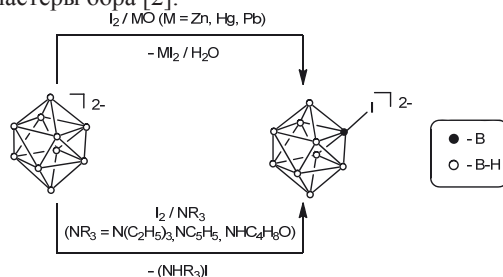
**Жижин К.Ю., Жданов А.П., Кузнецов Н.Т.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Москва, Россия*

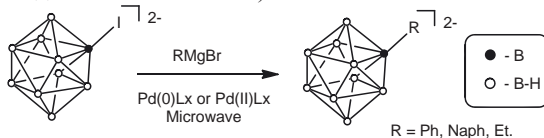
*119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.31., zhizhin@igic.ras.ru*

Одной из важнейших областей применения борводородных анионов является создание новых борсодержащих веществ и материалов. Успех этого направления связан с разработкой способов функционализации кластеров бора. Одним из успешных примеров подобных реакций является синтез производных аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с экзо-полиэдрическими связями В-С с использованием процессов палладий-катализируемого кросс-сочетания.

Неотъемлемым этапом этого исследования являлась разработка высокоселективных методов галогенирования кластеров бора [1]. Для повышения селективности процесса были определены оптимальные параметры кислотности среды и показано, что при необратимом связывании галогенид-ионов, удается с хорошими выходами синтезировать моногалогенированные кластеры бора [2]:



Существенным отличием галоген-клозо-декаборатов от аналогичных органических субстратов (арил и винил-галогенидов) является наличие на борном кластере существенного отрицательного заряда и инертности связи бор-галоген [3]. В связи с этим реакции кросс-сочетания протекают достаточно долго (36–48 ч) даже при кипячении реакционной массы в 1,4-диоксане. При использовании в качестве катализатора  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ,  $Pd(PPh_3)_4$  и смеси  $Pd(dba)_2$  и  $Ph_3P$  удается получить целевые продукты состава  $[2-B_{10}H_9Ar]^{2-}$  или  $[2-B_{10}H_9Alk]^{2-}$  ( $Ar = Ph$ , 1-Naph, 9-антраценил;  $Alk = Me$ , Et, Bu) с хорошими выходами. В условиях реакции Кумада удаётся получить арил- и алкил-замещённые клозо-декабораты с хорошими выходами, однако время процесса оказывается существенным – порядка 20–24 часов (для  $[2-B_{10}H_9I]^{2-}$ , для бром-производных более 40 часов).



Таким образом, нами были предложены оптимальные условия синтеза и состав реакционной системы для получения арил(алкил)-клозо-декаборатов с высокими выходами.

### Список литературы

1. Preetz W., Srebny H.-G., Marsmann H.C. *Z. Naturforsch.*, **1984**, *39*, 49–62.
2. Zhdanov A.P., Zhdanova K.A., Bykov A.Yu. et al. *Polyhedron*, **2018**, *139*, 125–130.
3. Peymann T., Knobler C.B., Hawthorne M.F. *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1544–1548.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №16-33-60182 мол\_a\_дк, 16-03-01039 а).



# РЕАКЦИИ $[4\pi+2\pi]$ -, $[2\pi+2\pi+2\pi]$ -, $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -, $[2\pi+2\pi]$ -ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ И АЛЬДЕР-ЕНОВОГО СИНТЕЗА ПРИ ОБЫЧНОМ И ВЫСОКОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ

**Киселев В.Д.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет  
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18  
vkiselev.ksu@gmail.com*

Рассмотрены данные о влиянии высокого давления, температуры, катализаторов и среды на скорость реакций  $[4\pi+2\pi]$ -,  $[2\pi+2\pi+2\pi]$ -,  $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -,  $[2\pi+2\pi]$ - циклоприсоединения [1] и Альдер-енового синтеза [2] в широком диапазоне растворителей. По данным барической кинетики определены и сопоставлены объемы активаций и реакций. Рассмотрены возможные причины влияния растворителя на эти параметры [3]. Предложены новые методы определения объемов активации [4] и прогнозирования эффекта ускорения в области высоких гидростатических давлений [5].

Показано, что наиболее трудные процессы могут быть реализованы в присутствии наиболее активных реагентов, приводящих к повышенной устойчивости продуктов – квадрициклана и/или 4-фенил-1,2,4-триазаолиндиона.

## ***Список литературы***

1. а). Kiselev V.D., Miller J.G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4036; б). Kiselev V.D. et al. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 1153; в). Kiselev V.D. et al. *J. Sol. Chem.*, **2012**, 41, 525; г). Kiselev V.D. et al. *J. Phys. Org. Chem.*, **2013**, 26, 47; д). Kiselev V.D. et al. *J. Phys. Org. Chem.*, **2018**, doi: 10.1002/poc.3737; е). Kiselev V.D. et al. *Russ. J. Org. Chem.*, **2017**, 53, 1864.
2. Kiselev V.D. et al. *Int. J. Chem. Kin.*, **2015**, 47, 289.
3. а). Kiselev V.D. et al. *J. Phys. Org. Chem.*, **2001**, 14, 636; б). Kiselev V.D. et al. *J. Phys. Org. Chem.*, **2009**, 22, 466; в). Kiselev V.D. et al. *Int. J. Chem. Kin.*, **2010**, 42, 117.
4. а). Kiselev V.D. et al. *Int. J. Chem. Kin.*, **2013**, 45, 613; б). Kiselev V.D. et al. *Int. J. Chem. Kin.*, **2015**, 47, 389.
5. Kiselev V.D. et al. *Russian Chem. Bull. Int. Ed.*, **2017**, 66, 564.

## ПОЛИПНИКТИНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ

**Конченко С.Н.**

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Акад. Лавренкова, д. 3.  
konch@niic.nsc.ru

Полипниктиды лантаноидов (Ln) хорошо известны в химии твердого тела и материаловедении как уникальные люминесцентные, магнитные, термоэлектрические и электрофизические материалы. Однако молекулярные полипниктиды Ln до недавнего времени не были известны. Их последовательное изучение было начато с 2009 г., когда был описан первый полифосфидный комплекс Ln –  $[(Cp^*_2Sm)_4P_8]$  [1]. В 2016 г. нами были получены первые гетеро-*d/f*-металлические полиарсениды [2, 3]. Для синтеза полипниктидов Ln нами разработан «восстановительный подход», заключающийся в восстановлении подходящих субстратов-источников пниктогена комплексами Ln(II). Недавно он же был применен для синтеза новых гетеро- и гомометаллических полиарсенидов  $[(Cp^*Co)_2As_4Sm(\eta^5-C_5Me_4R)_2]$  (R = Me, <sup>n</sup>Pr) [4] и  $[\{(DippForm)_2Sm\}_2(\mu, \eta^4:\eta^4-As_4)]$  [5]. Синтез последнего был осуществлен реакцией комплекса Sm(II) с желтым мышьяком As<sub>4</sub>. Проблема синтеза полистибидных комплексов Ln состоит в том, что в отличие от фосфора и мышьяка сурьма не имеет реакционноспособных молекулярных форм. Для синтеза полиантистибидного комплекса были разработаны два варианта активации сурьмы, представленные на рисунке 1: А и В. Использование амальгамированного или наноразмерного порошка сурьмы в реакциях с  $[Cp^*_2Sm]$  позволило успешно реализовать синтез  $[(Cp^*_2Sm)_4Sb_8]$  [6].

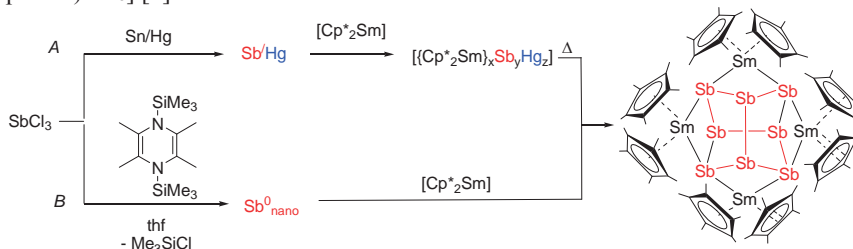


Рис. 1. Два способа активации сурьмы и её реакция с  $[Cp^*_2Sm]$

### Список литературы

1. Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A., Gamer M.T., Köppe R., Schnöckel H., Roesky P.W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5740-5741.
2. Arleth N., Gamer M.T., Köppe R., Konchenko S.N., Fleischmann M., Scheer M., Roesky P.W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 1557-1560.
3. Schoo C., Bestgen S., Schmidt M., Konchenko S.N., Scheer M., Roesky P.W. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 13217-13220.
4. Schoo C., Köppe R., Piesch M., Gamer M.T., Konchenko S.N., Scheer M., Roesky P.W. *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 7890-7895.
5. Schoo C., Bestgen S., Köppe R., Konchenko S.N., Roesky P.W. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 4770-4773.
6. Schoo C., Bestgen S., Egeberg A., Klementyeva S., Feldmann C., Konchenko S.N., Roesky P.W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 5912-5916.

Работа выполнена при поддержке DFG, DAAD и РФФ № 14-23-00013.

# СТЕРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ФАКТОРЫ В КОНФОРМАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ

Лысенко К.А.

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия,  
kostya@ineos.ac.ru*

Супрамолекулярная химия как область науки возникла как обобщение традиционной химии. При этом естественным образом некоторые понятия были адаптированы с одинаковым или близким по значению смыслом. Одним из успешных примеров такого заимствования является концепция супрамолекулярного синтона — структурной части супрамолекулы, образуемой предсказуемой синтетической операцией с формированием межмолекулярных нековалентных связей. В особенности широкое распространение эта концепция получила в кристаллохимии и инженерии кристаллов, где под супрамолекулярными синтонами подразумеваются ассоциаты, повторяющиеся в кристаллах соединений со сходными функциональными группами. Обычно при описании синтона указывается только его размерность (димер, цепь, слой или каркас), а также тип и количество межмолекулярных связей в нём, но не рассматриваются геометрические характеристики. Данная работа посвящена обобщению понятий традиционной химии: конформации, таутомерной формы и стереоэлектронных эффектов при рассмотрении супрамолекулярных синтонов различной размерности в кристаллах. Также будут рассмотрены вопросы роли внутри- и межмолекулярных слабых взаимодействий, таких как Н...Н на конформации молекул и супрамолекулярных ассоциатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 14-13-00884.

# ФОСФОРАНЫ: СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ И ПРИМЕНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Миронов В.Ф., Димухаметов М.Н., Хасиятуллина Н.Р., Немтарев А.В.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова.  
ФИЦ Казанский научный центр РАН, mironov@iopc.ru*

Фосфораны – производные пятивалентного пентакоординированного атома фосфора, развитию химии которых уделяется значительное внимание в последнее время, благодаря тому, что они являются ключевыми интермедиатами в реакциях фосфорилирования и дефосфорилирования, протекающих в живой клетке, и играющих огромную роль в ее энергетике, записи информации в виде ДНК и РНК и других процессах [1]. Фосфораны также выступают в качестве ключевых интермедиатов многих важных для органической химии реакций (например, таких как реакции Виттига, Аппеля, Мицунобу, Эванса, Мориты-Бейлиса-Гиллмана, оксафосфорановой конденсации, различных перегруппировок и др.). В силу особенностей строения фосфораны могут находиться в равновесии с фосфониевыми солями, что используется в современном органическом синтезе (реакции Арбузова, Кухтина-Рамирца, дезоксигенирование карбонильных соединений и др.). Для установления механизма перечисленных реакций необходима информация не только о термодинамике и кинетике процессов, в которых фосфораны играют роль интермедиатов или переходных состояний, но и данные об их структуре, внутримолекулярной динамике обмена лигандами. Традиционно в синтезе фосфоранов используют реакции меж- или внутримолекулярного окислительного присоединения к производным P(III) различных органических реагентов. В докладе проанализированы современные направления исследования химии пента- и гексакоординированного фосфора, такие как эффект стабилизации пентакоординированного фосфора электроноакцепторными и циклическими заместителями, получение фосфоранов с антиапикофильным расположением заместителей в тригональной бипирамиде с помощью кинетически контролируемых реакций, использование фосфоранов в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе, а также особенности реакционной способности фосфоранов в реакциях гидролиза, в реакциях с арил- и алкилацетиленами [2]. Среди новых методов синтеза фосфоранов, содержащих несколько хиральных центров рассмотрены каскадные процессы, инициируемые активированными непредельными, в том числе карбонильными, соединениями, в которых каскадный характер процесса обусловлен как строением фосфорсодержащего субстрата, так и строением активированного непредельного реагента. Среди таких процессов в докладе отмечены получение производных 5-карбафосфатранов, содержащих четырехчленный цикл; метод синтеза каркасных фосфоранов, основанный на реакциях функционально замещенных производных P(III) с соединениями, имеющими активированные кратные связи; новая перегруппировка бис(2-бензилиденаминофенил) фенилфосфонита в спирофосфораны; PCO/POC-перегруппировка в ряду каркасных фосфоранов [3-5]; новая перегруппировка каркасных фосфоранов в спирофосфораны; процессы каскадного взаимодействия виниловых эфиров кислот P(III) к карбонильным соединениям.

## **Список литературы**

1. *Chemical Biology of Nucleic Acids: Fundamentals and Clinical Applications*. Ed. Erdmann V.A., Markiewicz W.T., Barciszewski J.. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. **2014**, 599 p.
2. Mironov V.F., Nemtarev A.V. *Review J. Chem.* **2011**, 1, 29-57.
3. Миронов В.Ф., Димухаметов М.Н. и др. *Изв. АН. Сер. хим.* **2015**, 2517-2521.
4. Mironov V.F., Dimukhametov M.N., Efimov S.V. et al. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 5837-5850.
5. Khasiyatullina N.R., Mironov V.F. et al. *RSC Advances*. **2016**, 6, 85745-85755.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-03-00451).

## СИЛИКОНЫ - ОТ ПОРЯДКА К ХАОСУ И ОБРАТНО

Музафаров А.М.<sup>1</sup>, Темников М.Н.<sup>1</sup>, Быстрова А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук; 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Вавилова, 28.  
aziz@ineos.ac.ru*

Силиконы являются одной из важнейших групп материалов, с применением которых напрямую связан технический прогресс в таких высокотехнологичных областях как авиация, ракетостроение, транспортное машиностроение, строительство и медицина. При сравнительно небольших объемах (мировое производство – несколько млн тонн) силиконы можно встретить практически везде. В качестве источника сырья для силиконов используются различные формы кремнезема, начиная с кварцевого песка и заканчивая панцирями морских обитателей.

Современные технологии производства силиконов подразумевают восстановления кремнезема для получения кремния и использование его в так называемом прямом синтезе с получением органохлорсиланов, которые в свою очередь превращаются в силоксаны или, в более общем виде, в силиконы. Этот процесс в целом можно назвать хлорным переделом. Хлор, как мы видим, играет вспомогательную, промежуточную роль в этом процессе и, по большому счету, только повышает экологические риски такого производственного цикла. Основными продуктами современного производства силиконов являются полидиметилсилоксаны и сополимерные метилфенилсилоксановые смолы, строение которых отличается высокой степенью неупорядоченности в отличие от их высокоупорядоченных предшественников.

Современные тенденции в области химии силиконов связаны с отказом от хлорного цикла и переходом к регулированию свойств за счет управления структурой силоксановых полимеров [1].

В докладе будут представлены примеры бесхлорных процессов синтеза мономеров – алкоксисиланов и новых возможностей, которые они открывают для построения высокоупорядоченных силоксановых структур [2, 3].

### **Список литературы**

1. Muzafarov A.M., Bystrova A.V., Vasilenko N.G., Ignat'eva G.M. *Russ. Chem. Rev.*, **2013**, 82, 635-647.
2. Temnikov M.N., Zhiltsov A.S., Kotov V.M., Krylova I.V., Egorov M.P., Muzafarov A.M. *Silicon*, **2015**, 7, 69–78
3. Temnikov M.N., Anisimov A.A., Zhemchugov P.V., Kholodkov D.N., Goloveshkin A.S., Naumkin A.V., Chistovalov S.M., Katsoulis D., Muzafarov A.M. *Green Chem.*, **2018**, 20, 1962-1969

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-23-00231) и Минобрнауки (грант № 14.W03.31.0018).

# РОЛЬ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ФОРМИРОВАНИИ УНИКАЛЬНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НОВОГО КЛАССА ЛЮМИНОФОРОВ - КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Разумов В.Ф.

*Институт проблем химической физики,  
Черноголовка, пр. академика Семёнова, 1;  
razumov@icp.ac.ru*

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют новый класс люминофоров, в основе которых лежит квантово-размерный эффект, открытый в 1981-1983 гг. в работах Екимова А.Л, Онущенко А.А., Эфроса Ал.Л. и Брюса Л. [1-3]. Однако настоящий бум в исследовании ККТ начался после того как в 1993 году Мурей, Норрис и Бавенди [4] предложили простой в исполнении и чрезвычайно эффективный химический метод синтеза ККТ, с использованием фосфоорганических соединений - триоктилфосфиноксида (ТОРО) и триоктилфосфина (ТОР), который получил название высокотемпературного коллоидного синтеза (ВТКС). Суть ВТКС состоит в том, что высококипящий ТОРО одновременно является растворителем, катионным комплексообразователем и антикоагулянт, образующим лигандную оболочку ККТ, при этом структурно изоморфная ТОРО молекула ТОР выступает в роли комплексообразователя неметалла и также участвует в создании лигандной оболочки ККТ. Благодаря этому методу не только открылись новые возможности для исследования ККТ, но и стали более понятны реальные перспективы для их практического использования. Достаточно ограниченный набор ККТ на основе полупроводников типа  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$  или  $A^{IV}B^{VI}$  легко перекрывают спектральный диапазон от 350 до 3500 нм путем варьирования их размера. Дальнейшее развитие ВТКС направлено на поиск новых высокотемпературных растворителей, эффективно стабилизирующих поверхность ККТ, и на разработку методов пост-синтетической модификации ККТ, что позволяет достигать высоких значений квантовых выходов люминесценции [5,6]. В отличие от органических молекулярных люминофоров ККТ потенциально обладают значительно большей термической устойчивостью и фото-стабильностью. ККТ также имеют целый ряд функциональных преимуществ благодаря уникальной возможности варьирования их спектральных характеристик и поэтому уже сейчас находят применение в светоизлучающих диодах, дисплеях, солнечных батареях, оптических усилителях, лазерах, в хемо- и биосенсорах, в биомедицинской диагностике. Более отдаленная перспектива использования ККТ связана с молекулярной электроникой и квантовым компьютерингом.

В докладе подробно рассматриваются фундаментальные основы люминесцентных свойств ККТ, методы их синтеза, обсуждаются проблемы и перспективы их применения.

## *Список литературы*

1. Екимов А.И, Онущенко А.А. *Письма в ЖЭТФ*, **1981**, *34*, 363.
2. Эфрос Ал.Л, Эфрос А.Л. *ФТП*, **1982**, *16*, 1209.
3. Brus L.E. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566.
4. Murray C.B, Norris D.J, Bawendi M.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
5. Бричкин С.Б, Разумов В.Ф. *Успехи химии*. **2016**, *85*, 10.
6. Разумов В.Ф. *Успехи физических наук*, **2016**, *186*, 1368.

Автор выражает благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (Грант No. 14-13-01426).

## PLURAL REACTIVITY OF METAL COMPLEXES OF REDOX-ACTIVE LIGANDS

**Fedushkin I.L.**

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 603137  
Nizhny Novgorod, Tropinina 49, Russia*

Redox-active ligands can substantially expand the reactivity of metal complexes, which can enable applications in catalysis. However, up to now, redox-active ligands were designed to construct complexes mainly just with transition metals, such as Ni, Co, and Fe, whose complexes with redox-active ligands may be alternatives for classical Pd, Pt, Rh, and Ru spectator ligand-based catalysts. Main-group metal complexes of redox-active ligands have also shown specific reactivity, but they have not yet been recognized as promising catalysts for organic synthesis. In the lecture a reactivity of group 2 and 13 metal complexes with redox-active 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene (dpp-bian) will be discussed.

This work has been supported by the Russian Science Foundation (grant No. 14-13-01063).

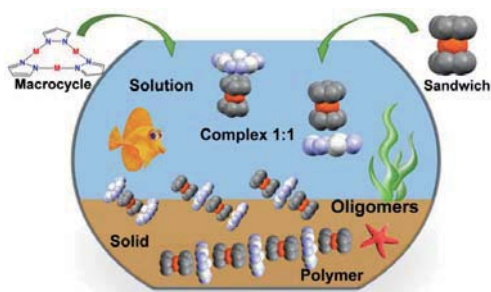
# MACROCYCLIC COPPER(I) AND SILVER(I) PYRAZOLATES: PRINCIPLES OF SUPRAMOLECULAR ASSEMBLIES WITH LEWIS BASES

**Shubina E.S., Titov A.A., Filippov O.A.**

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Russia,  
119991, Moscow, Vavilova St. 28  
shu@ineos.ac.ru*

Complexes of coinage metal ions with fluorinated N-based ligands, in particular pyrazolates, and their chemistry has recently attracted strong attention because of their interesting luminescence properties,  $\pi$ -acid/ $\pi$ -base chemistry and ability to form supramolecular aggregates through metallophilic  $d^{10}$ - $d^{10}$  closed-shell interactions. The trinuclear metal pyrazolates are studied most often due to their planar structure that determines their photophysical properties, which, in turn, depend on temperature and solvent.

Here we discuss the host-guest complexes of the macrocyclic copper(I) and silver(I) pyrazolates and wide range of organometallic compounds possessing halide, carbonyl, phosphine and  $\pi$ -electronic fragments [1-5]. The study in solution allows determining the site of interaction, the complexes compositions, their thermodynamic parameters and predicting the solid state supramolecular architecture.



The competition between different basic sites of guest has been studied. Selective formation of complexes of trinuclear macrocycles with carbonyl and  $\pi$ -ligands will be demonstrated. The influence of complexes formation and their crystal packing on photo-physical properties of the host macrocycles will be discussed. The perspective of using these complexes for creating new light-emitting materials will be discussed.

## References

4. Titov A.A., Filippov O.A., Epstein L.M., Belkova N.V., Shubina E.S. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 470, 22.
5. Titov A.A., Filippov O.A., Guseva E.A., Babakhina G.M., Godovikov I., Belkova N.V., Epstein L.M., Shubina E.S. *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120, 7030.
6. Titov A.; Smol'yakov A., Filippov O., Godovikov V., Muratov D., Dolgushin F., Epstein L., Shubina E. *Crystal Growth and Design*, **2017**, 17, 6770.
7. Filippov O., Titov A., Guseva E., Loginov D., Smol'yakov, A., Dolgushin, F., Belkova, N., Epstein, L., Shubina E. *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 13176.
8. Titov A.A., Smol'yakov A.F., Baranova K.F., Filippov O.A., Shubina E.S. *Mendeleev Commun.*, **2018**, 7, 387.

This work was partially supported by RSF (project № 17-73-10369)



# ELECTROCHEMICAL METHODS IN MODERN CHEMISTRY OF ORGANOELEMENT COMPOUNDS

**Yakhvarov D.G.**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Federal Research Center "Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences", Kazan, Russia*

<sup>2</sup> *Kazan Federal University, Kazan, Russia*  
yakhvar@iopc.ru

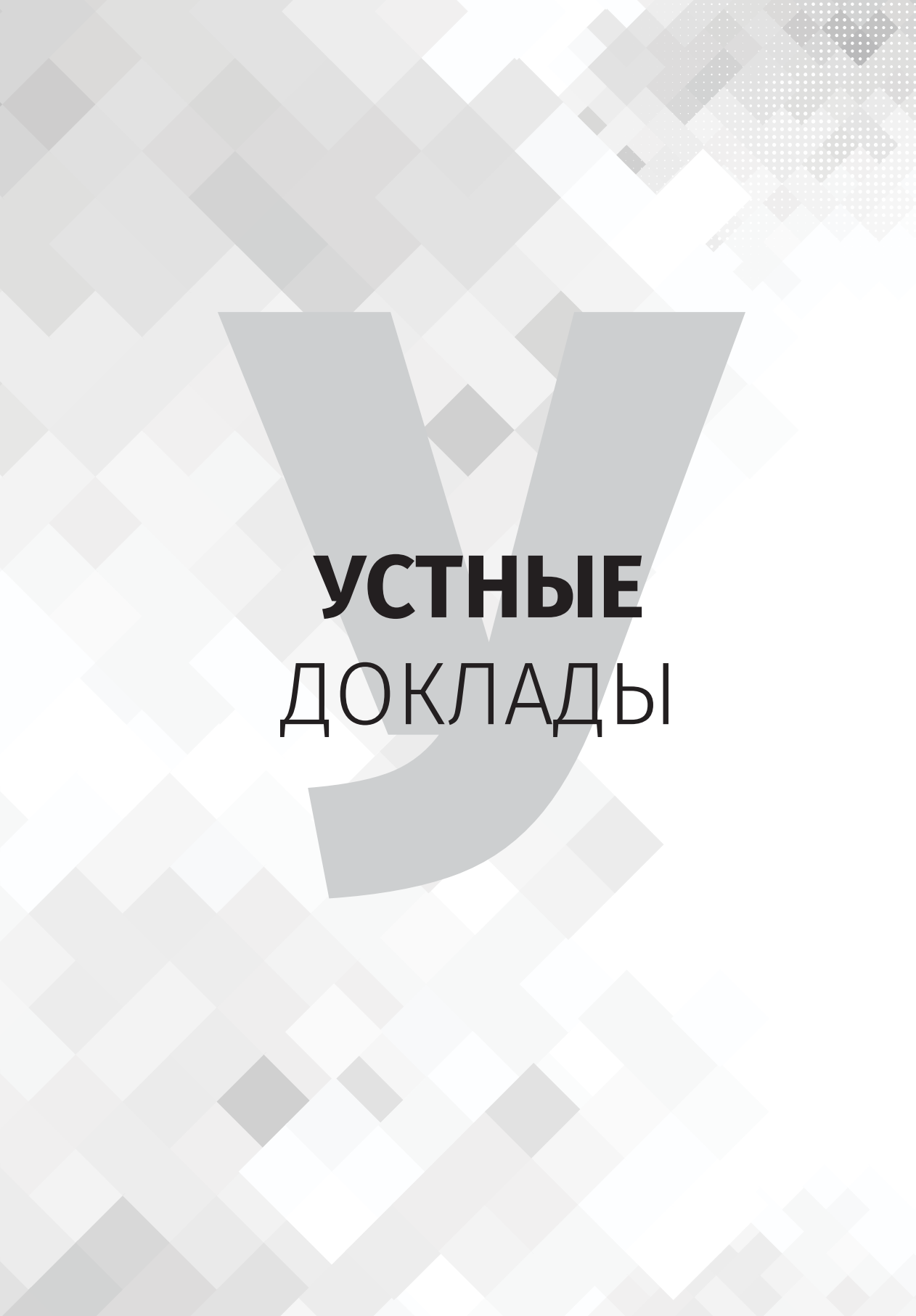
The creation and design of new molecules and materials bearing unique electrochemical, magnetic and catalytic properties are one of key research priorities of modern synthetic chemistry. The combination of synthetic electrochemical techniques and coordination chemistry can be considered as a new powerful tool in preparation of new types of mono- and polynuclear complexes, metal-organic frameworks (MOFs) and nanosized material bearing practically useful electrochemical, magnetic and catalytic properties. The mild conditions, single-stage process, cyclic regeneration of the electrochemical catalyst, and convenient and relatively inexpensive form of the energy used are main advantages of the electrochemical methods.

Herein, we present our results obtained by using of the electrochemical techniques in application towards preparation and investigation of the properties of various types of organometallic [1,2] and organophosphorus species [3], including magnetically active dinuclear nickel [4] and cobalt [5] complexes and high reactive phosphine oxide  $H_3PO$  which is very promising intermediate for synthetic phosphorus chemistry [6]. Recent examples of the electrochemical methods are represented by preparation and *in situ* observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt, nickel and iron nanoparticles [7].

## ***References***

1. Yakhvarov D.G., Khusnuriyalova A.F., Sinyashin O.G. *Organometallics*, **2014**, *33*, 4574-4589.
2. Sakhapov I.F., Gafurov Z.N., Babaev V.M., Rizvanov I.Kh., Dobrynin A.B., Krivolapov, D.B. Khayarov Kh.R., Sinyashin O.G. Yakhvarov D.G. *Mendeleev Commun.*, **2016**, *26*, 131-133.
3. Yakhvarov D.G., Gorbachuk E.V., Sinyashin O.G. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 4709–4726.
4. Yakhvarov D., Trofimova E., Sinyashin O., Kataeva O., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Petr A., Krupskaya Yu., Kataev V., Klingeler R., Büchner B. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 4553-4558.
5. Yakhvarov D.G., Trofimova E.A., Dobrynin A.B., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Sinyashin O.G. *Mendeleev Commun.*, **2015**, *25*, 27-28.
6. Yakhvarov D., Caporali M., Gonsalvi L., Latypov Sh., Mirabello V., Rizvanov I., Sinyashin O., Stoppioni P., Peruzzini M., Schipper W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 5370-5373.
7. Khusnuriyalova A.F., Petr A., Gubaidullin A.T., Sukhov A.V., Morozov V.I., Büchner B., Kataev V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Electrochim. Acta*. **2018**, *260*, 324-329.

Financial support from the Russian Science Foundation (project 18-13-00442) is gratefully acknowledged.



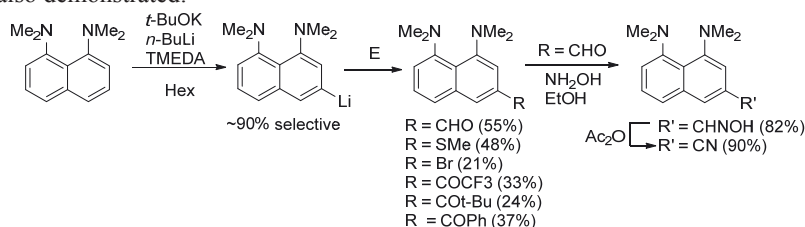
**УСТНЫЕ  
ДОКЛАДЫ**

# NAPHTHALENE PROTON SPONGES AS CH-ACIDS: CH-BOND ACTIVATION VIA ORGANOMETALLIC REAGENTS AND FURTHER SYNTHETIC APPLICATION

**Antonov A.S., Bardakov V.G., Kachalkina S.G.**

*Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation  
344090, Russian Federation, Rostov-on-Don, Zorge 7  
asantonov@sfsedu.ru*

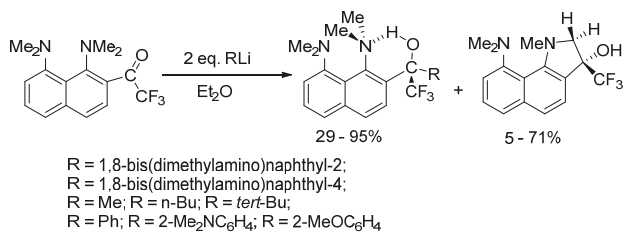
While naphthalene proton sponges are widely known as organic superbases, they also demonstrate noticeable CH-acidity both from aromatic protons and NMe<sub>2</sub> groups, which is of particular interest from a theoretical point of view and for practical applications. We have investigated lithiation of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene (DMAN) with Schlosser's superbase (*n*-BuLi-*t*-BuOK) in the presence of TMEDA in hexane. A variety of 3-substituted and 3,6-disubstituted derivatives of DMAN has been prepared in a good to reasonable yield after quenching the reaction mass with different electrophiles (Scheme 1). A possibility of further functionalization of thus introduced meta-substituents to synthesize more complex 3-substituted derivatives of DMAN was also demonstrated.



**Scheme 1.**

It has been proven that the preferable in/in conformation of NMe<sub>2</sub> groups provides the unique DMAN behavior towards metallation. First, it prevents the realization of the DOM-effect upon treatment with the *n*-BuLi-TMEDA mixture. Secondly, it sterically hinders the C2(7)-H bond from deprotonation by the bulky LICKOR. This hampering of *ortho*-lithiation allowed us to develop an effective technique for the *meta*-derivatization of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene, based on the selective metallation of DMAN in position 3(6) with a LICKOR-TMEDA reagent.

On other hand, it was found that CH-bond ionization of the NMe<sub>2</sub> group in 2-trifluoroacetyl- and 2-ethoxycarbonyl-DMANs via treatment with 2-lithium-DMAN leads to the formation of benzo[*g*]indole derivatives (Scheme 2). This novel approach was examined with different alkyl- and aryllithium compounds as well as with LDA.



**Scheme 2.**

It was found that aryllithium reagents bearing a NMe<sub>2</sub> group in *ortho*-position to carbanionic center provides the best yield of indole. It was shown that 2-lithium-1,8-bis(dimethylamino)naphthalene possesses extremely strong basicity (close to alkyllithium reagents) combined with remarkably low nucleophilicity.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 16-33-60030).

## ДИЗАЙН СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БЕТАИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКСАРЕНА И КАТИНОВ СЕРЕБРА (I) И МЕДИ (II)

**Баярашов Е.Е., Падня П.Л., Стойков И.И.**

*Казанский федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.  
egor.bayarashov@gmail.com*

Интерес исследователей к развитию химии бетаинов обусловлен широким разнообразием их полезных свойств. Бетаиновые производные применяются в различных областях науки и промышленности: создание моющих, косметических и лекарственных средств, лаков, красок, получение текстильных и химических волокон, добыча нефти, синтез различных инсектицидов. Введение бетаиновых фрагментов в структуру макроциклов открывает новые возможности их применения вследствие повышения растворимости в воде.

Целью работы является синтез, изучение структуры и агрегационных свойств *n-трет-бутилтиакаликс[4]аренов*, содержащих аммониевые, амидные и бетаиновые фрагменты по нижнему ободу макроцикла, в конфигурациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*.

Методом динамического светорассеяния была исследована агрегационная способность в воде полученных бетаиновых производных *n-трет-бутилтиакаликс[4]арена* в конфигурации *конус* и *1,3-альтернат*, соответственно. Полученные системы были изучены с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Были оценены форма образующихся агрегатов и их размеры. Было подтверждено, что полученные соединения образуют частицы нанометрового размера с формой, близкой к сферической.

Также было изучено взаимодействие полученных макроциклов с нитратами серебра (I) и меди (II).

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

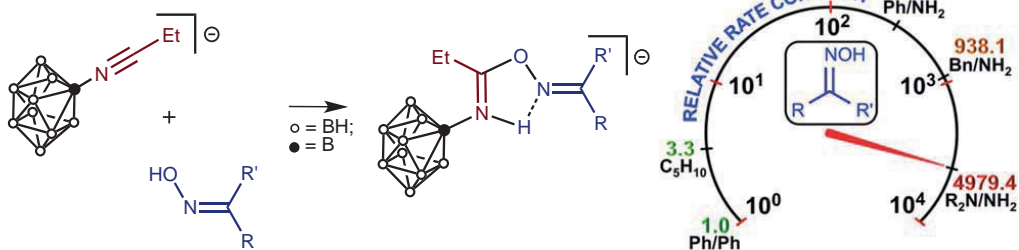
## РЯД НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ ОКСИМОВ НА ОСНОВЕ ИХ РЕАКЦИИ С 2-НИТРИЛИЕВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО КЛАСТЕРА

**Болотин Д.С.**

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета  
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, д. 26.  
dmitriy.s.bolotin@gmail.com*

Оксимы находят широкое и разностороннее применение как в лабораторной, так и в промышленной практике, являясь прекурсорами капролактама, а также компонентами таких лекарств как пралидоксим, обидоксим и мильбемицин. В дополнение к коммерческим препаратам, оксимы проявляют широкий спектр фармакологической активности. В органической и металлоорганической химии оксимы являются значимыми прекурсорами для получения широкого спектра соединений. Большинство реакций оксимов протекают через их первоначальную *O*-функционализацию, и в этих процессах оксимы выступают в качестве НО-нуклеофилов [1].

Несмотря на то, что оксимы известны более 150 лет и их нуклеофильные свойства широко эксплуатируются в широком круге реакций, до наших исследований в литературе отсутствовал количественный ряд нуклеофильности оксимов. Вследствие высокой востребованности реакций *O*-функционализации оксимов мы впервые установили количественный ряд реакционной способности оксимов на основе их реакции с 2-нитрилиевыми производными клозо-декаборатного кластера. В рамках наших исследований удалось также вычислить энтальпии и энтропии активации реакций, что позволило на их основе квантово-химическими методами определить наиболее вероятный механизм реакций такого типа [2].



Результаты работы об относительной реакционной способности оксимных субстратов и механизме реакций их *O*-функционализации, обсуждаемые в докладе, позволят в будущем прогнозировать реакционную способность оксимов в широком диапазоне строения и иных реакциях их *O*-функционализации, таких как алкилирование, аллилирование и ацилирование.

### Список литературы

1. Bolotin D.S., Bokach N.A., Demakova M.Ya., Kukushkin V.Yu., *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 13039–13122.
2. Bolotin D.S., Burianova V.K., Novikov A.S., Demakova M.Ya., Pretorius C., Mokolokolo P.P., Roodt A., Bokach N.A., Suslonov V.V., Zhdanov A.P., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T., Kukushkin V.Yu. *Organometallics*, **2016**, *35*, 3612–3623.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-03-00573. Синтез нитрилиевых клозо-декаборатных кластеров проведён силами научной группы член-корр. РАН К.Ю. Жижина (ИОНХ РАН). Кинетические исследования проведены в научной группе проф. А. Рудта в Университете Свободного Штата (ЮАР).

# BISPHOSPHORYLATED AMINOACETALS IN THE SYNTHESIS OF AZAHETEROCYCLES WITH BISPHOSPHONATE MOIETY

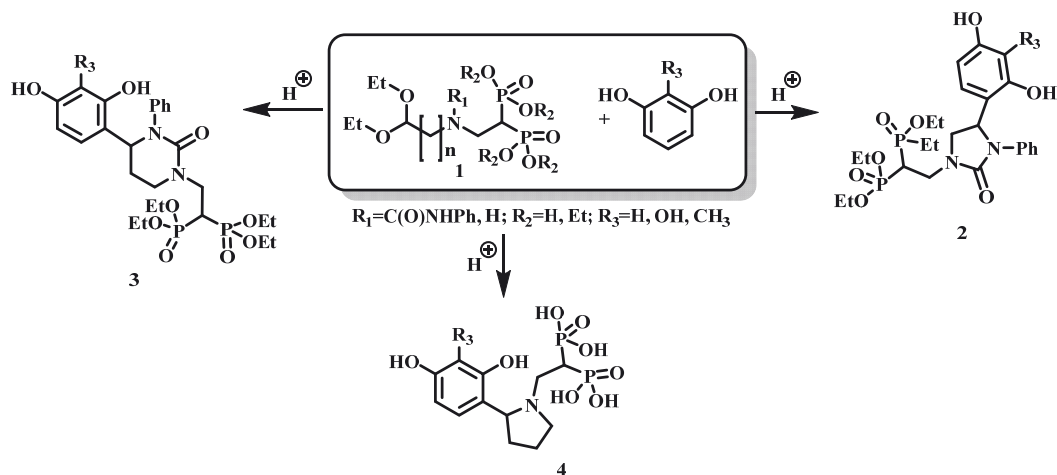
**Vagapova L.I.<sup>1</sup>, Eltaev A.S.<sup>2</sup>, Strelnik A.G.<sup>1</sup>, Dobrynin A.B.<sup>1</sup>, Burilov A.R.<sup>1</sup>, Pudovik M.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation, Arbuzova, 8

<sup>2</sup>Kazan National Research Technological University, 420015, Kazan, Russian Federation  
Karl Marx street, 68  
vagapovan@mail.ru

Bisphosphonates occupy a special niche in pharmacology and the design of functional materials. Due to their ability to inhibit bone resorption, they are widely used as drugs for the treatment of bone diseases such as osteoporosis, Paget's disease, osteomyelitis [1]. Particularly the development of methods for the synthesis of bisphosphonates having heterocyclic fragments in the structure is promising.

In order to synthesize new bisphosphonates functionalized with azaheterocyclic fragments, we have developed methods for the synthesis of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -aminoacetals,  $\alpha$ - $\beta$ -ureidoacetals containing bisphosphonate groups (1) and studied their reactions with polyphenols in acid media.



As a result of our study we have developed a new efficient approach to the synthesis of bisphosphonates containing azaheterocyclic framework unavailable by other methods, namely imidazolidine-2-ones 2, tetrahydropyrimidinone-2-ones 3, pyrrolidines 4. The target products are formed as a result of simultaneous intramolecular cyclization and the formation of C-C (carbon-carbon) bond with the external nucleophile under mild conditions with high yields.

## References:

1. Rodriguez J.B. *Synthesis*, **2014**, 46, 1129.

The reported research was funded by Russian Foundation for Basic Research and the government of the Republic of Tatarstan, grant № 18-43-160004.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ФОСФИНАЛЬКОГЕНИДОВ К ВИНИЛСЕЛЕНИДАМ МЕТОДОМ DFT ВЗРW91/6-31G(d)

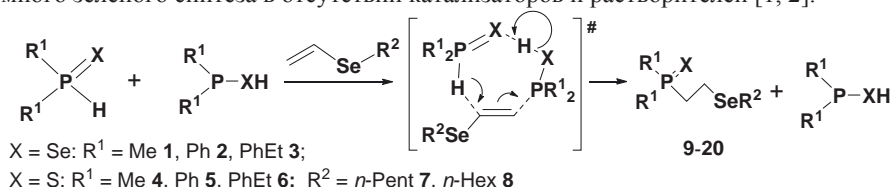
**Верещагина Я.А.<sup>1</sup>, Исмагилова Р.Р.<sup>1</sup>, Чачков Д.В.<sup>1,2</sup>, Малышева С.Ф.<sup>3</sup>, Гусарова Н.К.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18

<sup>2</sup> Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», 420111 Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2

<sup>3</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского Отделения Российской Академии Наук, 664033 Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1  
yavereshchagina@gmail.com

Присоединение вторичных фосфинселенидов и фосфинсульфидов **1-6** к пентил(винил)селану **7** и гексил(винил)селану **8** (схема) было исследовано методом DFT ВЗРW91/6-31G(d). Полученные результаты были сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными: аддукты – третичные фосфинхалькогениды **9-20** – образуются хемо- и региоселективно против правила Марковникова в условиях атом-экономного зеленого синтеза в отсутствии катализаторов и растворителей [1, 2].



**Таблица 1.** Энергия активации реакций

|          | + 7<br>$\Delta E^\ddagger$ , кДж/моль | + 8<br>$\Delta E^\ddagger$ , кДж/моль |
|----------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>1</b> | 69.0                                  | 69.1                                  |
| <b>2</b> | 77.1                                  | 77.3                                  |
| <b>3</b> | 55.0                                  | 55.0                                  |
| <b>4</b> | 112.1                                 | 112.3                                 |
| <b>5</b> | 105.0                                 | 105.1                                 |
| <b>6</b> | 97.0                                  | 97.2                                  |

В результате теоретического конформационного анализа были найдены предпочтительные формы реагентов и продуктов реакций. Для фосфинхалькогенидов преобладающей формой является таутомер со связью P=X (X = Se, S), однако наличие P–XH таутомера необходимо для протекания реакции.

Согласно данным квантово-химических расчетов, переходные состояния на предпочтительном пути представляют собой тримолекулярные комплексы, включающие оба таутомера и винилселенид (схема).

Переходные состояния и продукты реакций **9-20** стабилизированы благодаря наличию водородных связей Se···H. Фосфинселениды обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с фосфинсульфидами (таблица 1). Мы полагаем, что реакции присоединения замещенных фосфинхалькогенидов к винилселенидам протекают по молекулярному механизму через восьмичленные переходные состояния.

## Список литературы

- Gusarova N., Chernysheva N., Yas'ko S., Trofimov B. *J. Sulfur Chem.*, **2015**, 36, 526-534.
- Gusarova N., Chernysheva N., Trofimov B. *Synthesis*, **2017**, 49, 4783-4807.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-03-00100.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНОВ. МЕТОДЫ N-, S-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

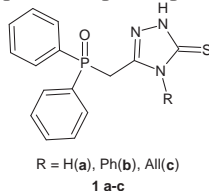
**Гаврилова Е.Л.<sup>1</sup>, Крутов И.А.<sup>1</sup>, Валиева А.А.<sup>1</sup>, Хаяров Х.Р.<sup>1,2</sup>, Самигуллина А.И.<sup>3</sup>,  
Губайдуллин А.Т.<sup>3</sup>, Бурангулова Р.Н.<sup>1</sup>, Шаталова Н.И.<sup>1</sup>, Сияшин О.Г.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия  
420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68.

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,  
Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

<sup>3</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное  
структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской  
академии наук», Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
gavrilova\_elen\_a@mail.ru

1,2,4-триазол-3-тионы обладают богатым спектром биологической активности [1, 2], что делает синтез новых структур на их основе, в частности содержащих фармакофорную фосфорильную группу перспективным направлением. В данной работе представлен синтез новых фосфорилированных 1,2,4-триазол-3-тионов **1** гетероциклизацией соответствующих фосфорилированных тиосемикарбазидов, полученных на основе нейротропного препарата Фосеназид, представляющего собой гидразид дифенилфосфорилуксусной кислоты [3].



Структура триазолтиона содержит в своем составе два нуклеофильных центра, что дает возможность модифицировать цикл либо по S- либо по 2N- атомам. Показано, что алкилирование этилбромацетатом идет исключительно по атому серы с образованием соответствующих этилтриазолилсульфанилацетатов. Алкилирование триазолтионов **1a-c** этилакрилатом по Михаэлю может протекать по обоим нуклеофильным центрам в зависимости от радикала при 4N атоме. Исследование продуктов алкилирования соединений **1a-c** этилакрилатом методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК спектроскопии, а также методом двумерной ЯМР спектроскопии показало, что присоединение этилакрилата к триазолтионам **1b-c** протекает по 2N-атому, в то время как для 1,2,4 - триазол-3-тиона **1 a** реализуется S – присоединение. Строение ряда фосфорилированных тиосемикарбазидов и производных 1,2,4-триазол-3-тионов **1** доказано методом РСА.

### Список литературы

1. Küçükgülzel Ş.G., Çikla-SüzgünP. *Eur. J.Med. Chem.*, **2015**, 97, 830-841.
2. Ayati A., Emami S., Foroumadi A. *Eur. J. Med. Chem*, **2016**, 109, 380-386.
3. Тарасова Р.И., Семина И.И., Воскресенская О.В., Ларина М.Л., Мухутдинов Э.А., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. *Хим.фарм. журн.*, **2007**, 41, 11-22.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 14-23-00073 – п.



# ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ И ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

**Гафуров М.Р.<sup>1</sup>, Мамин Г.В.<sup>1</sup>, Володин М.А.<sup>1</sup>, Орлинский С.Б.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Казанский федеральный университет, Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия.  
marat.gafurov@kpfu.ru*

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) давно известен как один из наиболее информативных методов, позволяющих детектировать и идентифицировать парамагнитные центры (ПЦ) в том числе в нефтедисперсных системах (НДС). Поскольку метод ЭПР не требует дополнительной пробоподготовки путем разбавления растворов (в отличие, например, от оптических измерений), и является неразрушающим (в отличие, например, от хроматографических/масс-спектрометрических методов), то ЭПР исследования можно проводить *in-situ*, а полученные данные позволяют судить о структуре и динамических свойствах как нативных НДС, так и их компонентов, отслеживать изменения под действием теплового, каталитического и иного воздействия, оценивать нефтенасыщенность пород и др. [1]. До сих пор подавляющее большинство таких исследований ограничивалось стационарными ЭПР измерениями в X-диапазоне, на микроволновой частоте около 9 ГГц. Лишь в последние годы возрос интерес к изучению нефракционированных НДС методами высокочастотного (ВЧ, микроволновая частота более 70 ГГц) и импульсного ЭПР [1-6].

Так, помимо высокой чувствительности и спектрального разрешения, ВЧ ЭПР способен дать информацию об ориентационных зависимостях спектров ПЦ и, следовательно, о пространственной структуре парамагнитных комплексов в НДС. Применение импульсных и многорезонансных методик – двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) и динамической поляризации ядер (ДПЯ) – существенно дополняет информацию, извлекаемую из стационарных спектров ЭПР, позволяя пролить свет на динамическое поведение системы, измерить времена релаксации, расшифровать сложные спектры взаимодействующих между собой ПЦ и др.

Целью настоящего доклада является демонстрация возможностей нестандартных ЭПР техник, способных дать новые данные специалистам в области изучения НДС. Используются результаты многолетних исследований, проведенных в стенах Института физики КФУ в сотрудничестве со специалистами других институтов Казанского федерального университета, ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Технического университета г. Ильменау (ФРГ).

## **Список литературы**

1. Мартянов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В. и др. *Успехи химии*, **2017**, 86, 999-1023.
2. Ramachandran V., van Tol J., McKenna A., et al. *Anal. Chem.*, **2015**, 87, 2306-2313.
3. Tayeb Ben K., Delpoux O., Barbier J., et al. *Energy Fuels*, **2015**, 29, 4608-4615.
4. Mamin G., Gafurov M., Yusupov R., et al. *Energy Fuels*, **2016**, 30, 6942-6946.
5. Biktagirov T., Gafurov M., Mamin G., et al. *Energy Fuels*, **2017**, 31, 1243.
6. Gafurov M., Volodin M., Biktagirov T., Mamin G., Orlinkii S.B. *High-field, pulsed, and double resonance studies of crude oils and their derivatives* in Shukla A.K. (ed.) *Analytical Characterization Methods for Crude Oil and Related Products*, **2018**, Hoboken, NJ: JohnWiley & Sons Ltd, 101-124.

Авторы благодарят А.А. Родионова, Д.Т. Ситдикова, А.В. Вахина, А.В. Галухина, Б.И. Гизатуллина, Ю.М. Ганееву, В.И. Морозова и Т.Н. Юсупову за всестороннюю помощь в проведении измерений и обсуждении полученных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке программы повышения конкурентноспособности КФУ («5-100»).

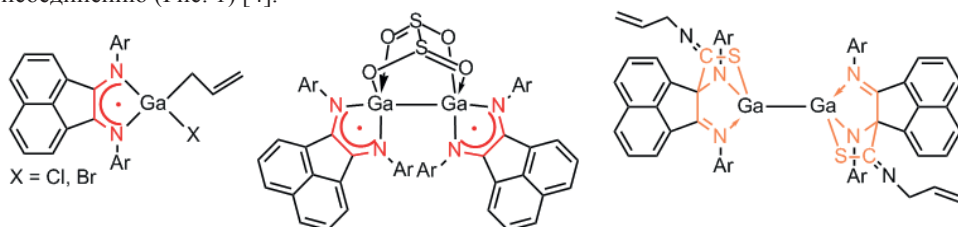
## РЕДОКС-АКТИВНЫЙ ДИГАЛЛАН

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

*Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия  
603950, Россия, г. Нижний Новгород, Тропинина, д. 49.  
dodonov@iomc.ras.ru*

Редокс-активные лиганды, принимающие непосредственное участие в химических процессах, придают металлическим центрам совершенно новую реакционную способность, а иногда позволяют осуществить превращения, которые невозможно провести иначе.

Настоящая работа посвящена исследованию химических свойств дигаллана, [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)], содержащего редокс-активный лиганд dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-ди-изопропилфенил)имино]аценафтен. Данный комплекс обнаруживает редокс-дуализм (реакции с участием лиганда или связи металл–металл) [1, 2], взаимодействует с оксидом серы (IV) [2], способен к двухэлектронному окислительному присоединению [3] и лиганд-сопряженному присоединению (Рис. 1) [4].



**Рис. 1.** Продукты реакций [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] с AllX (X=Cl,Br,NCS) и SO<sub>2</sub>

### Список литературы

1. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Dodonov V.A., Chudakova V.A., Bazyakina N.L., Piskunov A.V., Demeshko S.V., Fukin G.K. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 5159-5170.
2. Dodonov V.A., Skatova A.A., Cherkasov A.V., Fedushkin I.L. *Russ. Chem. Bull.*, **2016**, 65, 1171-1177.
3. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Dodonov V.A., Yang X.-J., Chudakova V.A., Piskunov A.V., Demeshko S., Baranov E.V. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9047-9056.
4. Fedushkin I.L., Dodonov V.A., Skatova A.A., Sokolov V.G., Piskunov A.V., Fukin G.K. *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 1877-1889.
5. Zhang W., Dodonov V.A., Chen W., Zhao Y., Skatova A.A., Fedushkin I.L., Roesky P.W., Wu B., Yang X.-J. *Chem. Eur. J.*, **2018**, DOI: 10.1002/chem.201802469.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-01057 мол\_а.

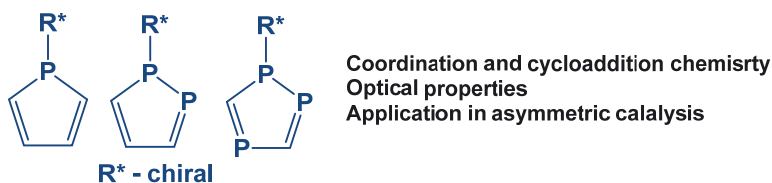
# CHIRAL PHOSPHOLES: SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS

Zagidullin A.A.<sup>1</sup>, Oshchepkova E.S.<sup>1</sup>, Burganov T.I.<sup>1</sup>, Miluykov V.A.<sup>1</sup>, Katsyuba S.A.<sup>1</sup>,  
Sinyashin O.G.<sup>1</sup>, Lonnecke P.<sup>2</sup>, Hey-Hawkins E.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A.E. Arbuзов Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan, Russia

<sup>2</sup>Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Leipzig, Germany  
zagidullin@iopc.ru

The five-membered phospholes exhibit unique properties different from the other five-membered *S*, *N*, *O*, *C*-heterocycles making them as an interesting building block for the construction of systems having specific properties, such as stimuli-dependent luminescence, liquid crystallinity, electrochromism, supramolecular self-assembly and gel properties etc. Introduction of chiral substituents provides additional functionality as asymmetric induction in catalysis, formation of chiral nematic liquid crystals, coordination-driven supramolecular assemblies and others [1]. Herein, we report on the synthesis and properties (coordination and cycloaddition chemistry) of new 1-mono-, 1,2-di- and 1,2,4-triphospholes with chiral *P*-substituents.



A rational and highly efficient method to access lithium 2,3,4,5-tetraphenylphospholide directly from white phosphorus, diphenylacetylene and lithium have been developed. This novel convenient synthetic route has allowed an incorporation of various chiral substituents in 2,3,4,5-tetraarylphospholes. The novel chiral monophosphole derivatives demonstrate luminescent properties and may find applications in the field of luminescent chiral recognition [2].

We have examined asymmetric [4+2] cycloaddition reactions of (a) chiral 1-alkyl-1,2-diphospholes with non-chiral dienophiles as well as (b) non-chiral 1-alkyl-1,2-diphospholes with chiral dienophile. Using a chiral auxiliary, enantiotopic faces can be converted into diastereotopic faces, which thus allows a one-step stereoselective synthesis of bulky *P*-chiral tricyclic phosphines [3]. The enantiopure *P*-chiral tricyclic phosphines show high activity and moderate enantioselectivity as ligands in Pd-catalyzed asymmetric allylic alkylation (*ee* = 25-45 %) and as catalysts in organocatalytic [3+2] annelation of allenes and activated alkenes (*ee* = 68 %) [4].

Furthermore the chiral phospholes with two or three phosphorus atoms were synthesized. In W(CO)<sub>5</sub>L complexes of these heterocycles W-atom is coordinated exclusively by the dicoordinated phosphorus atom P<sup>2</sup>. Optical properties of chiral 1,2-di- and 1,2,4-triphospholes and their tungsten complexes with (+)-neomenthyl substituent were comprehensively studied [5].

## References

1. a). Duffy M. P. et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 5296-5310.; b). Zagidullin A. et al., *Mend. Commun.*, **2013**, *23*, 117-130.
2. Oshchepkova E. et al., *Dalton Trans*, **2018**, *47*, 11521-11529.
3. a). Zagidullin A. et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *24*, 5326-5329.; b). Oshchepkova E. et al., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2016**, *191*, 1530-1532.
4. Zagidullin A. et al., *Catalysis Today*, **2017**, *279*, 142-146.
5. Zagidullin A. et al., *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *867*, 125-132.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and Government of the Tatarstan Republic (Research project №18-43-160025).

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН НАНОКОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ ДЕФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА – ИНГИБИТОРОВ АЦЕТИЛХОЛИНЭСТЕРАЗЫ

**Захарова Л.Я., Миргородская А.Б., Паширова Т.Н., Гайнанова Г.А.,  
Габдрахманов Д.Р., Петров К.А., Синяшин О.Г.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»  
420088 г.Казань, ул. Акад.Арбузова, 8  
luciaz@mail.ru*

Фосфорорганические соединения относятся к необратимым ингибиторам ацетилхолинэстеразы (АХЭ), гидролитического фермента, регулирующего активность нейромедиатора ацетилхолина, препятствуя его накоплению в центральной нервной системе. Поэтому поиск эффективных нуклеофильных агентов и каталитических систем для реакции дефосфорилирования представляет несомненный практический интерес. Наши работы включают два направления исследований в этой области. Первое связано с созданием супрамолекулярных каталитических систем (нанореакторов) на основе амфифильных соединений, ускоряющих процесс нуклеофильного замещения в эфирах кислот фосфора и приводящий к образованию менее токсичных продуктов. Второе направление предполагает решение задачи реактивации фосфорилированной ацетилхолинэстеразы мозга путем создания наноконтейнеров для супернуклеофильных агентов – оксимов, обеспечивающих их доставку через гематоэнцефалический барьер (ГЭБ). В рамках первого направления разработаны различные стратегии для решения данной проблемы и сформированы наноразмерные катализаторы следующего типа: (1) наноконтейнеры на основе катионных ПАВ, способные ускорять гидролиз эфиров кислот фосфора за счет концентрирования нуклеофила у положительно заряженной поверхности агрегатов; (2) каталитические системы на основе катионных функциональных ПАВ, содержащих оксимную группу; (3) высокоселективные супрамолекулярные катализаторы на основе амфифильных каликс[4]аренов; (4) нанореакторы на основе металлоПАВ; (5) поликомпонентные каталитические системы, сформированные методом поэтапного дизайна, позволяющие достигать ускорения реакции дефосфорилирования до шести и более порядков.

В рамках второго направления проведен цикл работ по созданию амфифильных наноконтейнеров различного морфологического типа для инкапсулирования и доставки через ГЭБ реактиваторов АХЭ – оксимов. Одной из наиболее успешных разработок является инкапсулирование кватернизованного пралидоксим хлорида (2-РАМ) в твердых липидных наночастицах. Вследствие наличия заряда 2-РАМ в свободном виде не способен преодолевать ГЭБ. Сформированные стабильные частицы с высокой эффективностью инкапсулирования лекарства обеспечили доставку оксима через ГЭБ, что подтвердили эксперименты *in vivo*, продемонстрировавшие 15% реактивацию ингибированной АХЭ мозга. В ходе дальнейших исследований проведена оптимизация твердых липидных наночастиц для решения проблемы комбинированной оксимной терапии путем одновременной доставки через ГЭБ двух оксимов различной природы: 2-РАМ и высоконуклеофильного оксима гидрофобной природы. Это позволило значительно расширить терапевтическое окно и добиться 35% реактивации фосфорилированной АХЭ мозга.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 14-50-00014.

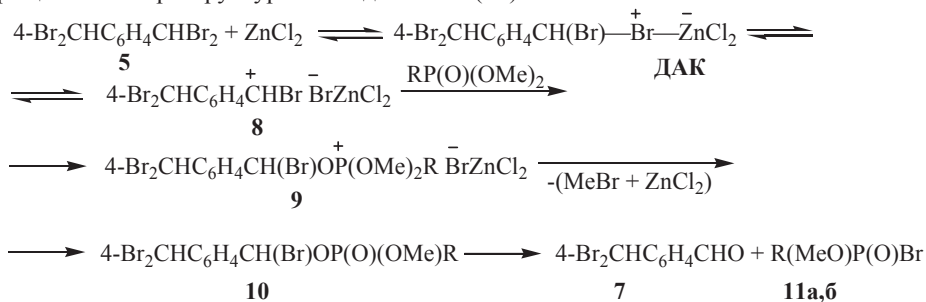
# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕБРОМОФОСФОРИЛ- И ФОСФОНИЛОКСИЛИРОВАНИЕ 1,4-БИС(ДИБРОМОМЕТИЛ)БЕНЗОЛА МЕТИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ КИСЛОТ Р(IV)

**Иванова С.Ю., Газизов М.Б., Хайруллин Р.А., Кириллина Ю.С., Газизова К.С.**

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия  
Россия, 420015, г. Казань, ул. К. Марса, 68  
mukattis@mail.ru

Ранее была обнаружена новая реакция метиловых эфиров кислот Р(IV)  $RP(O)(OMe)_2$  1 с бензилиденгалогенидами  $ArCHNlg_2$  2, приводящая к ароматическим альдегидам  $ArCHO$  и пироструктурным соединениям Р(IV)  $[R(MeO)P(O)]_2$  3 или  $[RP(O)O]_3$  4 [1]. Позже исследованием взаимодействия О,О-диметилметилфосфоната  $MeP(O)(OMe)_2$  1а и триметилфосфата  $(MeO)_3P=O$  1б с 1,4-бис(дибромометил)бензолом 5 при 170-180°C нами был разработан метод совместного синтеза терефталевого альдегида 6 и 4-(дибромометил)бензолкарбальдегида 7 [2]. Главным недостатком метода является высокая температура. Для снижения температуры реакции и сокращения ее продолжительности в качестве катализатора были опробованы кислоты Льюиса:  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$  и  $ZnCl_2$ . Лишь в случае  $ZnCl_2$  удалось снизить температуру процесса с 180°C до 130°C со значительным сокращением времени реакции с 8 до 3-4 ч.

Мы полагаем, что согласно общеизвестному механизму активации малоактивной связи  $C_{sp^3} - Hlg$  кислотами Льюиса, хлорид цинка взаимодействует с атомом брома одной из двух дибромометильных групп с образованием донорно-акцепторного комплекса (ДАК). Последний трансформируется в биполярный ион 8, положительно поляризованный метиновый атом углерода которого подвергается атаке фосфорильным кислородом. Квазифосфониевая соль 9 по схеме второй стадии реакции Михаэлиса-Арбузова, превращается в лабильный продукт дебромодиалкоксифосфорилоксилирования 10 тетрабромид 5, который в условиях реакции (130°C) распадается в альдегид 7 и бромфосфат 11а или бромфосфонат 11б. Последние, взаимодействуя с исходным эфиром 1, превращаются в пироструктурные соединения Р(IV) 3 или 4.



## Список литературы

1. Газизов М.Б., Качалова Т.Н., Каримова Р.Ф., Хайруллин Р.А., Синяшин О.Г. *Журн. общ. химии*, **1997**, 67, 2055-2056.
2. Gazizov M.B., Ivanova S.Yu., Bagauva L.R., Khairullin R.A., Musin R.Z. *Tetrahedron Lett*, **2016**, 57, 210-212.

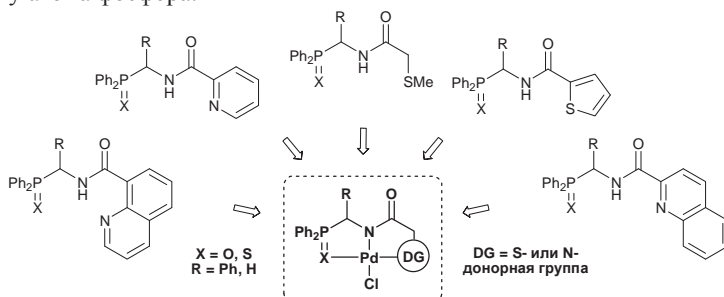
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 4.5348.2017/8.9 в рамках базовой части Государственного задания в сфере научной деятельности).

# ОСОБЕННОСТИ ЦИКЛОПАЛЛАДИРОВАНИЯ (ТИО)ФОСФОРИЛАЛКИЛАМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

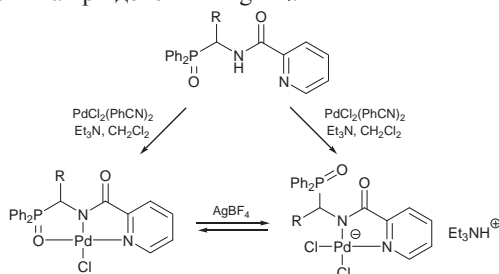
**Козлов В.А., Чурусова С.Г., Александян Д.В.**

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
Российской академии наук, Москва, Россия  
111991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28  
fos@ineos.ac.ru*

Одним из наиболее перспективных типов неклассических пинцерных лигандов, позволяющим получать комплексы с ценными физико-химическими свойствами, являются функционально замещенные амиды карбоновых кислот с центральным вторичным амидным фрагментом и вспомогательными донорными группами как в аминной, так и кислотной компоненте. Ранее нами была показано, что фосфорсодержащие анилиды карбоновых кислот легко подвергаются прямому циклопалладированию в мягких условиях, образуя комплексы с тридентатной моноанионной координацией. В продолжение этих исследований нами осуществлен синтез функционализированных амидов на основе  $\alpha$ -аминометил- и  $\alpha$ -аминобензилфосфиноксидов и сульфидов и карбоновых кислот с дополнительными *N*- или *S*-донорными группами. Большинство полученных лигандов легко образуют комплексы Pd(II) пинцерного типа с участием всех реакционных центров независимо от характера заместителей у атома фосфора.



В то же время, при взаимодействии амидов пиколиновой кислоты на основе аминоалкилфосфиноксидов с  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  образуется смесь комплексов  $\kappa^3\text{-O,N,N}$ - и  $\kappa^2\text{-N,N}$ -типов (по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  мониторинга). При этом попытки выделения продуктов реакции осаждением или кристаллизацией приводят к получению только анионных комплексов с бидентатной координацией. Тем не менее, равновесие может быть смещено в сторону комплексов пинцерного типа при действии  $\text{AgBF}_4$ .



Строение всех полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии, а также РСА. В докладе будут представлены сведения о цитотоксических свойствах полученных комплексов палладия(II).

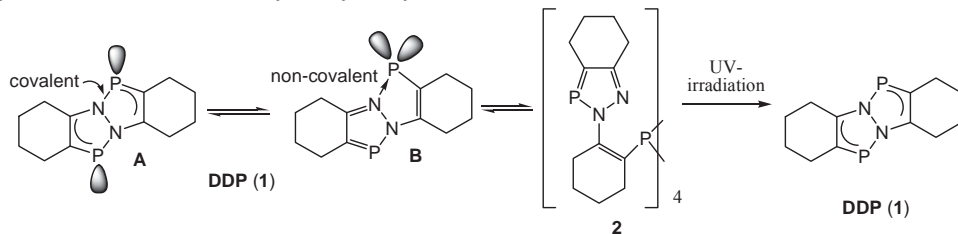
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00695).

# DINAMIC PROCESSES IN SOLUTIONS OF DIAZADIPHOSPAPENTALENES AND THEIR DERIVATIVES

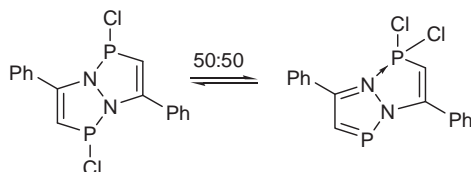
**Kornev A.N.<sup>1</sup>, Sushev V.V.<sup>1</sup>, Panova Yu.S.<sup>1</sup>, Sheyanova A.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 49 Tropinin str, 603137 Nizhny Novgorod, Russia  
akornev@iomc.ras.ru*

3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalene (DDP, **1**), containing easily polarizable 10  $\pi$ -electron aromatic system, exists in solution together with its oligomeric forms. One of them – tetramer **2** was separated and characterized by X-ray analysis.

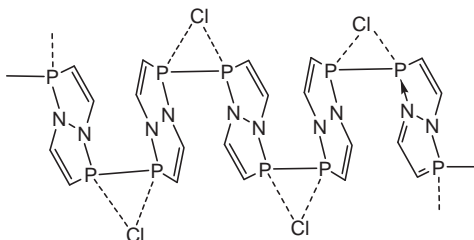


In solution under UV irradiation tetramer **2** returns to DDP quantitatively. 3a,6a-Diaza-1,4-diphosphapentalenes having substituents at phosphorus atoms (Cl, SR, SeR, NR<sub>2</sub>) demonstrate equilibrium between 1,4- and 1,1-isomeric forms:



1,1-Isomers have non-covalent N-P interaction leading to the hypervalent phosphorus atom with disphenoidal geometry.

The mixture of DDP and its dichloroderivative gives dark-violet thin film showing a very broad absorption band in the range of 800–1100 nm corresponding to the formation of conjugated associates with intermolecular interaction combining  $\pi$ -stacking and N-P-hypervalent bonding between neighboring blocks:



This work was supported by the Russian Science Foundation, grant № 14-13-01015-P.



# TOWARD RELIABLE ACCESS TO CYCLOPENTENE RING *CIS*-C(11)-LOCKED RETINAL: SYNTHESIS OF CONJUGATED DIENES AND TRIENES THROUGH RETRO-MICHAEL-TYPE VINYLOGOUS DEHYDROSULFINYLATION

Korshin E.E.<sup>1</sup>, Trifonov L.<sup>1</sup>, Viskind O.<sup>1</sup>, Afri M.<sup>1</sup>, Palczewski K.<sup>2</sup>, Gruzman A.<sup>1</sup>

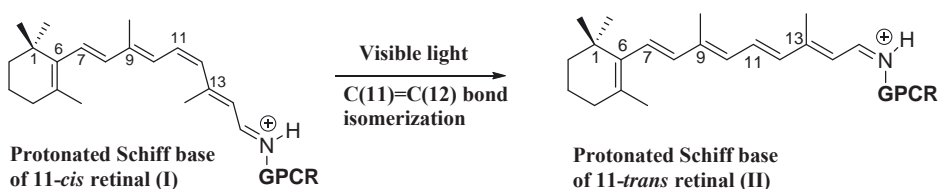
<sup>1</sup> Department of Chemistry, Bar-Ilan University, Ramat-Gan, Israel.

<sup>2</sup> Department of Pharmacology, Case Western Reserve University, Cleveland, OH, USA.

edward.korshin@biu.ac.il; edward.korshin@gmail.com

The visual pigment rhodopsin consists of 11-*cis*-retinal (**I**) bound via a protonated aldimine linkage to the ε-amino group of Lys296, present in the α-helice G of the seven membered transmembrane GPCR-proteins. The key events in the visual transduction include photoisomerization of the bound 11-*cis*-retinal **I** to all-*trans*-retinal **II** (Scheme 1) followed by the protein conformation changes. That leads to the activation of the GPCR-protein and resulted in vision.

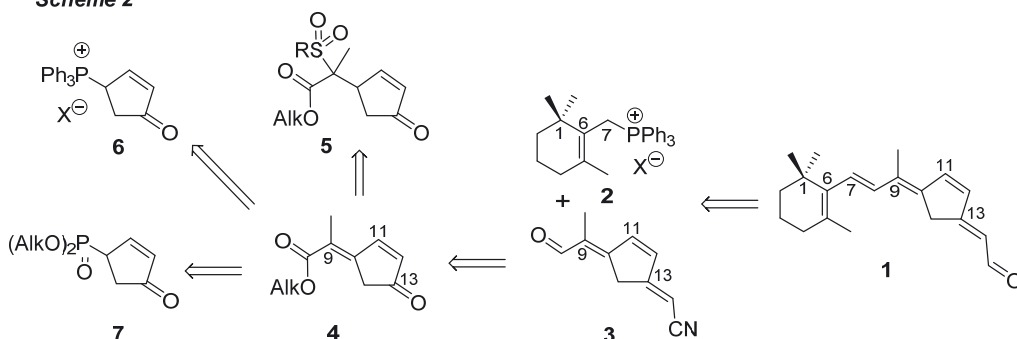
**Scheme 1**



Various ring-locked analogues of 11-*cis*-retinal are intensively studied for further elucidation of the vision processes as well as for possible treatment and prevention of retina degeneration diseases. However, all these ring-locked retinals are hardly available through tedious multistep syntheses which are highly particular for each member of the family. Up to date, the most structurally related to the native 11-*cis*-retinal (**I**) but the least synthetically accessible 5-membered ring-locked retinal **1** with completely planar conjugated chromophore remains only scarcely explored.

The current project is directed toward elaboration of the reliable and more experimentally feasible approaches to 11-*cis*-retinals locked by 5 to 8 carbocyclic rings. Our retrosynthetic analysis of the 5-membered retinal analogue **1** is shown in Scheme 2. In the report, the advancements in the synthesis of retinal **1** through sequential vinylogous Wittig, Horner-Woodworth-Emmons (HWE) and dehydrosulfinylative olefinations will be discussed. The failures in the couplings using Wittig, HWE and Julia-Kocienski olefinations will be also mentioned. The preparation of the shown in Scheme 2 building blocks **2-7** will be disclosed as well.

**Scheme 2**





## ИЗОСТРУКТУРНАЯ ЗАМЕНА В АДДУКТАХ ИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) и Pt(II) С I<sub>2</sub>

**Крюкова М.А.<sup>1</sup>, Иванов Д.М.<sup>1</sup>, Кинжалов М.А.<sup>1</sup>, Новиков А.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9  
mary\_kryukova@mail.ru

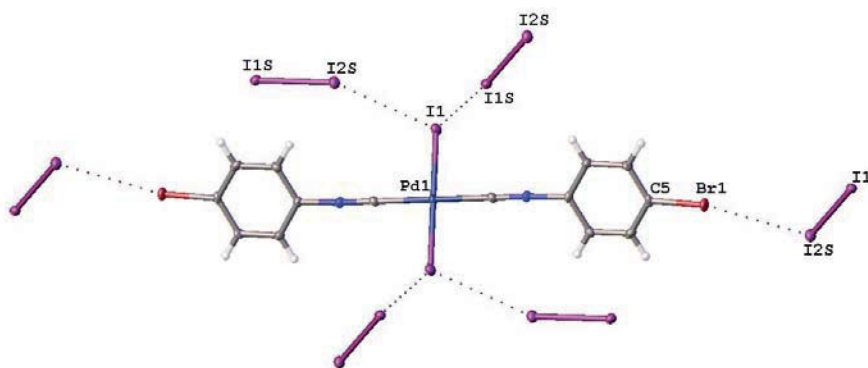
Галогенная связь (далее ГС) существует, когда есть доказательство притяжения между электрофильной областью на атоме галогена в составе одного молекулярного фрагмента и нуклеофильной областью другого или того же самого молекулярного фрагмента, согласно определению ИЮПАК.

Молекулярный иод является классическим донором ГС, а галогенидные комплексы переходных металлов активно исследуются как акцепторы ГС.

Начало данной работы было положено сокристаллизацией комплекса *транс*-[PdI<sub>2</sub>(4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC)<sub>2</sub>] с I<sub>2</sub>. В результате сокристаллизации получился аддукт в соотношении комплексиод = 1:2, содержащий три типа ГС. Далее была осуществлена изоструктурная замена для получения серии подобных изоморфных структур. При использовании как *транс*-[PdI<sub>2</sub>(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC)<sub>2</sub>], так и *транс*-[PdI<sub>2</sub>(4-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC)<sub>2</sub>] получаются изоморфные аддукты с теми же типами нековалентных взаимодействий. Вместо палладиевого металлоцентра можно использовать платиновый, т.к. комплекс *транс*-[PtI<sub>2</sub>(4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC)<sub>2</sub>] тоже образует аналогичные кристаллы. Было замечено, что при использовании *транс*-[PtI<sub>2</sub>(4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC)<sub>2</sub>] вместо *транс*-[PdI<sub>2</sub>(4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC)<sub>2</sub>] был получен изоморфный аддукт с молекулярным иодом. Любопытно, что ни в каком из случаев не наблюдалось окисление металлоцентра.

Изоструктурная замена была реализована на 5 примерах, в каждом из которых образуется три типа галогенных связей.

Обнаруженные нековалентные взаимодействия были изучены экспериментально с помощью методов рентгеноструктурного анализа, а также посредством выполнения квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности с последующим топологическим анализом распределения электронной плотности по методу Р. Бейдера.



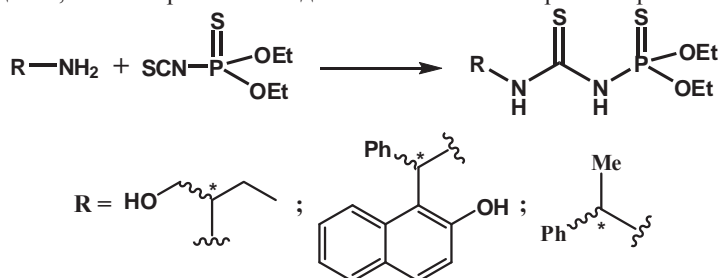
**Рис.1** Окружение молекулы комплекса *транс*-[PdI<sub>2</sub>(4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC)<sub>2</sub>] в аддукте с I<sub>2</sub>.

## ХИРАЛЬНЫЕ ТИОФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ТИОМОЧЕВИНЫ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

**Метлущка К.Е., Садкова Д.Н., Никитина К.А., Пашагин А.В., Хризанфоров М.Н., Лодочникова О.А., Ившин К.А., Катаева О.Н., Альфонсов В.А.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»», Казань, Россия 420088, Россия, Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8  
metlushka@iopc.ru*

Замещённые тиомочевины являются важным классом органических соединений, перспективным для применения в медицине и сельском хозяйстве. Кроме того, они могут быть задействованы в синтезе металлокомплексов, обладающих практически полезными свойствами [1]. Энантиоочищенные тиомочевины, в свою очередь, находят широкое применение в органокатализе [2]. Среди всего многообразия соединений этого ряда, в последнее время, всё большее внимание исследователей привлекают их (тио)фосфорилированные производные. Однако, число хиральных соединений такого типа крайне ограничено.



Реакцией тиофосфорилизотиоцианатов с рядом хиральных первичных аминов нами синтезирована серия тиофосфорилированных тиомочевин как в рацемическом, так и в энантиоцистом виде [3, 4]. Полученные тиомочевины были использованы в качестве лигандов для синтеза металлокомплексов с рядом переходных металлов. Изучена структура и биологическая активность полученных соединений. Интересно, что в отдельных случаях энантиоочищенные образцы не обладали биоактивностью, а их рацемическая смесь показывала активность на уровне штатных препаратов, применяемых в качестве лекарственных средств.

### **Список литературы**

1. Saeed A., Flörke U., Erben M.F. *J. Sulf. Chem.*, **2014**, 35, 318-355.
2. Serdyuk O.V., Heckel C.M., Tsogoeva S.B. *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, 11, 7051-7071.
3. Metlushka K.E., Tufatullin A.I., Shaimardanova L.N., Sadkova D.N., Nikitina K.A., Lodochnikova O.A., Kataeva O.N., Alfonsov V.A. *Heteroatom Chem.*, **2014**, 25, 636-643.
4. Metlushka K.E., Sadkova D.N., Shaimardanova L.N., Nikitina K.A., Ivshin K.A., Islamov D.R., Kataeva O.N., Alfonsov A.V., Kataev V.E., Voloshina A.D., Punegova L.N., Alfonsov V.A. *Inorg. Chem. Commun.*, **2016**, 66, 11-14.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-43-160018-п\_a.

## ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОРАНДОВ.

**Мусина Э.И., Виттманн Т.И., Латыпов Ш.К., Карасик А.А.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН  
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.*

Динамическая ковалентная химия (DCvC) интегрирована в различные области исследований и обеспечивает достаточно легкий доступ к макроциклическим, ковалентным каркасным соединениям, полимерам и т.д., которые находят применение в различных областях, таких как медицина, биотехнология, катализ и т. д. [1, 2] Основным принципом DCvC является обратимый разрыв и образование ковалентных связей, при котором равновесная система достигает термодинамического минимума. Таким образом, DCvC сочетает в себе возможности «коррекции ошибок», справедливой для супрамолекулярной химии, и прочность ковалентного связывания. По сравнению с супрамолекулярными взаимодействиями динамические ковалентные реакции обычно имеют более медленную кинетику и требуют катализаторов для достижения быстрого равновесия. Более того динамическая система чувствительна даже к небольшим изменениям внешней среды (растворитель, температура, свет и т.д.), а также к присутствию стабилизирующих систему компонентов (метал-ионов, протонов, темплатов). Реакция конденсации типа Манниха в системе «Р-Н-фосфин-формальдегид-N-Н-амин» полностью соответствует принципам динамической ковалентной химии и является удобным и весьма эффективным инструментом для синтеза сразу нескольких классов аминометилфосфинов как циклического, так и макроциклического строения [3]. Ковалентная самосборка единственного макроциклического продукта в синтезе  $P_4N_2$  – корандов свидетельствует как региоселективности реакции (наряду с макроциклическим продуктом - «2+2» циклоконденсации могут образоваться продукты «1+1» циклоконденсации), так и о стереоселективности (образуется только один диастереомер из пяти возможных). При этом имеет место принципиальная разница в образовании и выделении макроциклов разного размера: так, показано, 14-членные коранды являются продуктами кинетического контроля и их выделение обусловлено меньшей растворимостью, таким образом, кристаллизация выступает в роли так называемой «кинетической ловушки», тогда как высшие представители гомологического ряда  $P_4N_2$  корандов являются продуктами термодинамического контроля. Исследование поведения макроциклических аминометилфосфинов в растворах показало их способность к стереоизомеризации и превращениям в продукты «1+1» циклоконденсации, что связано с лабильностью P-CH<sub>2</sub>-N-фрагмента. Предложен механизм таких превращений, включающий протон-индуцированный разрыв связи C-N и образование метиленфосфониевого интермедиата, который подвергается либо межмолекулярной, либо внутримолекулярной нуклеофильной атаке с образованием либо разных стереоизомеров макроцикла, либо продукта «1+1» циклоприсоединения соответственно. Изучено также влияние различных метал-ионов (Au(I), Cu(I), Fe(II), Ni(II), Pt(II)) на указанную динамическую систему.

### ***Список литературы***

1. Jin Yi, Yu Ch., Denman R.J., Zhang W. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, **42**, 6634-6654
2. Zhang W., Jin Yi. *Dynamic Covalent Chemistry: Principles, Reactions, and Applications*, **2018**, John Wiley & Sons Ltd., 441c.
3. Karasik A.A., Sinyashin O.G., in *Phosphorus Compounds Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*, ed. M. Peruzzini, L. Gonsalvi, Springer, **2011**, 37 (12), 375–444.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00833.

# SYNTHESIS, STRUCTURES AND STEREODYNAMIC BEHAVIOUR OF NOVEL PENTACOORDINATED (O→Si)-CHELATE DERIVATIVES OF AMIDES AND IMIDES

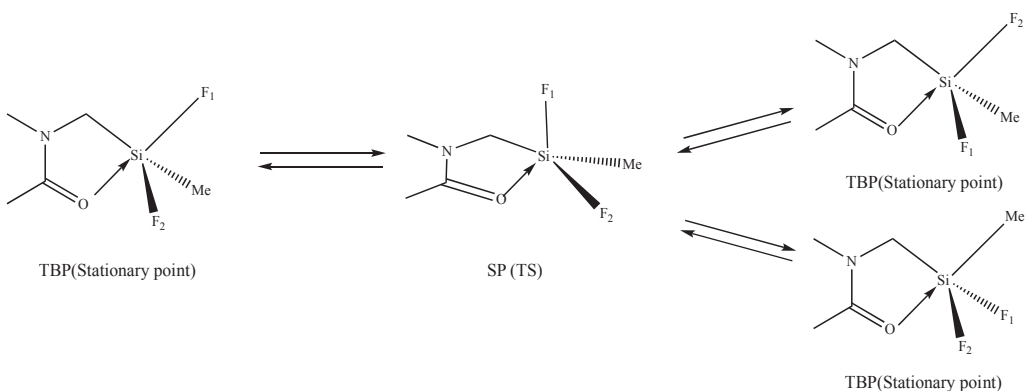
**Negrebetsky Vad.V.<sup>1</sup>, Kramarova E.P.<sup>1</sup>, Shipov A.G.<sup>1</sup>, Korlyukov A.A.<sup>1</sup>, Baukov Yu.I.**

*Department of Chemistry, N. I. Pirogov Russian National Research Medical University,  
Ostrovityanov St. 1, Moscow 117997, Russian Federation;  
negrebetsky1@rsmu.ru.*

Compounds of hypercoordinate silicon continue to attract attention due to their unusual structural features, increased reactivity, biological activity and stereochemical nonrigidity in solution. [1-4] The structures and stereodynamic behavior of (O→Si)-chelate methyl difluorosilanes in solutions were studied by multinuclear (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si) and 2D (COSY, HETCOR <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) NMR spectroscopy. The range of studied complexes included amides RC(O)N(R')CH<sub>2</sub>SiMeF<sub>2</sub> [R = Ph, R' = H (**1a**); R = R' = Me (**1b**); R = Me, R' = CHMePh (**1c**)], lactams LCH<sub>2</sub>SiMeF<sub>2</sub> (L = 2-oxazepan-1-yl (**2a**), 2,2-dimethyl-4-oxo-2H-benzo[1,3]oxazin-3-yl (**2b**) or 4-methyl-2-oxoquinolin-1-yl (**2c**)] and the six-membered imide Im<sup>6</sup>CH<sub>2</sub> [2,6-dioxopiperidin-1-yl (**3**)]. The pentacoordination of silicon atoms in all studied compounds was confirmed by NMR study in solutions and single-crystal X-ray studies of complexes **1c**, **2a**, **2c** and **3**.

The temperature dependency observed for <sup>19</sup>F NMR signals in solution was explained by the ligand exchange in the coordination environment of silicon atoms (permutational isomerization) and used for determining the activation parameters of this process by <sup>19</sup>F DNMR.

Quantum-chemical calculations (Gaussian 03W software, hybrid PBE0 functional and 6-311G(d,p)) for various isomers of complexes **1c**, **2a**, **2c** and **3** suggested the "turnstile rotation" as the most likely mechanism for the observed stereodynamic processes.



## References

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.

This work supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants Nos 16-03-00957 and 16-03-00984).

# THERMOCHEMISTRY OF ARBUSOV, PUDOVIK AND KUCHTIN-RAMIREZ REACTIONS



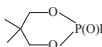
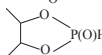


**Ovchinnikov V.V.**

Kazan national research technical university named after A.N. Tupolev KNITU-KAI, Kazan, Russia, 42011, K.Marx, 10, chem\_vvo@mail.ru

The Arbusov reaction is one from famous and wide spreading reactions in organophosphorus chemistry. However, necessary to note that Pudovik reaction and Kuchtin-Ramirez [1+4]-cycloaddition process have the high importance in this domain also. The study of kinetics and stereochemistry of these processes is an important base for the development of theory nucleophilic substitution, addition and cycloaddition at phosphorus atom. The thermochemical researches of these processes must to add and make a full picture for the theory together with kinetics investigations. Thermochemistry of non-classic A.E. Arbusov, electrophilic A.N. Pudovik reactions and cycloaddition phosphite-diketone Kuchtin-Ramirez-process was done earlier, but not represented together [1-3] (schemes of reactions are given in Table 1).

The values of the heats of solvation of reagents and products of the mentioned above processes give a possibility to transform the experimental measured heat of reaction in condensed state in gas phase, what corresponds to thermodynamic Born-Haber cycle for monomolecular process  $A_i \rightarrow P_i$  (Table 1).

**Table 1.** The heats (kJ mol<sup>-1</sup>) of A.E. Arbusov, A.N. Pudovik and Kuchtin-Ramirez reactions.

| Compounds  | $-\Delta_{\text{react}}H^{\circ}$ |             |
|--|-----------------------------------|-------------|
|  | xylylene                          | gas phase   |
| Non-classic A.E. Arbusov reaction  |                                   |             |
| $(\text{EtO})_3\text{P} + \text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SH} \longrightarrow (\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H} + \text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SEt}$   |                                   |             |
| $(\text{EtO})_2\text{PSSH}$  | 113.0                             | 115.4 ± 2.8 |
|   | 119.7                             | 118.4 ± 2.5 |
|    | 128.0                             | 129.3 ± 3.0 |
| Electrophilic A.N. Pudovik reaction  |                                   |             |
| $\text{RO}_2\text{P}(\text{O})\text{H} + (\text{MORPH})\text{CH}=\text{CHMe}_2 \longrightarrow \text{RO}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{MORPH})\text{CH}_2\text{Me}_2$  |                                   |             |
| $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$   | 25.2                              | 34.9 ± 2.5  |
|   | 26.4                              | 39.0 ± 2.0  |
|   | 67.0                              | 79.3 ± 3.5  |
| Kuchtin-Ramirez reaction   |                                   |             |
| $\text{PhC}(\text{O})-\text{C}(\text{O})\text{Ph} + (\text{RO})_3\text{P} \longrightarrow (\text{RO})_3\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \text{Ph} \end{array}$ |                                   |             |
| $(\text{EtO})_3\text{P}$   | 72.4                              | 77.1 ± 2.0  |
|   | 64.0                              | 75.5 ± 2.5  |
|   | 40.2                              | 55.0 ± 2.7  |

## References

1. Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Konovalov A.I. *Dokl. Phys. Chem.*, **1995**, 341, 216-218.
2. Ovchinnikov V.V. *Zh. Obsch. Chem.*, **1996**, 66, 463-466.
3. Ovchinnikov V.V., Safina Yu.G., Cherkasov R.A. *Zh. Obsch. Chem.*, **1990**, 60, 997-1001.



# ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В РЕДОКС-АКТИВНОМ ЛИГАНДЕ И ПРИ ЦЕНТРАЛЬНОМ АТОМЕ МЕТАЛЛА В КАТЕХОЛАТАХ И О-АМИДОФЕНОЛЯТАХ СУРЬМЫ(V) НА ИХ СТРОЕНИЕ, РЕДОКС-СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К МОЛЕКУЛЯРНОМУ КИСЛОРОДУ

**Поддельский А.И.<sup>1</sup>, Смолянинов И.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия

603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицына, д. 49

<sup>2</sup> Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия  
414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, д. 16

*air@iomc.ras.ru*

Способность редокс-активных лигандов принимать активное участие в самых разнообразных химических процессах, протекающих с участием содержащих их комплексов, несомненно, является одной из главных причин, по которым координационные и элементоорганические соединения с редокс-активными лигандами привлекают внимание исследователей. Для комплексов металлов главных групп с редокс-активными лигандами становятся доступными такие классы реакций, как окислительное присоединение и восстановительное элиминирование, свойственные производными переходных металлов. Один из примеров необычной реакционной способности комплексов непереходных металлов с редокс-активными лигандами – обратимое присоединение молекулярного кислорода к о-амидофенолятам и катехолатам сурьмы (V) [1, 2]. Согласно предложенному механизму одна из ключевых стадий данного процесса – одноэлектронное окисление редокс-активного лиганда в комплексе молекулярным кислородом. Различные по природе электронодонорные и электроноакцепторные группы в катехолатном лиганде оказывают существенное влияние на редокс-потенциал лиганда в комплексе и на его активность по отношению к молекулярному кислороду [3-5]. Заместители при центральном атоме металла, несмотря на свою удаленность от редокс-активного лиганда, также способны оказывать влияние на окислительно-восстановительные свойства соединения [5-7]. Применение различных функциональных групп позволяет не только изменять потенциал окисления катехолатного лиганда, но и в целом механизм окисления. Кроме того, дополнительные функциональные группы оказывают влияние на молекулярное строение комплексов, в т.ч. за счет изменения дентатности редокс-активных лигандов в различных степенях окисления.

## **Список литературы**

1. Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Grunova E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K., Baranov E.V., Kurskii Yu.A., Abakumova L.G. *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 3916-3927.
2. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Kurskii Yu.A., Fukin G.K., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. *J. Organometal. Chem.*, **2010**, *695*, 1215-1224.
3. Fukin G.K., Baranov E.V., Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. *ChemPhysChem*, **2012**, *13*, 3773-3776.
4. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Berberova N.T., Fukin G.K., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. *J. Organometal. Chem.* **2015**, *789-790*, 8-13.
5. Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Fukin G.K., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. *J. Organometal. Chem.*, **2018**, *867*, 238-245.
6. Poddel'sky A.I., Astafeva T.V., Smolyaninov I.V., Arsenyev M.V., Fukin G.K., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. *J. Organometal. Chem.*, **2018**, *873*, 57-65.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-33-60157 мол\_а\_дк.



# НОВЫЕ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИЕ СИГМА-КОМПЛЕКСЫ: СТРУКТУРА СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

**Сахапов И.Ф.<sup>1</sup>, Гафуров З.Н.<sup>1,2</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, РФ, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия, 420008, ул. Кремлевская, 18.  
sakhapovilyas@mail.ru

Активными катализаторами процессов сочетания с участием органических, а так же элементоорганических субстратов, таких, как ненасыщенные углеводороды, производные фосфора и органические галогениды, являются комплексы переходных металлов [1, 2]. Существует достаточное количество методик синтеза никельорганических сигма-комплексов, однако же, предложенный нами метод электрохимического синтеза данных металлоорганических сигма-комплексов отличается рядом преимуществ: отсутствие побочных продуктов, протекание реакции в одну стадию, четкий контроль и мониторинг реакции и в особенности использование «универсального» реагента – электрона. Ранее нами были успешно синтезированы и охарактеризованы никельорганические сигма-комплексы, содержащие в своей структуре сигма-связанный с атомом никеля органический фрагмент [3, 4]. Было установлено, что в нейтральной форме, они являются инертными по отношению к органическим субстратам и требуют активации при использовании пожароопасных и дорогостоящих реагентов, например метилалюмоксан (МАО) и другие.

В данной работе описываются новые методы активации никельорганических сигма-комплексов и их реакционная способность по отношению к органическим и неорганическим субстратам. Также были электрохимически синтезированы и охарактеризованы, новые никельорганические сигма-комплексы содержащие стерически загруженные заместители в ароматическом фрагменте - труднодоступные при использовании классических методов [5].

Обязательным условием введения комплексов в каталитический процесс, является декоординирование бромид аниона из координационной сферы никеля. Было обнаружено, что электрохимическое восстановление или окисление данных комплексов приводит к образованию катионной формы комплекса, способной координировать молекулу субстрата.

## Список литературы

1. Chiusoli G.P., Maitlis P.M. *Metal-catalysis in industrial organic processes*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., **2006**, p 290.
2. Beletskaya I.P., Kustov L.M. *Russ. Chem. Rev.*, **2010**, 79, 441-461.
3. Yakhvarov D., Trofimova E., Rizvanov I., Fomina O., Sinyashin O. *Russ. J. Electrochem.*, **2011**, 47, 1100-1110.
4. Yakhvarov D.G., Khusnuriyalova A.F., Sinyashin O.G. *Organometallics*, **2014**, 33, 4574-4589.
5. Sakhapov I.F., Gafurov Z.N., Babaev V.M., Rizvanov I.Kh., Dobrynin A.B., Krivolapov D.B., Khayarov K.R., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Mendeleev Commun.*, **2016**, 26, 131–133.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00177.



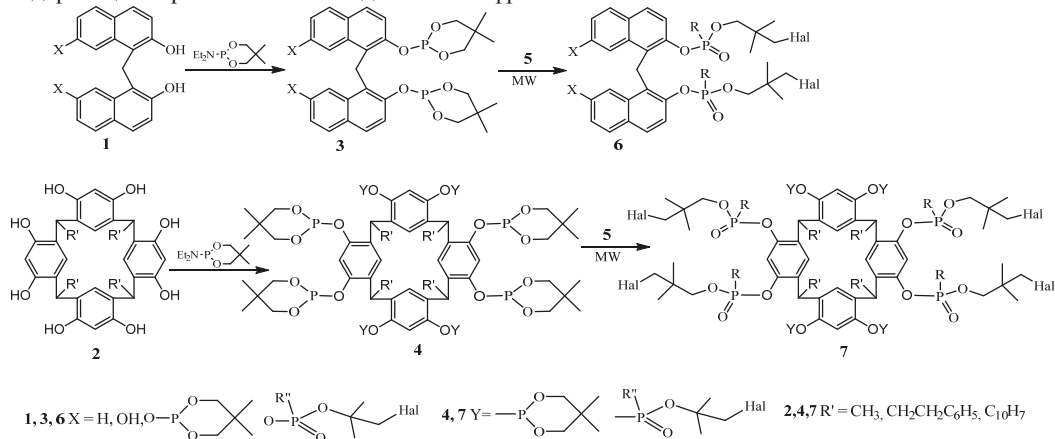
# СИНТЕЗ ОЛИГОФОСФОНАТНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ АРБУЗОВА И МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

**Серкова О.С., Глушко В.В., Егорова М.А., Масленникова В.И.**

*Институт биологии и химии, Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия. 129164, Россия, г. Москва, ул. Кибальчича, д. 6.  
him-vim@mail.ru*

Предложен метод синтеза новых гомо- и гетеротопных олигофосфорилированных систем, сочетающих в своем составе ароматические ядра, линейные асимметрические фосфонатные группы и терминальные галоидалкильные фрагменты, способные к дальнейшей трансформации.

В качестве базовых соединений использовались ди- и тетра-гидрокси-динафтилметаны **1** и резорциарены **2**, в которые вводились диоксафосфинановые заместители [1, 2]. Олигофосфорилированные производные **3**, **4**, различающиеся количеством (2, 4, 8) и пространственным расположением иммобилизованных диоксафосфинановых циклов, алкилировали галоидсодержащими реагентами **5** в микроволновом реакторе. Во всех рассмотренных случаях алкилирование осуществлялось по реакции Арбузова с раскрытием диоксафосфинановых циклов и образованием олигофосфонатных производных **6**, **7**, содержащих терминальные галоидалкильные фрагменты.



5 = RHal = MeI, EtI, PhCH<sub>2</sub>Br, BrCH<sub>2</sub>C(O)OEt

Стереохимический результат процесса зависел от топологии базисной полициклической платформы [3] и природы алкилирующего реагента. Как правило, увеличение стерической нагруженности ароматической матрицы и/или алкилирующего реагента приводило к диастереомерной селективности реакции.

## Список литературы

1. Maslennikova V.I., Sotova T.Yu., Vasyanina L.K., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Adamson S.O., Demytyev A.I., Habicher W.D., Nifantsev E.E. *Tetrahedron*, **2007**, 63, 4162-4171.
2. Maslennikova V.I., Serkova O.S., Guzeeva T.V., Lysenko K.A., Levina I.I., Glushko V.V., Nifantsev E.E. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2011**, 186, 1755-1767.
3. Serkova O.S., Glushko V.V., Egorova M.A., Maslennikova V.I. *Tetrahedron Lett.*, **2018**, 59, 2586-2589.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00347а.

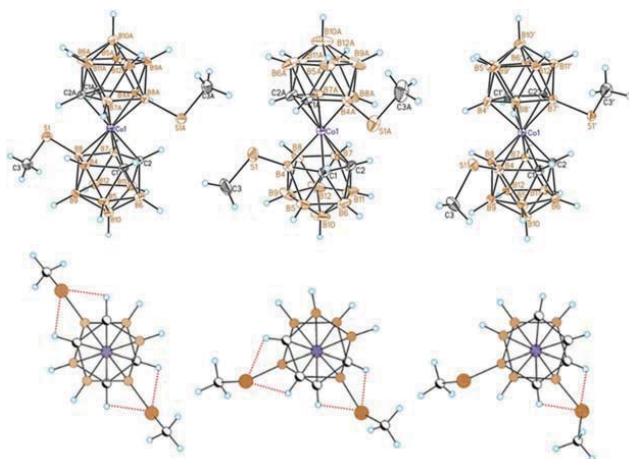
# ROTATIONAL CONFORMERS OF TRANSITION METAL BIS(DICARBOLLIDE) COMPLEXES IN DESIGN OF MOLECULAR SWITCHES

**Sivaev I.B.**

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
119991, Russia, Moscow, Vavilov str. 28  
sivaev@ineos.ac.ru*

Molecular switches are molecules or supramolecular complexes having bistability, i.e., the ability to exist in two or more stable forms, among which may be reversible transitions under external influence. The design and the study of molecules capable of performing mechanical movement is an important problem of modern chemistry. The bis(dicarbollide) complexes of transition metals  $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^{n-}$  were proposed as suitable stable organometallic units for design of molecular switches [1]. The control over the ligand rotation in these complexes can be reached by introducing substituents which could provide stabilization of certain rotamers due to weak interactions between the ligands, on the one hand, and which can participate as Lewis bases in complex formation with external metals resulting in a change in the rotation angle of the ligands, on the other hand. A series of isomeric iron and cobalt bis(dicarbollide) complexes  $[X,Y-(MeS)_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$  were prepared using the corresponding methylsulfonyl or dimethylsulfonium derivatives of nido-carborane [2,3].

For the 8,8'- and 4,4'-isomers *transoid* and *gauche* conformations are stabilized by two pairs of intramolecular  $CH_{carb} \cdots S$  hydrogen bonds, whereas for the 4,7'-isomers *gauche* conformation is stabilized by one pair of the  $CH_{carb} \cdots S$  bonds (Figure 1). Complexation of the methylsulfonyl derivatives with various labile transition metal complexes will be discussed.



**Fig. 1.** Stabilization of rotational conformers through intramolecular hydrogen bonding.

## References

1. Sivaev I.B. *Molecules*, **2017**, *22*, 2201.
2. Anufriev S.A., Erokhina S.A., Suponitsky K.Yu., Godovikov I.A., Filippov O.A., Fabrizi de Biani F., Corsini M., Chizhov A.O., Sivaev I.B. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 4444-4451.
3. Anufriev S.A., Erokhina S.A., Suponitsky K.Yu., Anisimov A.A., Laskova J.N., Godovikov I.A., Fabrizi de Biani F., Corsini M., Sivaev I.B., Bregadze V.I. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *865*, 239-246.

This work was supported by the Russian Science Foundation (16-13-10331).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОРГАНИЧЕСКИХ АМИНОБОРАНОВ. ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

**Спирин И.А., Гринвальд И.И., Калагаев И.Ю., Грушевская А.И., Капустин Р.В.**

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева  
603950, Россия, г.Нижний Новгород, ул.Минина, д.24  
ivan.sn.92@mail.ru*

Органические аминобораны находят широкое применение в качестве добавок в процессах химического металлизации. Изучение их свойств как восстановителей и факторов, влияющих на их реакционную способность, является необходимым аспектом технологии химической металлизации и гальванотехники. Образование водных комплексов в этих системах может существенно влиять на исходные свойства реагирующих веществ.

В данной работе представлены ИК-спектральные проявления существования комплексов воды с органическими аминоборанами на примере диметиламиноборана и морфолинборана. При исследовании комплексов были использованы методики приготовления образцов в матрице бромистого калия и измерения спектров пленок, полученных при их кристаллизации из ацетона.

В спектре системы диметиламинборан/вода в соотношении (1:1) в матрице бромистого калия наблюдается полоса при  $1724\text{ см}^{-1}$ . При соотношении диметиламинборан/вода (1:3) полоса при  $1724\text{ см}^{-1}$  исчезает, а интенсивность полос несвязанной воды увеличивается. В спектре системы морфолинборан/вода при соотношении компонентов (1:1) в матрице бромистого калия появляется полоса с частотой  $1735\text{ см}^{-1}$ . Данные полосы претерпевают ожидаемый изотопный сдвиг при добавлении в систему тяжелую воду. Как известно, частота валентных колебаний гидроксоний катиона наблюдается в области  $2230\text{--}2250\text{ см}^{-1}$ . Поэтому появление полос в области  $1800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям гидроксоний-катиона, связанного в комплекс с молекулой борана.

В пленке диметиламинборана, полученной из чистого ацетона, наблюдаются только полосы исходного соединения. Однако при добавлении воды в ацетон, при соотношении диметиламинборан/вода в ацетоне (1:1), в пленке появляется полоса при  $1707\text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к колебаниям гидроксоний-катиона, связанного в комплекс с диметиламинбораном. При увеличении концентрации воды в ацетоне полоса связанного гидроксоний-катиона исчезает, но появляются полосы колебаний несвязанной воды в области  $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  и  $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ .

В случае морфолинборана полоса связанного гидроксоний-катиона в пленке, полученной из ацетона при соотношении морфолинборан/вода (1:1), появляется при  $1711\text{ см}^{-1}$ . Также как и в предыдущем случае, при увеличении концентрации воды в пленке появляются полосы несвязанной воды: деформационного колебания при  $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  и валентных колебаний в области  $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ . В то же время, полоса колебаний гидроксоний-катиона в комплексе исчезает.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что образование комплексов исследуемых боранов с водой может наблюдаться только при определенном соотношении компонентов. При увеличении количества воды в системе происходит гидролиз исходного борана и комплекс распадается.

Квантовохимические расчеты, проведенные в рамках теории функционала плотности (DFT) в базисе B3LYP/6-311++G(2d,2p), предсказывают образование межмолекулярной водородной связи между атомом кислорода воды и водородом amino - группы исследуемого борана ( $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ ). При этом облегчается перенос атома водорода между молекулами воды с образованием гидроксоний-катиона. С другой стороны, расчет допускает возможность взаимодействия атома водорода  $\text{NH}_3$  - группы с водородом молекулы воды и образованием диводородной связи. Величины сдвигов частот при переносе протона качественно описывают наблюдаемую в ходе экспериментов спектральную картину.

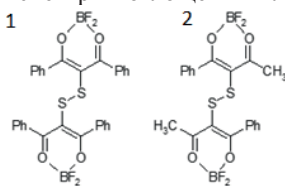
# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

Стещенко А.А.<sup>1</sup>, Третьякова Г.О.<sup>1</sup>

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия  
Россия, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8.  
miss.good@bk.ru

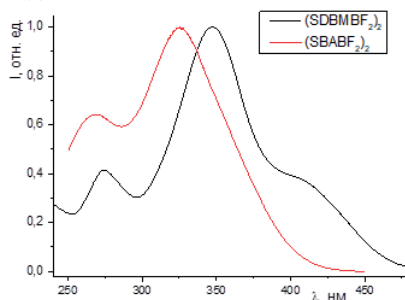
Некоторые из  $\beta$ -дикетонатонатов дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией, что и вызывает интерес к их изучению [1]. Кроме того, люминесцентные свойства полученных производных существенно зависят от концентрации раствора, что представляет уникальную возможность для управления оптическими свойствами содержащих их функциональных материалов [2].

В настоящей работе мы синтезировали некоторые дисульфиды дикетонатов дифторида бора (рис. 1), а также исследовали их спектры поглощения и люминесценции.



**Рис. 1.** 1. Дисульфид дибензоилметоната дифторида бора ((SDBMBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>),  
2. Дисульфид бензоилацетоната дифторида бора ((SBABF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)

Структуры веществ были доказаны методами ИК и ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектроскопии. На рис. 2 изображены спектры поглощения растворов полученных соединений. Вероятно, полосы возбуждения в области 275 нм (270 нм) отвечают переходам с перераспределением электронной плотности на фенильных кольцах, а в области 350 нм (326 нм) – между фенильным и хелатным кольцом. В области 415 нм в спектре дисульфида дибензоилметаната дифторида бора наблюдается плечо скорее всего, обусловленное поглощением хелатного цикла с атомом серы в  $\gamma$ -положении. По данным спектров видно, что при замене одного фенильного кольца на метильную группу происходит незначительное гипсохромное смещение спектров поглощения дисульфида бензоилацетоната дифторида бора из-за меньше степени сопряжения системы данного комплекса.



**Рис. 2.** Спектр поглощения растворов полученных соединений в CHCl<sub>3</sub> (C=5·10<sup>-6</sup> моль/л)

## Список литературы

1. Туранова О.А., Туранов А.Н., Лапаев Д.В., Гнездилов О.И., Лобков С.В., Галяметдинов Ю.Г. *Ж. орг. химии*, **2006**, *76*, 767-769.
2. Halm J. M. *Пат. США № 4123268*, **1979**.

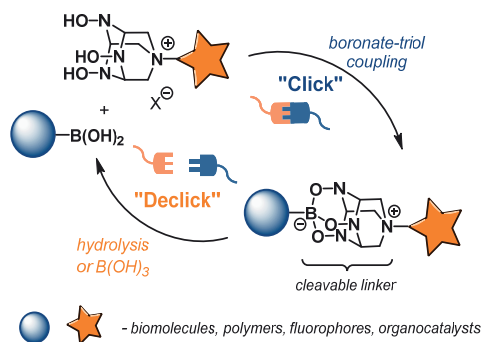
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00281 мол\_а.

# DYNAMIC COUPLING OF BORONIC ACIDS WITH TRIOLS: A NEW CHEMICAL-STIMULI-CONTROLLABLE “CLICK-DECLICK” REACTION

**Sukhorukov A. Yu., Golovanov I. S., Ioffe S. L.**

*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky prospect 47, Moscow, 119991, Russia  
sukhorukov@ioc.ac.ru*

The click chemistry concept since its introduction in 2001 has become the most eminent strategy for a covalent linkage of two or more modular units to form a single structure [1]. However, for some certain tasks related to material science and biology it is important not only to connect the functional units, but also to be able to disconnect those after the conjugate has served its role. For this purpose, reversible click chemistry is needed. In this approach, functional units are temporarily connected to each other through a covalent linker, which can be cleaved (“declicked”) under certain conditions (in a controllable manner) recovering the initial components. The “click/declick” strategy has a great potential for creating new drug delivery systems, biodegradable polymers and adaptive (smart) materials [2].



In the presentation we demonstrate that click-like condensation of boronic acids with specifically designed azaadamantane-based triols (boronate-triol coupling) produces stable diamantane adducts in aqueous medium. The latter can be controllably cleaved to initial components under acidic conditions or by using boric acid as a chemical trigger. This novel “click-declick” strategy allows to create temporary covalent connections between two or more modular units that was demonstrated by the synthesis of new fluorescent-labeled biomolecules, cleavable supramolecular assemblies, functionally modified polymers, new boronic acid scavenger resins, solid-supported organocatalysts and dynamic combinatorial libraries of compounds [3].

## References

1. Kolb H.C., Finn M., Sharpless K.B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2004.
2. Diehl K.L., Kolesnichenko I.V., Robotham S.A., Bachman J.L., Zhong Y., Brodbelt J.S., Anslyn E.V. *Nature Chemistry*, **2016**, *8*, 968.
3. a) Golovanov I.S., Mazeina G.S., Nelyubina Y.V., Novikov R.A., Mazur A.S., Britvin S.N., Tartakovsky V.A., Ioffe S.L., Sukhorukov A.Y. *J. Org. Chem.*, **2018**, DOI: 10.1021/acs.joc.8b01296; b) Golovanov I.S., Sukhorukov A.Y., Nelyubina Y.V., Khomutova Y.A., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 6728; c) Semakin A.N., Sukhorukov A.Yu., Nelyubina Yu.V., Khomutova Yu.A., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 6079.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant № 14-50-00126).

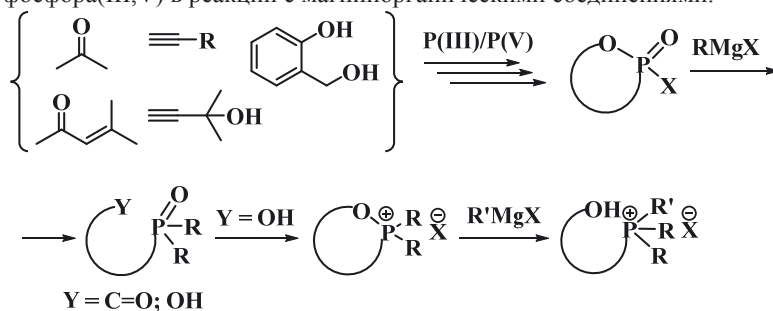
# ОКСАФОСФОЛЕНЫ И ФОСФАКУМАРИНЫ В СИНТЕЗЕ ФОСФИНОКСИДОВ И ФОСФИНИЕВЫХ СОЛЕЙ С АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

**Татаринов Д.А., Терехова Н.В., Миронов В.Ф.**

ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8.  
datint@iopc.ru

Фосфониевые соли и фосфиноксиды благодаря практической значимости относятся к наиболее интенсивно изучаемым классам фосфорорганических соединений. Так фосфиноксиды находят применение в качестве лигандов для экстракции [1], органокатализаторов [2], компонентов OLED устройств [3], а также в качестве основы для получения огнестойких полимеров [4]. Другой класс фосфорорганических соединений – фосфониевые соли вызывают пристальный интерес в связи с широким спектром биологической активности, включая противоопухолевую [5] и антимикробную [6]. Ключевым свойством фосфониевых солей является их способность селективно проникать в митохондрии и регулировать различные процессы в живой клетке [7].

В данной работе представлена общая методология синтеза фосфиноксидов и фосфониевых солей, основанная на использовании фосфорсодержащих пяти- и шестичленных фосфорсодержащих гетероциклов на основе доступных реагентов и производных фосфора(III,V) в реакции с магнийорганическими соединениями.



## Список литературы

1. Leydier A., Arrachart G., Turgis R., Bernier G., Marie C., Miguirditchian M., Pellet-Rostaing S. *Hydrometall.* **2017**, *171*, 262–266.
2. Kotani S., Hanamura T., Nozaki H., Sugiura M., Nakajima M. *Tetrahedron. Asymm.* **2017**, *28*, 282–287.
3. Yang H., Liang Q., Han C., Zhang J., Xu H. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700553.
4. Kim S., Linh P. T. T., Kang J., Kim I. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 1–11
5. Tsepaeva O.V., Nemtarev A.V., Abdullin, T. I., Grigor'eva, L. R., Kuznetsova E. V., Akhmadishina R. A., Ziganshina L. E., Cong H. H., Mironov V. F. *J. Nat. Prod.* **2017**, *80*, 2232–2239.
6. Nazarov P. A., Osterman I. A., Tokarchuk A. V., Karakozova M. V., Korshunova G. A., Lyamzaev K. G., Skulachev M. V., Kotova E. A., Skulachev V. P., Antonenko Y. N. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1394.
7. Zielonka J., Joseph J., Sikora A., Hardy M., Ouari O., Vasquez-Vivar J., Cheng G., Lopez M., Kalyanaraman B. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (15), 10043–10120.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-50-00014).

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА, ТЕРМО- И МЕХАНОХРОМИЗМ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА И ЕГО АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ

**Третьякова Г.О.<sup>1,2</sup>, Федоренко Е.В.<sup>2</sup>, Мирочник А.Г.<sup>2</sup>, Подложнюк Н.Д.<sup>1</sup>,  
Стещенко А.А.<sup>1</sup>, Свистунова И.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия  
690922, Россия, о. Русский, п. Аякс 10, кампус ДВФУ.

<sup>2</sup> Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия  
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159  
treyakova.go@dvfu.ru

Благодаря интенсивной люминесценции в кристаллическом состоянии во всем видимом и ИК диапазонах, термо- и механохромизму, хелаты бора представляют собой перспективный класс твердотельных люминофоров для smart-материалов [1]. В докладе представлены результаты исследования взаимосвязи супрамолекулярной архитектуры, люминесцентных, термо- и механохромных свойств дибензоилметаната дифторида бора **1** и его азотсодержащих аналогов **2**, **3** (Схема 1).

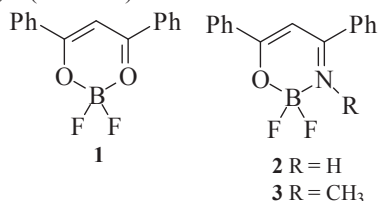


Схема 1

Люминесцентные свойства изоэлектронных аналогов **1-3** в растворах близки, однако особенности супрамолекулярной архитектуры обуславливают значительные различия оптических свойств кристаллов. Особенно ярко эти различия проявляются при анализе, обнаруженных для **1-3** механохромных свойств: при растирании кристаллов **1** спектр люминесценции смещается в красную область, кристаллов **2** – спектр практически не изменяется, спектр кристаллов **3** смещается в синюю область.

Анализ кристаллического строения **2** показывает, что молекулы **2** в кристалле образуют димеры, состоящие из антипараллельных молекул, между которыми осуществляется C-H...π и π-π стекинг взаимодействия. Такие димеры, в свою очередь, связаны между собой π-π стекинг взаимодействием, между соседними молекулами **2** возникает водородная связь N-H...F. Согласно данным РСА, в кристаллической структуре **2** димеры образуют J-агрегаты типа «кирпичная кладка». Кристаллическая структура **1**, также как и **2**, соответствует строению - агрегатов типа «кирпичная кладка», но в отличие от **2**, элементарным звеном является не димер, а отдельная молекула. Стерические затруднения, создаваемые метильной группой у атома азота в молекуле **3**, обуславливают наличие более слабых C-H...π и π-π стекинг взаимодействий между молекулами в кристалле **3**, по сравнению с **1** и **2**.

Предложен механизм механо- и термохромных свойств **1-3** связанный с диссоциацией и образованием J-агрегатов.

## Список литературы

1. Chen P-Z, Niu L-Y, Chen Y-Z, Yang Q-Z. *Coord Chem Rev*, **2017**, 350,196-216.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00281.



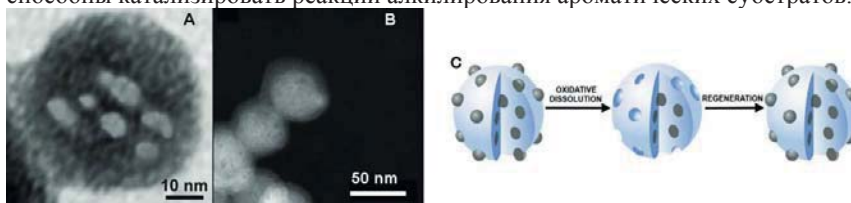
# КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕДОКС ПЕРЕХОДЫ СЛОЖНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛЕЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Хризанфоров М.Н., Герасимова Т.П., Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Шекуров Р.П., Холин К.В., Синяшин О.Г., Будникова Ю.Г.**

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
khrizanforov@gmail.com*

Расширение методов исследования редокс-переключаемых гетерогенных систем, например, наночастиц и координационных полимеров и является важной фундаментальной и практической задачами, т.к. они могут быть использованы в качестве катализаторов, энергоносителей и других полезных материалов. В последнее время металлоорганические каркасы (MOF) являются ключевыми объектами исследования из-за их контролируемой морфологии, большого числа пор, высокой удельной площади поверхности. Рассматривая такие системы как наночастицы целью, является наногетерогенный подход для алкилирования C-H [1-3].

Гетерогенные системы труднее подвержены редокс процессам и традиционные методы электрохимии редко подходят для препаративного электролиза. Целью работы является получение новых углеродно-пастовых электродов на основе ионной жидкости (тетрафторборат три(трет-бутил)(додецил)фосфония). В результате разработан электрод, который позволяет определять вольтамперные характеристики редокс-активных нерастворимых и растворимых соединений. Показано, что наночастицы Ag и Ni допированные силикатной матрицей после твердофазного электрохимического окисления (Рис. 1) способны катализировать реакции алкилирования ароматических субстратов.



**Рис.1.** ТЕМ (А) и STEM (В) микрофотографии  $Ag^0@SiO_2$  после растворения ядер  $Ag^0$

Обнаружено, что (2-(4-метилпиразол-1-ил)фенил)(добензоилметан) платины (II) позволяет получать сверхчистую зеленую (координаты X $\frac{1}{4}$ 0,1419, Y $\frac{1}{4}$ 0,7444) электролюминесценцию для OLED-структур. Новый пористый координационный 3D полимер Co (II) на основе ферроценденил-бис (H-фосфината) способен интеркалировать литий и использоваться в качестве анодного материала аккумулятора.

## Список литературы

1. Khrizanforov M.N., Fedorenko S.V., Strekalova S.O., Kholin K.V., Mustafina A.R., Zhilkin M. Ye., Khrizanforova V.V., Osin Y.N., Salnikov V.V., Gryaznova T.V., Budnikova Y.H. *Dalton Trans.*, **2016**, 47, 11976-11982.
2. Khrizanforov M., Fedorenko S., Mustafina A., Kholin K., Nizameev I., Strekalova S., Grinenko V., Gryaznova T., Zairov R., Mazzaro R., Morandi V., Vomiero A., Budnikova Y. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 9608-9616.
3. Gryaznova T.V., Khrizanforov M.N., Kholin K.V., Vorotyntsev M.A., Gor'kov K.V., Talagaeva N.V., Dmitrieva M.V., Zolotukhina E.V., Budnikova Y.H. *Cat. Letters* **2018**, DOI: 10.1007/s10562-018-2524-z

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 14-73-10139

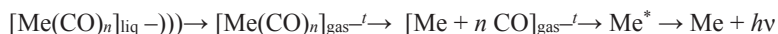


# ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА ДИНАМИКИ НАНОДИСПЕРСНЫХ СУСПЕНЗИЙ ГЕКСАКАРБОНИЛА ХРОМА ПРИ СОНОЛИЗЕ

**Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М.**

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия  
450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, д. 141  
ink@anrb.ru*

Описано приготовление и регистрация сонолюминесценции нанодисперсных суспензий  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  в воде и неорганических кислотах. Водная суспензия готовилась сонодиспергированием нерастворимой навески кристаллов карбонила металла под действием ультразвука частотой 20 кГц с последующей фильтрацией и выделением нанодисперсной фракции со средним размером частиц 15-20 нм. На основе данной суспензии готовились из концентрированных кислот суспензии в 83 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 74 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Сохранение элементного состава наночастиц в виде  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  подтверждено их экстракцией из суспензии в додекановый раствор и совпадением спектра поглощения экстракта со спектром поглощения раствора в додекане исходного карбонила хрома. Для указанных суспензий зарегистрированы спектры одно- и многопузырьковой сонолюминесценции (ОПСЛ и МПСЛ соответственно), содержащие атомарные линии хрома, аналогичные линиям в ранее полученном спектре МПСЛ истинных растворов  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  в силиконовом масле и додекане [1, 2]. Регистрация газофазных линий доказывает попадание наночастиц в объем пузырьков, возникающих при сонолизе и имеющих размеры гораздо большие (меняются в интервале 1-100 мкм в зависимости от фазы колебаний в ультразвуковом поле), чем размеры наночастиц. Под воздействием высокой температуры молекулы наночастиц  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  разлагаются с генерацией атомов хрома и последующим их возбуждением при соударениях с другими частицами в горячем газовом ядре (низкотемпературной плазме) пузырьков [1]:



где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ,  $n = 5, 6$  [2].

Полученные спектры сонолюминесценции были использованы для оценок температуры пузырьков в неорганических жидкостях методом сравнения интенсивности двух атомарных линий [1] со значениями в диапазоне от 6500 К (МПСЛ в воде) до 16000 К (ОПСЛ в 74%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Это значения температуры характерны для электронной компоненты неравновесной плазмы [3], существующей в пузырьках. Они превышают температуру, измеренную при МПСЛ растворов  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  в додекане [1,2], что свидетельствует о большей степени сжатия и разогреве содержимого пузырьков в неорганических жидкостях.

Наблюдение сонолюминесценции нанодисперсных суспензий карбонила металла расширяет сферу действия известной сонохимической модели инъекции нанокпель [4], описывающей попадание нелетучих соединений из растворов в пузырьки, с включением в нее и механизма инъекции наночастиц суспензий нерастворимых веществ, а также демонстрирует возможность инициирования данным методом и изучения сонохимических превращений различных наночастиц.

## **Список литературы**

1. Suslick K.S., Flint E.B., Grinstaff M.W., Kemper K.A. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3098–3099.
2. Didenko Y.T., McNamara III W. B., Suslick K.S. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 777–780.
3. Pflieger R., Ouerhani T., Belmonte T., Nikitenko S.I. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 1–20.
4. Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6060–6061.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 17-42-020200.

# ( $\alpha$ -ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)КАРБОНАТЫ: РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛИРОВАНИЯ В НЕЙТРАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

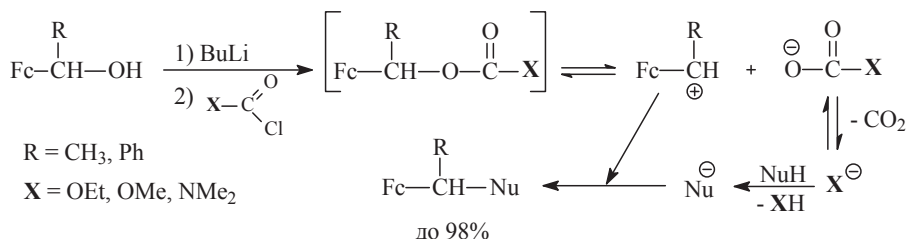
**Шевалдина Е.В., Моисеев С.К.**

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
Российской академии наук  
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.  
keit-pro@mail.ru*

Ферроценовые производные нашли широкое применение в различных областях медицины, науки и техники [1]. Наиболее изученные и популярные подходы к синтезу таких соединений, основаны на реакциях ферроценилалкилирования  $\alpha$ -гидроксиалкилферроценами различных нуклеофилов в присутствии кислот [2] или катализаторов на основе солей металлов (Ce, Bi) [3, 4] с промежуточным образованием высоко реакционноспособных  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионов. Однако данные методы имеют ограничения в случаях субстратов, чувствительных к кислотам или связанные с доступностью катализаторов.

Нами предложен новый метод ферроценилалкилирования различных нуклеофилов с использованием ранее не описанных ( $\alpha$ -ферроценилалкил)карбонатов в качестве ферроценилалкилирующих реагентов, позволяющий генерировать  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионы и, соответственно, проводить реакции ферроценилалкилирования в нейтральных условиях [4].

( $\alpha$ -Ферроценилалкил)карбонаты, генерируемые *in situ*, являются термически неустойчивыми и легко распадаются уже при комнатной температуре на  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионы и карбонат-анионы, которые выбрасывают  $\text{CO}_2$ , образуя анион X. В свою очередь, анион X способен депротонировать вводимые в реакции предшественники нуклеофилов NuH с образованием  $\text{Nu}^-$ , взаимодействие которого с  $\alpha$ -ферроценилкарбокатионом приводит к образованию продуктов ферроценилалкилирования с выходами от удовлетворительных до почти количественных.



В работе были изучены устойчивость ( $\alpha$ -ферроценилалкил)карбонатов, их реакционная способность в реакциях с различными C-, O-, N- и S-нуклеофилами, возможные побочные реакции, а также влияние группы X на состав продуктов и их выходы.

## Список литературы

1. Stepnicka P. *Wiley*, **2008**, 641-655.
2. Боев В.И., Снегур Л.В., Бабин В.Н., Некрасов Ю.С. *Успехи химии*, **1997**, *66*, 677-699.
3. Jiang R., Zhang Yi., Shen Ye-Ch., Zhu X., Xu X-P., Ji Sh-J. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 4073-4078.
4. Jiang R., Yuan Ch-X., Xu X-P., Ji Sh-J. *Appl. Organometal. Chem.*, **2012**, *26*, 62-66.
5. Shevaldina E.V., Shagina A.D., Kalinin V.N., Ponomaryov A.B., Smol'yakov A.F., Moiseev S.K. *J. Organometal. Chem.*, **2017**, *1-7*, 836-837.

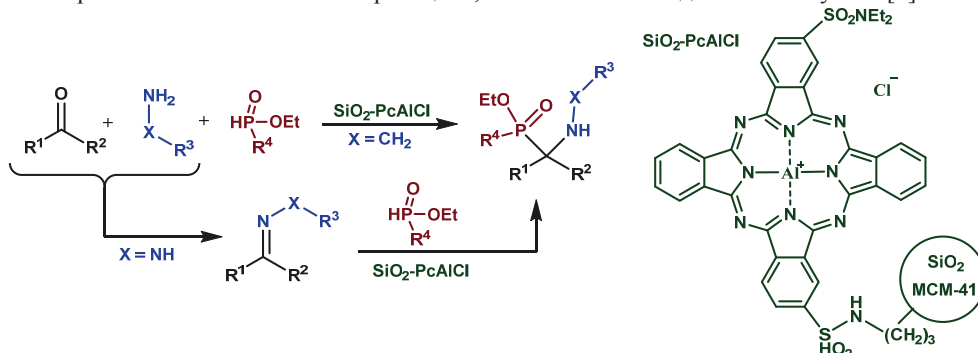
# НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН $\alpha$ -АМИНОФОСФОНАТОВ С ФАРМАКОФОРНЫМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ КАТАЛИЗА ФТАЛОЦИАНИНАМИ

**Шувалов М.В., Сергунова В.Э., Романов Р.С., Подругина Т.А.**

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1.  
m.v.shuvalov@gmail.com

$\alpha$ -Аминокислоты являются эндогенными регуляторами многих процессов в живых организмах, поэтому их фосфорные аналоги –  $\alpha$ -аминофосфоновые кислоты способны проявлять широкий спектр биологической активности, например, ингибировать ферменты.

Основными способами получения  $\alpha$ -аминофосфонатов являются открытые более 65 лет назад трехкомпонентная реакция Кабачника-Филдса и двухкомпонентная реакция Пудовика. В качестве карбонильной компоненты в реакциях амингидрофосфорилирования описан широчайший круг альдегидов и их функциональных производных, однако, несмотря на огромное разнообразие найденных катализаторов этого процесса, практически отсутствуют данные по применению кетонов в этих реакциях, за исключением единичных случаев [1].



Нашей группой под руководством академика РАН Н.С. Зефирова разработан каталитический вариант реакций Кабачника-Филдса и Пудовика с использованием металлофталочянинов в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов, что позволило значительно расширить спектр вводимых в реакцию карбонильных и аминных компонент [1,2]. В последнее время мы еще больше расширили разнообразие фрагментов при аминфосфонатном узле, показав возможность введения в структуру вторичных и циклических аминов (в том числе пролина), а также енаминов. Мы показали, что введение в качестве фосфорной компоненты арилфосфонатов позволяет получать гидрофобные аналоги полученных соединений –  $\alpha$ -аминофосфинаты [3].

Применение метода молекулярного докинга к структурному разнообразию получаемых веществ позволило теоретически предсказать и экспериментально проверить применимость  $\alpha$ -аминофосфонатов к ингибированию неорганической пиррофосфатазы из *M. Tuberculosis*. В результате было найдено несколько соединений-лидеров – амино- и гидразинофосфонатов, проявивших высокую активность по отношению к данному ферменту.

## Список литературы

1. Zefirov N.S., Matveeva E.D., Shuvalov M.V. *Science of Synthesis: Multicomponent Reactions*, Thieme Germany, Stuttgart, **2013**. Vol. 1. P. 273.
2. Matveeva E.D., Shuvalov M.V., Podrugina T.A., Proskurnina M.V., Zefirov N.S. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2015**, 190, 220–231.
3. Шувалов М.В., Маклакова С.Ю., Рудакова Е.В., Н.В.Ковалева, Г.Ф.Махаева, Подругина Т.А. *Журн. орг. химии*, **2018**, 88, 1410-1425.

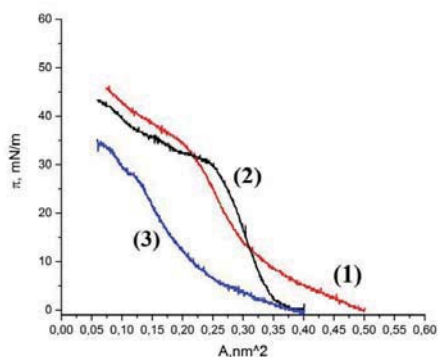
## САМООРГАНИЗОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ, В СОСТАВ КОТОРЫХ ВХОДЯТ КЛАСТЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МОЛИБДЕНА (II)

Щербаков Н.В., Иванов Н.С., Суходолов Н.Г., Хрипун В.Д.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7-9.  
sherbakov1999what@gmail.com*

В настоящее время большую популярность получило создание гибридных материалов – веществ, полученных за счет взаимодействия органических и неорганических структур. Одним из методов получения таких соединений является метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), заключающийся в формировании на поверхности водных растворов нерастворимых слоев ПАВ, и переносе их на твердую подложку. В результате можно получить упорядоченные слои, содержащие разнообразные активные центры. Пленки ЛБ обладают уникальными свойствами, совершенно отличающимися от свойств макротел, поэтому они нашли широкое применение в опто- и микроэлектронике, создании химических сенсоров и магнитных материалов, используемых как средство доставки лекарств в медицине, и т.д.


В связи с активным использованием соединений молибдена в различных каталитических процессах представляется интересным получить гибридные материалы на основе ПЛБ, содержащих кластерные фрагменты молибден-молибден. Используя метод ЛБ, были получены и охарактеризованы самоорганизованные структуры на основе октадециламина (ОДА) и биядерного кластера молибдена  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ , содержащих анион со связью металл-металл. Для изучения процесса взаимодействия комплексов молибдена, находящихся в водной субфазе, с молекулами монослоя были получены изотермы сжатия (ИС) – зависимости поверхностного давления ( $\pi$ ) в монослое от площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ ( $A$ ), – монослоя ОДА на поверхности воды ( $\text{pH}=3$ ) и на поверхности раствора октахлордимолибдата калия  $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$  (рис.1). Расширение монослоя в присутствии комплексов молибдена свидетельствует об успешном вхождении кластерных фрагментов в состав монослоев.



**Рис. 1.** Изотермы сжатия ОДА:

- (1) – на растворе  $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$   
 $C = 10^{-5}$  моль/л
- (2) – на растворе  $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$   
 $C = 10^{-4}$  моль/л
- (3) – на воде ( $\text{pH}=3$ )

Спектрофотометрически установлено, что данный комплекс в водном растворе со временем окисляется, что приводит к образованию анионов меньшего заряда. Это вызывает уменьшение взаимодействия полученных анионов с катионами ОДА монослоя и, следовательно, отражается на виде изотермы сжатия (расширение монослоя практически отсутствует). Однако было установлено, что монослои ОДА, содержащие кластерные частицы  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$  стабильны во времени. Это свидетельствует о том, что монослоем стабилизирует кластерный фрагмент, и из таких монослоев могут быть сформированы регулярные мультимолекулярные структуры пленки ЛБ. Таким образом, впервые получены пленки ЛБ, содержащие биядерные кластерные фрагменты Мо-Мо.



**СТЕНДОВЫЕ  
ДОКЛАДЫ**

# ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КРОСС-ДЕГИДРОГЕНАТИВНЫЕ (CDC) СОЧЕТАНИЯ 2*H*-ИМИДАЗОЛ-1-ОКСИДОВ С ПИРРОЛАМИ И ТИОФЕНАМИ: ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ

Акулов А.А.<sup>1</sup>, Вараксин М.В.<sup>1,2</sup>, Чупахин О.Н.<sup>1,2</sup>, Чарушин В.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, 620002, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт органического синтеза УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22, 620041, Екатеринбург, Россия, [chupakhin@ios.uran.ru](mailto:chupakhin@ios.uran.ru)

Одними из ключевых задач современного органического синтеза являются разработка новых подходов, позволяющих конструировать новые С–С связи в атом-экономичном варианте, а также изучение закономерностей, лежащих в основе механизма протекания подобных превращений. Среди известных на сегодняшний день способов модификации широкое применение нашла стратегия кросс-дегидрогенативных (CDC) сочетаний, катализируемых переходными металлами.

В рамках проведенного исследования, целью которого явилась разработка эффективной синтетической методологии, позволяющей получить новые бигетероциклические производные **3** (Схема 1, *a*) на основе обладающих потенциалом биологической активности 2*H*-имидазол-1-оксидов **1**, были изучены некоторые особенности механизма реакций кросс-сочетания. Так, на основании данных, полученных методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии, а также исходя из ранее опубликованных оригинальных исследований [1], было предположено, что на первом этапе каталитического цикла (Схема 1, *b*) происходит образование палладийорганического интермедиата **A** в результате взаимодействия Pd(OAc)<sub>2</sub> с пирролом/тиофеном **2**. Роль лигандов (L<sub>n</sub>), стабилизирующих металлоорганический промежуточный продукт, выполняют молекулы пиридина. Далее интермедиат **A** координируется с кислородным центром нитрона **1** путем лигандного обмена, приводя к образованию интермедиата **B**, после чего имеет место хелат-контролируемая функционализация C(1)–H связи нитрона (CMD-процесс), приводящая к промежуточному соединению **C**. В результате дальнейшего восстановительного элиминирования образуются целевой бигетероциклический продукт **3** и Pd(0), который рециклизуется в результате окисления ацетатом меди (II).

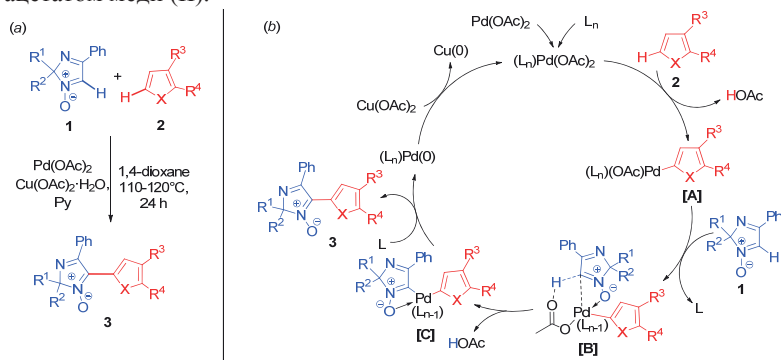


Схема 1. CDC-сочетания 2*H*-имидазол-1-оксидов с пирролами и тиофенами: схема реакции (*a*) и каталитический цикл (*b*)

## Список литературы

1. Varaksin M.V., Utepova I.A., Chupakhin O.N., Charushin V.N. *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 9087–9093.

Исследование проводилось при финансовой поддержке РФФ № 18-73-00088.

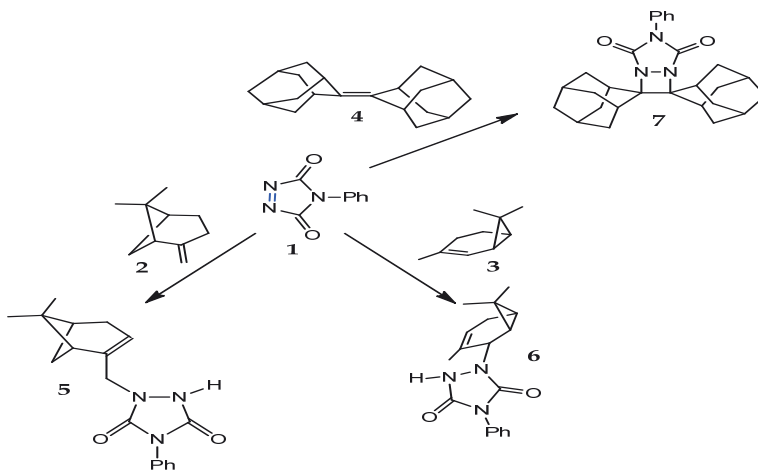
# ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ 4-ФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛИН-3,5-ДИОНА С ДИАДАМАНТИЛИДЕНОМ, БЕТА-ПИНЕНОМ И 2-КАРЕНОМ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И РАСТВОРИТЕЛЕЙ

**Аникин О.В., Киселев В.Д., Корнилов Д.А.**

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская д. 18  
olanikin8@gmail.com

Известно, что 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион является чрезвычайно активным диенофилом в реакции Дильс-Альдера и других типах циклоприсоединения. Реакции циклоприсоединения с участием 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона уже исследованы с большим количеством карбоциклических и гетероциклических соединений, циклопропановых систем, терпенов и стероидов, но кинетических и термодимических данных о таких реакциях не так много.

В данной работе нами было изучено влияние температуры, растворителей и высокого гидростатического давления на скорость реакции [2+2]-циклоприсоединения 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона **1** с диадамантилиденом **4** и енового синтеза **1** с  $\beta$ -пиненом **2** и 2-кареном **3**. Определены тепловые эффекты реакций, объемы активации и объемы реакций [1].



**Схема 1.** Реакции 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона **1** с диадамантилиденом **4**,  $\beta$ -пиненом **2** и 2-кареном **3**.

## Список литературы

1. Киселёв В.Д., Корнилов Д.А., Аникин О.В., Седов И.А., Коновалов А.И. *Журн. орг. химии*, **2017**, 53, 1828-1833.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00063.

# ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРАХ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.**

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*

*119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д.31, корп.4*

*t.aslamazova@yandex.ru*

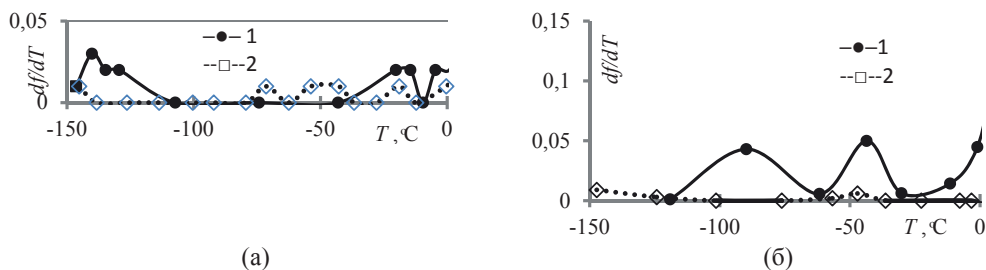
С привлечением динамической механической релаксационной спектроскопии исследованы локальные диссипативные процессы  $\mu$ -релаксации, протекающие в модифицированном латексном полимере в области отрицательных температур.

Для анализа релаксационного поведения полимера при отрицательных температурах, гораздо ниже температуры стеклования, были получены логарифмические зависимости внутреннего трения от температуры, которые свидетельствуют о проявлении диссипативных процессов  $\mu$ -релаксации в виде максимумов различной интенсивности в зависимости от концентрации и природы модификатора при температурах от  $-150^\circ$  до  $0^\circ\text{C}$ .

Получены температурные зависимости частоты колебательного процесса, спад кривых которых характеризует дефект модуля упругости полимера и дает представление об упругих свойствах полимера: чем он выше, тем меньше упругость полимерного материала.

Снижение дефекта модуля и рост упругих свойств латексного акрилового полимера с введением водорастворимого красителя является следствием их взаимодействия и в результате этого - разрыва водородных межмолекулярных связей, что подтверждается ИК-спектрами.

Для получения более четкой картины о протекании локальных диссипативных процессах в немодифицированном и модифицированном полимерах и их динамическом изменении при отрицательных температурах была проведена дифференциальная обработка температурно-частотных зависимостей, которая позволила выявить области релаксационной подвижности структуры, коррелирующей с упругими свойствами полимера. На рисунке представлено изменение спектра локальных диссипативных процессов в латексном акриловом полимере без низкотемпературной обработки (кривые 1) и после предварительного выдерживания при  $-30^\circ\text{C}$  (кривые 2).



**Рис. 1.** Дифференциал частоты колебательного процесса  $df/dT$  в немодифицированном (а) и модифицированном (б) полимере

Видно, что при отрицательных температурах эффект предварительного динамического воздействия отрицательной температуры вызывает снижение подвижности макроцепей и, как следствие, понижение упругости полимера.



# ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ

Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*

*119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д.31, корп.4*

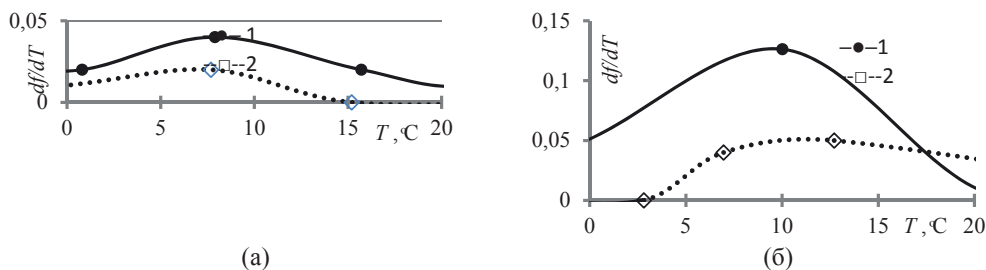
*t.aslamazova@yandex.ru*

С привлечением динамической механической релаксационной спектроскопии исследованы диссипативные процессы  $\alpha$ -релаксации, протекающие при температуре стеклования и характеризующие высокоэластичные свойства латексного полимера. Релаксационное поведение не модифицированного и модифицированного ионным красителем индантренового типа полимера анализировали в условиях динамического изменения отрицательной температуры в режиме размораживания-замораживания. Были получены температурные зависимости внутреннего трения и частоты колебательного процесса, которые свидетельствуют о снижении интенсивности максимумов диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации, которое зависит от продолжительности и количества циклов замораживания-размораживания и соответствует падению дефекта модуля, что связывается с уплотнением структуры полимера.

С учетом данных атомно-силовой микроскопии пришли к заключению, что при обработке полимера в режиме замораживания-размораживания имеет место удаление как гидрофилизованной воды, так и воды из межчастичных областей пленки.

Рост упругих свойств полимера с введением модификатора объяснено их взаимодействием и в результате этого - разрывом водородных межмолекулярных связей.

Дифференциальная обработка температурно-частотных зависимостей позволяет получить картину о протекании диссипативных процессах при динамическом изменении температуры предварительной обработки полимера. На рисунке представлено изменение спектра диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации в латексном акриловом полимере без низкотемпературной обработки (кривые 1) и после предварительного выдерживания при  $-30^{\circ}\text{C}$  (кривые 2).



**Рис. 1.** Дифференциал частоты колебательного процесса  $df/dt$  в немодифицированном (а) и модифицированном (б) полимере

Видно, что эффект предварительного динамического воздействия отрицательной температуры вызывает снижение подвижности макроцепей немодифицированного и модифицированного полимеров и, как следствие, понижение упругости полимера, коррелирующим с пониженными значениями частоты колебательного процесса  $\alpha$ -релаксации.

# ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ 2,5-ДИ(МЕТИЛИЗОКСАЗОЛИЛ)ПАЛЛАДАЦИКЛАХ

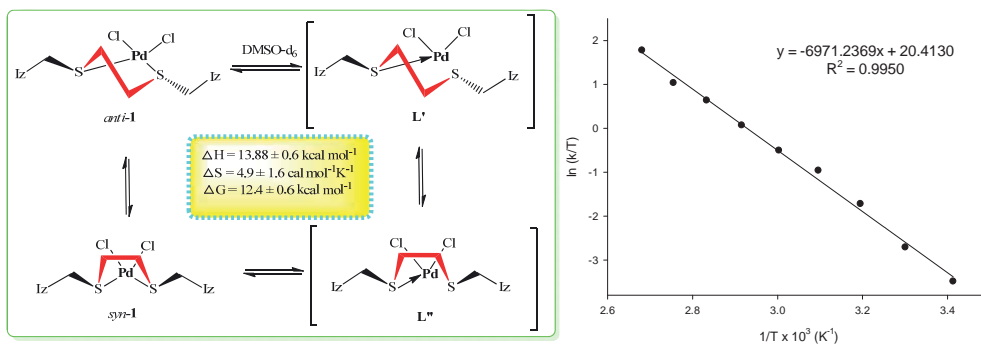
**Ахмадиев Н.С.<sup>1</sup>, Лобов А.А.<sup>2</sup>, Ибрагимов А.Г.<sup>1</sup>, Ахметова В.Р.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа, Россия  
450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141

<sup>2</sup>Уфимский институт химии Российской академии наук, Уфа, Россия  
450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 71  
vnirara@mail.ru

Изучение динамических процессов, протекающих в координационной сфере изомерных металлоциклов, важно для установления деталей механизма их взаимопревращения. Известно, что для пятичленных симметричных металлоциклов возможно образование *син*- и *анти*-стереоизомеров. Следует отметить, что стереоселективность металлоциклов зачастую определяет границы применимости их в синтезе селективных катализаторов, допантов в микроэлектронике, комплексов с переносом заряда, а также агентов для биомедицины [1].

В настоящей работе, нами синтезированы новые палладациклы с использованием полидентатного N,O,S-содержащего лиганда 1,2-бис(сульфанилметил-3,5-диметилизоксазол-4-ил)этана и солей PdX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COO). Было установлено, что в растворе металлоциклы имеют инверсионные изомеры – *анти*- и *син*-формы. На рисунке представлен вероятный процесс изомеризации пятичленного *анти*-изомера **1** (X=Cl) через рециклизацию – с образованием открытоцепных интермедиантов L' и L''. На основании одномерных спектров динамической ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии и линии графика Эринга, была определена температура коалесценции обменных процессов и рассчитан энергетический барьер изомеризации  $\Delta G^{\ddagger}_{298} 12.4 \pm 0.6$  ккал. моль<sup>-1</sup>, а также энтальпия  $\Delta H^{\ddagger} 13.88 \pm 0.6$  ккал. моль<sup>-1</sup> и энтропия активации  $\Delta S^{\ddagger} 4.9 \pm 1.6$  кал моль<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> [2].



**Рис. 1.** Предлагаемый механизм *анти*-, *син*-1 изомеризации в растворе DMSO-d<sub>6</sub> (слева). График Эринга для металлоцикла **1** (X=Cl) (справа).

## Список литературы

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. *Успехи химии*, **2005**, 74, 211-234.
2. Akhmadiev N.S., Mescheryakova E.S., Khisamutdinov R.A., Lobov A.N., Abdullin M.F., Ibragimov A.G., Kunakova R.V., Akhmetova V.R. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 872, 54-62.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Академии наук Республики Башкортостан № 17-43-020292 p\_a и Госзадания АААА-А17-117012610060-7.

# НЕСТЕРЕОТИПНЫЕ ИДЕИ И ПРОНИКНОВЕНИЕ В ПРИРОДУ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ ИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

**Баев А.К.**

*Институт Химии Растворов им. Г. А. Крестова РАН  
alexebaev@mail.ru*

В настоящем докладе на основании экспериментально полученных термодинамических свойств широкого спектра элементоорганических соединений II-VI групп мы обосновываем необходимость выдвижения новых, нестереотипных идей, обеспечивающих вскрытие природы специфических межмолекулярных взаимодействий и проникновение в более глубокое ее понимание и восприятие для создания и развития самой теории специфики взаимодействий:

1. Существование атома углерода в пентакоординированном состоянии и его участие в формировании специфических межмолекулярных взаимодействий с энергией, превышающей энергию водородной связи 10.99 кДж моль<sup>-1</sup> жидкой воды [1, 2];

2. Новый тип внутримолекулярного взаимодействия – обратная дативная связь между атомом углерода С лиганда и центральным атомом А в комплексе ARk C(2e)→A(0e), в этой электронной структуре данная обратная дативная связь существует [3];

3. Несостоятельность модели sp<sup>3</sup>(C)–гибридизации электронной конфигурации атома углерода;

4. Наличие существенно неподеленной 2s<sub>2</sub>(C) – электронной пары, способной смещать электронную плотность на атом акцептора и с атома донора [2];

5. Все связевые вакансии молекулы принимают участие в формировании специфических взаимодействий;

6. Энтальпия (энтропия) испарения (сублимации) взаимосвязана с числом и энергией формируемых молекулой специфических взаимодействий [4].

В докладе вскрываем природу специфического взаимодействия с участием пентакоординированного атома углерода и обсуждаем структурно - энергетическое соответствие формируемых структур с сеткой специфических взаимодействий различных классов элементоорганических соединений с симметричным и несимметричным, циклическим лигандом, их энергии. Полученные энергии формируемых различных типов специфических взаимодействий описываются закономерными рядами стабилизации.

Обосновано, что специфическими взаимодействиями являются межчастичные взаимодействия со смещением электронной плотности связевыми вакансиями контактирующих молекул. Данное взаимодействие является универсальным.

Основываясь на результатах выполненного термодинамического анализа кетонов, спиртов, кислот, альдегидов, сложных эфиров и многих других классов соединений с различающейся длиной предельной и непредельной углеводородной цепи, числом атомов углерода в цикле и других производных этих соединений, мы обсуждаем проблему стабилизации формируемых специфических взаимодействий и водородных связей в закономерных рядах под влиянием различных факторов. Создана единая система энергий специфических взаимодействий.

## ***Список литературы***

1. Baev A.K. *Russ. J. Coord. Chem.*, **1996**, 22, 399.
2. Baev A.K. *Specific Intermolecular Interactions of Organic Compounds*. Springer. Hiedelberg, Dordrecht, London, New York, **2012**, 434 p.
3. Baev A.K., Korolkov D.V. Book of Abstract the XVth FEChem Conference on Organometallic Chemistry. University of Zurich. Svizeland, **2003**, 350.
4. Baev A.K. *General and Applied Chemistry*, **1969**, 1, 197.

## ЛЕТУЧИЕ ФТОРИРОВАННЫЕ $\beta$ -ДИКЕТОНАТЫ ПЛАТИНЫ(II) И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ИЗОМЕРНЫХ ФОРМ

**Байдина И.А., Жаркова Г.И.**

*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, г.Новосибирск, Россия  
630090, Россия, г.Новосибирск, пр.Лаврентьева, д.3.*

Современные тенденции развития высоких технологий неразрывно связаны с постоянным повышением требований к составу и структуре новых функциональных материалов. Наноструктуры и нанослои на основе платиновых металлов являются перспективными материалами для изготовления электродов для медицины и микроэлектроники, интегральных микросхем, микронагревателей, датчиков температуры, катализаторов и т.д.

Одним из наиболее широко используемых методов получения пленок платины является метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) с использованием летучих  $\beta$ -дикетонатов платины. Формирование функциональных слоев осуществляется путем разложения паров исходного прекурсора на поверхности подложки. Тип прекурсора оказывает влияние на характеристики формируемой пленки и на температурные режимы её осаждения. Такие важные характеристики этих соединений как летучесть и термическая стабильность зависят от состава и строения исходного  $\beta$ -дикетона.

В работе впервые приведены обобщенные результаты кристаллохимического и термического исследования изомерных комплексов платины(II) с несимметричными фторированными  $\beta$ -дикетонами общей формулы -  $Pt(R-CO-CH-CO-CF_3)_2$  и их азот-содержащими аналогами –  $Pt(R-C(NH)-CH-CO-CF_3)_2$ , где R=  $CH_3$ ,  $C(CH_3)_3$ . Выделены и охарактеризованы кристаллические фазы *цис*- и *транс*-изомеров, а также их смешанные фазы. В работе обсуждаются основные кристаллохимические характеристики комплексов, параметры металлоциклов и концевых групп в них. Проанализированы особенности дополнительных взаимодействий центрального атома Pt, межмолекулярные взаимодействия молекул в кристаллах и типы упаковок. Рассмотрено участие атомов фтора концевых групп лиганда в дополнительной координации центрального атома, и в межмолекулярных взаимодействиях. Характер построения кристаллов *цис*- и *транс*-изомеров достаточно близок, что способствует их совместной кристаллизации, получению смешанных фаз и вытекающей из этого трудности разделения.

Проведенное термическое исследование также показало близость термических свойств изомеров. Из данных ТГ-исследований следует, что наблюдаемое небольшое различие в летучести комплексов связано, по-видимому, с различной упаковкой молекул изомеров в кристаллической решетке.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПИНЦЕРНОГО ТИПА

**Балабаев А.А.<sup>1</sup>, Гафуров З.Н.<sup>1,2</sup>, Лукони Л.<sup>3</sup>, Джамбастиани Д.<sup>3</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия, 420008, ул. Кремлевская, 18.

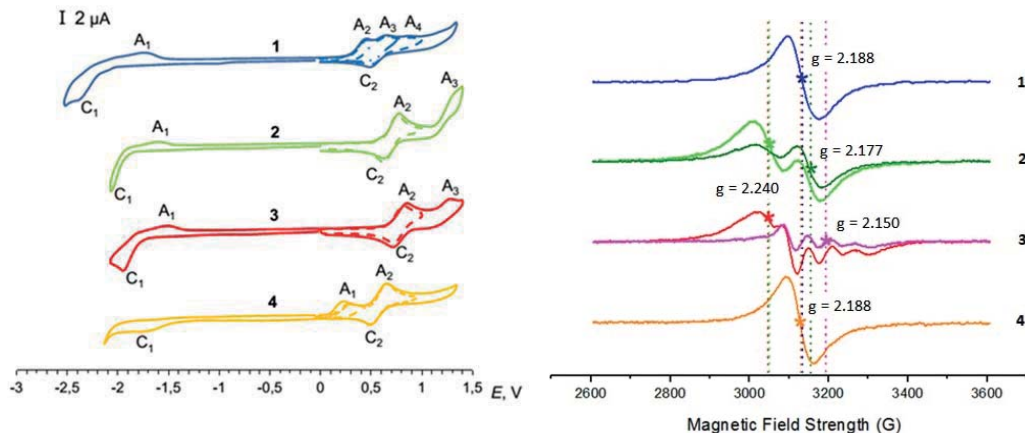
<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия, 420088, ул. Арбузова, 8.

<sup>3</sup>Институт химии металлоорганических соединений (ISCOM-CNR), Флоренция, Италия, 50019, Polo Scientifico FI, Via Madonna del Piano, 10.

*Lesha.all@mail.ru*

Комплексы никеля пинцерного типа являются эффективной альтернативой существующим катализаторам на основе благородных металлов, они обладают высокой селективностью и эффективностью в различных каталитических процессах, поэтому использование таких комплексов является перспективной задачей современной химической науки [1]. Также, важной задачей является поиск новых способов активации данных комплексов для образования каталитически активных форм, так как методы, используемые в настоящий момент являются экологически небезопасными и экономически не выгодными [2].

В данной работе представлено изучение электрохимических свойств новых асимметричных PCN пинцерных комплексов никеля, содержащих пиразолильный и дитретбутил фосфиновый фрагменты и различные атомы галогенов (F (1), Cl (2), Br (3), I (4)) (Рисунок 1), обнаружена возможность электрохимической активации данных комплексов.



**Рис. 1.** ЦВА-кривые и ЭПР-спектры PCN пинцерных комплексов никеля.

## Список литературы

1. Гафуров З.Н., Кагилев А.А., Кантюков А.О., Балабаев А.А., Сияшин О.Г., Яхваров Д.Г. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2018**, 3, 385.
2. Яхваров Д.Г., Трофимова Е.А., Ризванов И.Х., Фомина О.С., Сияшин О.Г., *Электрохимия*, **2011**, 47, 1180.

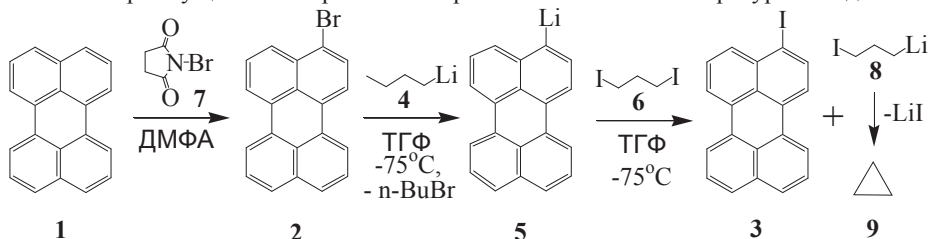
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00177.

## РЕАКЦИЯ 3-ПЕРИЛЕНИЛЛИТИЯ С 1,3-ДИИОДПРОПАНОМ КАК НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 3-ИОДПЕРИЛЕНА

**Барабанов И.И.**

ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д.3  
barabanov@kinetics.nsc.ru

Производные перилена **1** важный класс органических соединений с широким спектром практически полезных свойств. В последние годы основное внимание химиков сфокусировано на получении материалов на основе перилена **1**, представляющих интерес для микроэлектроники. Одним из распространенных подходов, лежащих в основе синтеза таких материалов, является каталитическое кросс-сочетание 3-бромперилена **2** с различными нуклеофилами. При всех достоинствах данный способ сборки периленосодержащих структур имеет существенный недостаток, так как 3-бромперилена **2** обладает низкой реакционной способностью в этих реакциях. Другой пригодный для этих целей субстрат - 3-иодперилена **3** не нашел широкого практического применения в виду его синтетической труднодоступности и низкого выхода. Несмотря на это, 3-иодперилена **3** представляется более привлекательным ключевым полупродуктом в синтезе органических полупроводниковых материалов по сравнению с 3-бромпериленом **2**, поскольку арилиодиды более активны в реакциях каталитического кросс-сочетания. В этой связи, разработан новый путь синтеза 3-иодперилена **3**, основанный на перегалогенировании 3-бромперилена **2** в **3** действием на бромпроизводное **2** *n*-бутиллития **4** и последующем взаимодействии образующегося 3-перилениллития **5** с 1,3-дииодпропаном **6**. Метод открывает возможность синтеза 3-иодперилена **3** из перилена **1** в две препаративные стадии с высоким выходом (~80%) и имеет большое преимущество по сравнению с ранее описанным в литературе методом.



3-Бромперилена **2** получают селективным бромированием перилена **1** N-бромсукцинимидом **7** в ДМФА. Трансформация 3-бромперилена **2** в 3-иодперилена **3** осуществляется в одну препаративную стадию без выделения ариллития **5** из реакционной среды. К смеси 3-бромперилена **2** и ТГФ при -75°C в атмосфере инертного газа прибавляют раствор *n*-бутиллития **4** в гексане и через некоторое время 1,3-дииодпропан **6**. Механизм образования 3-иодперилена **3** из 3-перилениллития **5**, вероятно, включает в себя обмен атома лития в субстрате **5** на атом иода при действии 1,3-дииодпропана **6** и разложение образующегося при этом 3-иодпропиллития **8** на иодид лития и циклопропан **9**. Строение 3-иодперилена **3** не вызывает сомнений и подтверждено современными физико-химическими методами.

### Список литературы

1. Barabanov I.I. A novel method for the synthesis of 3-iodoperylene in Trends in Organic Chemistry, Research Trends: Trivandrum, India, 2017, 18, 107-110.

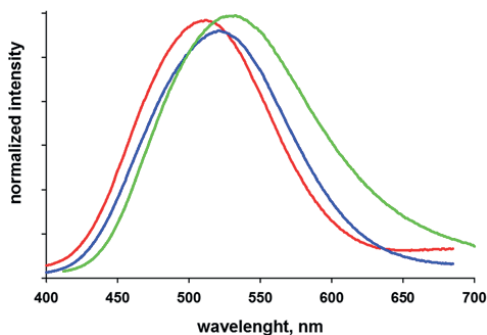
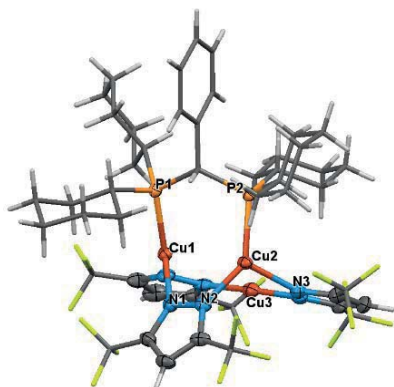
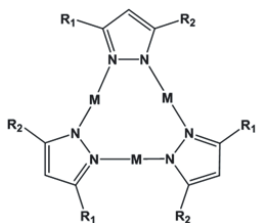
# ПИРАЗОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 11 ГРУППЫ С БИДЕНТАНТНЫМИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

**Баранова К.Ф.<sup>1</sup>, Титов А.А.<sup>1</sup>, Шакирова Ю. Р.<sup>2</sup>, Туник С.П.<sup>2</sup>, Шубина Е.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГУБН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Россия, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28.

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, 26.  
krisbar99@gmail.com

Макроциклические пиразолаты металлов 11 группы вызывают большой интерес благодаря фотолюминесцентным свойствам и способности образовывать супрамолекулярные системы за счет взаимодействий металл-металл [1]. Макроциклы образуют стабильные комплексы с различными основаниями, такими как  $\pi$ -электронные системы, кето-группы, гидриды бора [2]. Данный класс соединений обладает высоким потенциалом для создания светоиспускающих материалов. Возможность управления фотоэмиссионными свойствами возникает за счет варьирования атома металла, заместителей в пиразолатном лиганде и комплексообразования с широким кругом оснований. Пиразолаты серебра(I) и меди(I), модифицированные фосфиновыми лигандами, образуют широкий ряд структур, проявляющих яркую люминесцию. В данной работе представлены новые комплексы трехчленных пиразолатов серебра(I) и меди(I) с бис(дициклогексилфосфино)метаном  $((\text{Cy})_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Cy})_2)$ , бис(дициклогексилфосфино)фенилметаном  $((\text{Cy})_2\text{PCHPhP}(\text{Cy})_2)$  и дифенилфосфинпиридином  $((\text{Ph})_2\text{PPy})$ . Координация фосфорсодержащего лиганда приводит к изгибу плоскости макроцикла. Проведено изучение фотолюминесценции в растворе и твердом состоянии при комнатной температуре и температуре жидкого азота.



**Рис. 1.** Нормализованные спектры эмиссии представленных в работе медных комплексов при комнатной температуре.

## Список литературы

1. Dias H.V.R., Diyabalanage H.V.K., Rawashdeh-Omary M.A., Franzman M.A., Omary M.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12072.
2. Titov, A. A.; Filippov, O. A.; Epstein, L. M.; Belkova, N. V.; Shubina, E. S. *Inorg. Chim. Acta* **2018**, 470, 22.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-73-10369).



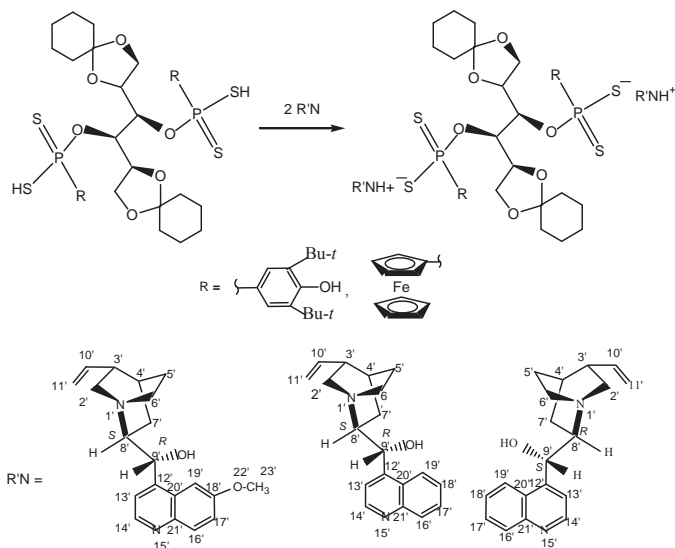
# ХИРАЛЬНЫЕ ДИХИНУКЛИДИНИЕВЫЕ СОЛИ БИСДИТИОФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ 1,2:5,6-ДИ-О-ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕН-D-МАННИТА

**Белов Т.Г.<sup>1</sup>, Шуматбаев Г.Г.<sup>1</sup>, Салихов Р.З.<sup>1</sup>, Низамов И.Д.<sup>1</sup>, Батыева Э.С.<sup>2</sup>,  
Низамов И.С.<sup>1</sup>, Черкасов Р.А.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
belofftimur@mail.ru

Хиральным ионным структурам дитиокислот фосфора, содержащим несколько дитиофосфорильных групп, уделялось недостаточное внимание. Между тем на их основе могут быть созданы новые антимикробные препараты. В связи с этим в настоящей работе проведен синтез хиральных солей бисдитиофосфоновых кислот, исходя из D-маннита в качестве природного источника хиральности. При использовании diketонидной защиты четырех гидроксильных групп D-маннита в реакциях с 2,4-диорганил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами синтезированы оптически активные D-1,2:5,6-бис(циклогексалидендиокси)гексан-3,4-бис(органилдитиофосфоновые) кислоты по методу [1].



Полученные бисдитиофосфоновые кислоты в реакциях с 8S,9R-хинином, 8S,9R-цинхонином и 8R,9S-цинхонином в мягких условиях образуют смеси диастереомерных дихинуклидиниевых солей бисдитиофосфоновых кислот.

## Список литературы

1. Nizamov I.S., Nikitin Ye.N., Belov T.G., Nizamov I.D., Voloshina A.D., Cherkasov R.A. *Heteroatom Chem.*, **2016**, 27, 108-113.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00983 mol\_a, 18-415-160012-р.



## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗОМЕРОВ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)

**Берестова Т.В., Гизатов Р.Р., Кузина Л.Г., Аминова Н.А., Мустафин А.Г.**

*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия  
450076, Россия, г. Уфа ул. Заки Валиди, д. 32  
berestovatv@gmail.com*

Известно, что хелатные аминокислотные комплексы Cu(II) обладают антибактериальным и противогрибковым действием. Кроме того, подобные соединения принимают участие в сборке белковых молекул и могут рассматриваться в качестве моделей активных центров медьсодержащих ферментов [1]. Согласно литературным данным, фармакологическое действие комплексов биогенных металлов в организме может зависеть не только от лигандного окружения металла [2], но и пространственной конфигурации аддендов [3].

С целью интерпретации цис- и транс-изомеров бис- и разнолигандных аминокислотных комплексов Cu(II), а также определения их конформационного состава в кристаллической упаковке, был проведен сравнительный анализ их экспериментальных ИК спектров МНПВО и DFT-расчетов (M06/6-311+G(d)) характеристических полос поглощения в средневолновой области.

Установлено, что максимумы валентных колебаний карбонильной группы  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  цис-изомеров (1614-1622  $\text{cm}^{-1}$ ) смещаются в более длинноволновую область по сравнению с аналогичными максимумами транс-изомеров (1618-1627  $\text{cm}^{-1}$ ), что соответствует представлениям о влиянии характера связи в структурных изомерах аминокислотных комплексов на сдвиг полос поглощения с ИК спектрах [4-5]. Максимумы валентных колебаний, характеризующие частоты  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})+\delta(\text{CH})$  транс-изомеров проявляются в области 1389-1397  $\text{cm}^{-1}$  и имеют большую интенсивность, вероятно, обусловленную наложением полос поглощения в одной области по сравнению с максимумами цис-изомеров (1373-1375  $\text{cm}^{-1}$ ). Для цис-изомеров характерно наличие пика малой интенсивности при 1387-1402  $\text{cm}^{-1}$ .

Результаты квантовохимических расчетов свидетельствуют, что в наиболее выгодной конфигурации транс- и цис-изомеров один из лигандов ориентирован аксиально, а второй экваториально по отношению к плоскому центральному квадрату, что соответствует данным PCA [6]. DFT-расчет такой структуры приводит к локальному минимуму, энергия которого меньше на 17-21 кДж/моль по сравнению с конформерами, лиганды которых расположены экваториально с обеих сторон.

### **Список литературы**

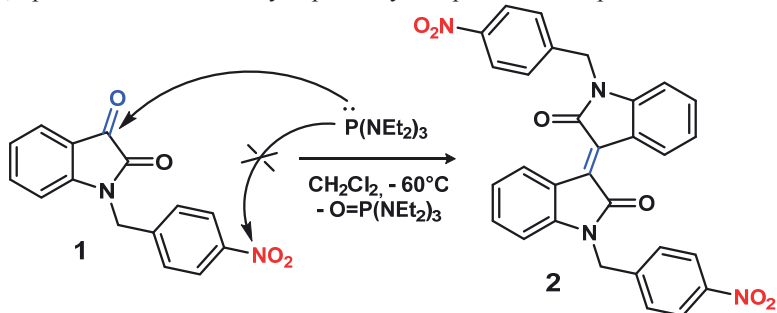
1. Kruppa M., Konig B. *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 3520-3560.
2. Iakovidis I., Delimaris I., Piperakis S.M. *Mol. Biol. Int.*, **2011**, 594529.
3. Shimazaki, Y.; Takani, M., Yamauchi O. *Dalton Trans.*, **2009**, 7854-7869.
4. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, Toronto, **1986**, p. 221.
5. Berestova T.V., Kuzina L.G., Amineva N.A., Faizrakhmanov I.S., Massalimov I.A., Mustafin A.G. *J. Mol. Struct.*, **2017**, *1137*, 260-266.
6. Markovic M., Judas N., Sabolovic J. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 3632-3644.

# РЕГИОХИМИЯ ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЯ НИТРОСОДЕРЖАЩИХ ИЗАТИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИС(ДИЭТИЛАМИНО)ФОСФИНА

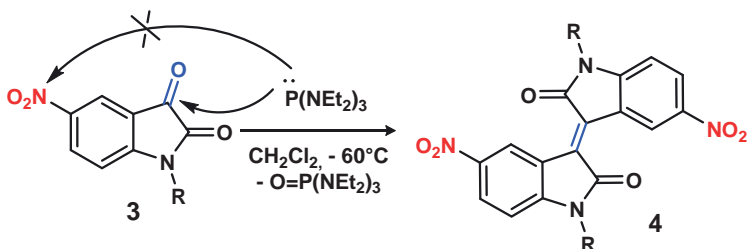
**Богданов А.В., Миронов В.Ф.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
bogdanov@iopc.ru*

Реакция дезоксигенирования соединений со связями C=O, S=O, N=O и т.д. под действием производных трехвалентного фосфора является удобным подходом к синтезу разнообразных органических структур открыто-цепного и циклического строения. В продолжение исследования региохимии дезоксигенирования 1,2-дикарбонильных соединений в данной работе описано взаимодействие производных изатина, содержащих нитро-группу в различных положениях гетероцикла. Так, реакция трис(диэтиламино)фосфина с производным изатина **1**, содержащем 4-нитробензильный заместитель при эндоциклическом атоме азота, протекает по кетонному карбонилу с образованием производного изоиндиго **2**.



В аналогичных условиях в результате реакции производного изатина **3** с трис(диэтиламино)фосфином в качестве единственного продукта было выделено соединение **4**.



Таким образом, взаимодействие производных изатина, содержащих нитро-группу как в 5 положении бензо-фрагмента гетероцикла, так и в структуре заместителя в положении 1, протекает хемоселективно по карбонильной группе с образованием соответствующих функционально замещенных производных изоиндиго.

Работа выполнена при поддержке Программы Фундаментальных Исследований Президиума РАН № 38 «Исследование фундаментальных проблем синтеза и зависимости "структура-свойство" с целью создания новых веществ и материалов».

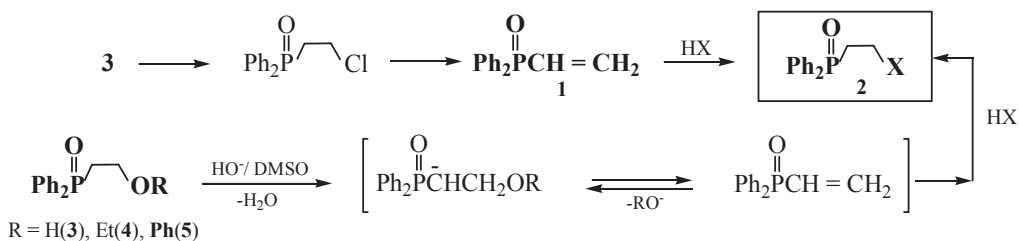
## 2-ФЕНОКСИЭТИЛДИФЕНИЛФОСФИНОКСИД В КАЧЕСТВЕ ЭКВИВАЛЕНТА ВИНИЛДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ.

**Бондаренко Н.А.<sup>1</sup>, Царькова К.В.<sup>1</sup>, Белусь С.К.<sup>1</sup>, Артюшин О.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,  
107076, Россия, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3, bond039@mail.ru

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской  
академии наук, 119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28

Винилдифенилфосфиноксид **1** благодаря своей способности легко присоединять нуклеофильные реагенты широко используется в синтезе β-функциональнозамещенных фосфиноксидов **2** [1]. Ранее было найдено, что те же продукты могут быть получены действием нуклеофильных реагентов в ДМСО в присутствии водной щелочи на 2-гидроксиэтилдифенилфосфиноксид **3** [2], то есть на исходное соединение для синтеза винильного оксида **1**, а также и на 2-алкоксиэтилдифенилфосфиноксиды **4**.



Использование 2-феноксиэтилдифенилфосфиноксида **5** в качестве исходного реагента позволяет осуществить реакцию с менее реакционными нуклеофильными соединениями, которые медленно реагируют с гидрокси- и этоксиэтилными фосфиноксидами **3** и **4**. Следует отметить, что в отличие от соединений **1-4**, фосфиноксид **5** является более доступным реагентом, образующимся с высоким выходом в реакции Арбузова *O*-триметилсилилдифенилфосфинита и β-хлорэтилфенилового эфира.

Реакция 2-феноксиэтилфосфиноксида **5** с нуклеофилами осуществляется в ДМСО в присутствии щелочного агента: водной или твердой щелочи, а также карбонатов калия и цезия. По данным ЯМР <sup>31</sup>P в реакционной смеси исходный фосфиноксид **5** быстро превращается в винильный оксид **1**, который присоединяет нуклеофильный реагент. В отсутствие последнего при нагревании оксида **5** с твердой щелочью в ДМСО при 70°C в течение 1 часа образуется винилфосфиноксид **1** с высоким выходом.

На основе синтезированных вторичных аминов получен ряд третичных аминов, а также моно- и бис-амидов дифенилфосфинилуксусной и дигликолевой кислот с целью исследования их экстракционной способности.

### Список литературы

- а). Кабачник М.И., Медведь Т.Я., Поликарпов Ю.М., Юдина К.С. *Изв. АН СССР. Отд-е хим. наук*, **1962**, 1584-1589; б). Collins D.J., Rowley L.E., Swan J.M. *Austr. J. Chem.*, **1974**, 27, 841-851; в). Matveeva E.V., Petrovskii P.V., Klemenkova Z.S., Bondarenko N.A., Odinets I.L. *Comptes Rendus Chimie*, **2010**, 13, 964-970.
- Бондаренко Н.А., Рудомино М.В., Цветков Е.Н. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, **1990**, 2180-2181.

# DEVELOPMENT OF AN EFFICIENT PROCEDURE FOR OBTAINING ETHERS N-PROTECTED BIS( $\alpha$ -AMINO)PHOSPHINIC ACIDS

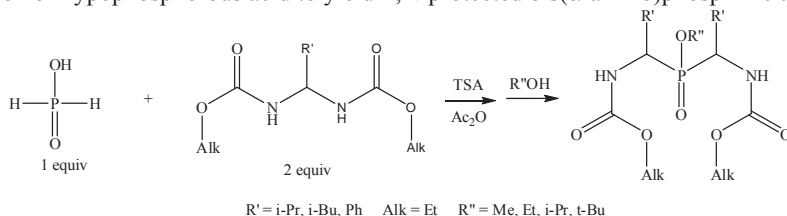
Borodachev A.V.<sup>1</sup>, Vinyukov A.V.<sup>1,2</sup>, Dmitriev M.E.<sup>1</sup>, Ragulin V.V.<sup>1</sup>, Starikov A.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physiologically Active Compounds RAS, Chernogolovka, Russia  
142432, Russia, Chernogolovka, Severniy pr., 1.*

<sup>2</sup>*The Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia  
142432, Russia, Chernogolovka st. Academician Semenov avenue, 1  
0810pudge1988@gmail.com*

Synthesis of N,N'-alkylidenebiscarbamates and their study in reaction with various hydrophosphoryl compounds, as well as their isolation as stable intermediates of three-component carbamate version of Kabachnik-Fields reaction, allowed the development of universal method for the construction of aminophosphoryl function with preservation of protecting groups on a nitrogen atom [1-8]. It was also shown earlier that when processing reaction mass in the carbamate Kabachnik-Fields version with alcohols, monoesters of N-protected  $\alpha$ -aminophosphonic acids were obtained [7].

In this paper, we developed a two-component "double" amidoalkylation procedure for hydrophosphoryl compounds involving N,N'-alkylidenebiscarbamates and hypophosphorous acid followed by treatment with various alcohols (Scheme 1). The proposed procedure allowed amidoalkylation of hypophosphorous acid to yield P,N-protected bis( $\alpha$ -amino)phosphinic acids.



**Scheme 1.** Preparation of P- and N-protected bis( $\alpha$ -amino)phosphinic acids

## References

1. Dmitriev M.E., Ragulin V.V. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 2613-2616.
2. Dmitriev M.E., Rossinec E.A., Ragulin V.V. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2011**, 81, 898-910.
3. Дмитриев М.Э., Рагулин В.В. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2013**, 83, 1681-1687.
4. Dmitriev M.E., Ragulin V.V. *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 1634-1636.
5. Dmitriev M.E., Ragulin V.V. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2012**, 82, 1919-1922.
6. Vinyukov A.V., Dmitriev M.E., Ragulin V.V. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2015**, 85, 192-195.
7. Vinyukov A.V., Dmitriev M.E., Ragulin V.V. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elements*, **2016**, 192, 437-441.
8. Vinyukov A.V., Borodachev A.V., Starikov A.S., Afanasyev A.V., Dmitriev M.E., Lednev B.V., Ragulin V.V. *Mendeleev Commun.*, **2018**, 28, 295-296.

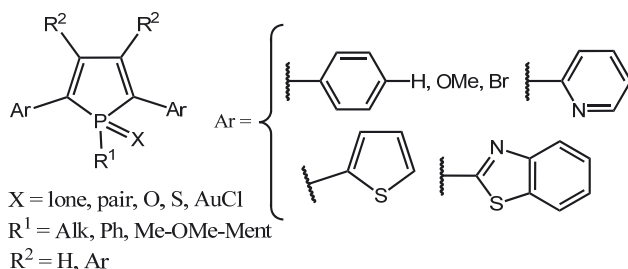
This work was supported by grants from the Russian Foundation for Basic Research № 18-03-00643 and 18-03-01123.

# QUANTUM CHEMICAL STUDY OF EXCITED STATE PROPERTIES OF LUMINESCENT PHOSPHOLES

**Burganov T., Katsyuba S., Zagidullin A., Oshchepkova, E., Petrov A., Miluykov V.**

*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS,  
Kazan, Russia  
timk90@mail.ru*

Phospholes (5-membered phosphorus-containing heterocycles) are the most well studied P-heteroles to date. Their photophysical properties have been carefully studied in the great number of works (see for example [1-4] and references therein) revealing them as efficient luminescent chromophores. Selected phospholes emitting light in the visible spectral region have been used as active layers in applications of organic electronics, namely, as non-linear optical materials and organic light-emitting diodes. At the same time there are only a few reports on the calculations of photophysical properties of the ground state of phospholes with the use of time-dependent DFT (TD-DFT) approach, while the excited states have not been treated theoretically.



**Fig. 1.** Structural formulas of considered phospholes

Herein we demonstrate as TD-DFT calculations with the use of hybrid PBE0 functional and def-TZVP Alrich's basis set provide an excellent cost-effective computational approach for the treatment of the excited states of phospholes (Figure 1). The general geometrical changes taking place upon excitation and bearing a common character in the series of considered compounds have been established. It has been demonstrated that conjugation of P-heterole with exocyclic aryl fragments makes the main impact on the ground-state (electronic absorption) properties of the considered systems. The main structural transformations of the excited states responsible for emission properties are shown to occur mostly inside the P-heterole ring causing change in bonds ordering upon excitation.

The general good agreement between the experiments and the calculations found for the considered systems suggests that the applied theoretical approach can be used as an effective predictive tool for the rational design of luminescent phospholes.

## References

1. Zagidullin A.A., Bezkishko I.A., Miluykov V.A., Sinyashin O.G. *Mendeleev Commun.*, **2013**, 23, 117–130.
2. Baumgartner T., Reau R. *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 4681–4727.
3. Baumgartner T. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, 1613–1622.
4. Szucs R., Riobe F., Escande A., Joly D., Bouit P.A., Nyulaszi L., Hissler M. *Pure Appl. Chem.*, **2017**, 89, 341–355.

This work was supported by the Council on Grants of the Russian Federation President MK-3105.2017.3.

# AN EFFICIENT ONE-POT PROCEDURE OF "DOUBLE" AMIDOALKYLATION OF HYDROPHOSPHORYL COMPOUNDS

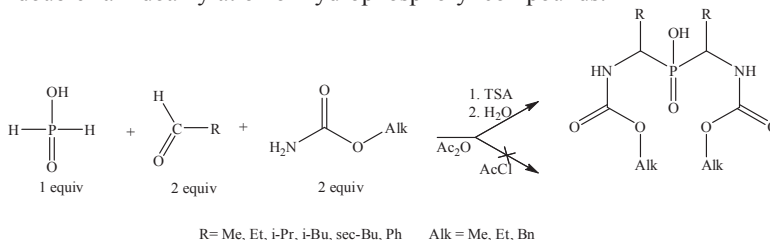
**Vinyukov A.V.<sup>1,2</sup>, Borodachev A.V.<sup>1</sup>, Dmitriev M.E.<sup>1</sup>, Ragulin V.V.<sup>1</sup>, Starikov A.S.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Physiologically Active Compounds RAS, Chernogolovka, Russia  
142432, Russia, Chernogolovka, Severniy pr., 1.*

<sup>2</sup>*The Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia  
142432, Russia, Chernogolovka st. Academician Semenov avenue, 1  
acca\_88@mail.ru*

At the present time, a sufficient number of complex and multistage methods for synthesis of symmetric bis ( $\alpha$ -aminoalkyl) phosphinic acids, which are potential inhibitors of HIV-1 protease, have been described in literature [1-6].

In present study, we used data from studies of a three-component carbamate version of Kabachnik-Fields reaction conducted earlier in our laboratory [8-10] to create a convenient single-step procedure for «double» amidoalkylation of hydrophosphoryl compounds using the example of hypophosphorous acid [10]. As a result, we succeeded in obtaining and isolating a number of symmetric N-protected bis ( $\alpha$ -aminoalkyl) phosphinic acids with various hydrocarbon radicals R and protecting groups on nitrogen atom Alk (Scheme 1), and also suggest a possible mechanism for the reaction of "double" amidoalkylation of hydrophosphoryl compounds.



**Scheme 1.** "Double" amidoalkylation of hypophosphorous acid

## References

- Grobelyny D., Wondrak E.M., Galardy R.E., Oroszlan S. *B&hem. Biophys. Res. Commun.*, **1990**, 169, 1111.
- Erickson J., Neidhart D.J., VanDrie J., Kempf D.J., Wang X.C., Norbeck D.W., Plattner J.J., Rittenhouse J.W., Turon M., Wideburg N., Kohlbrenner W. E., Simmer R., Helfrich R., Paul D.A. *Science*, **1990**, 249, 527.
- Peyman A., Budt K.-H., Spanig J., Stowasser B., Ruppert D. *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 4549.
- Maier L. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1979**, 178, 157-169.
- Peyman A., Wagner K., Budt K.-H., Spanig J., Ruppert D., Meichsner C., Paessens A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1994**, 4, 1191.
- Tyka R., Hagales G., Boetzel R. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem*, **1991**, 62, 75-81.
- Dmitriev M.E., Ragulin V.V. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 2613-2616.
- Vinyukov A.V., Dmitriev M.E., Ragulin V.V. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2015**, 85, 192-195.
- Vinyukov A.V., Dmitriev M.E., Ragulin V.V. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **2016**, 192, 437-441.
- Vinyukov A.V., Borodachev A.V., Starikov A.S., Afanasyev A.V., Dmitriev M.E., Lednev B.V., Ragulin V.V. *Mendeleev Commun.*, **2018**, 28, 295-296.

This work was supported by grants from the Russian Foundation for Basic Research № 18-03-00643 and 18-03-01123.

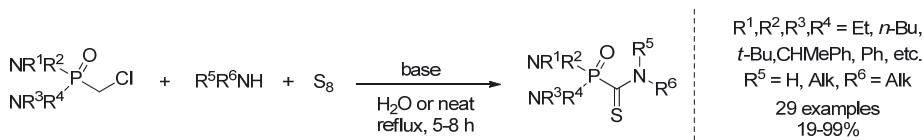
# СИНТЕЗ АМИДОВ ФОСФОРИЛТИОУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ПО РЕАКЦИИ ВИЛЬГЕРОДТА-КИНДЛЕРА В УСЛОВИЯХ «ЗЕЛеноЙ» ХИМИИ

**Волкова Ю.А., Козлов М.А., Козлов А.С., Комков А.В., Заварзин И.В.**

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинский проспект, д. 47  
yavolkova@gmail.com

Амиды фосфорилтиоуравьиной кислоты (АФК) - малоизученный класс элементоорганических соединений, обладающий большим потенциалом в сельском хозяйстве, металлокомплексном катализе и материаловедении [1]. Методы синтеза АФК значительно ограничены и, как правило, сопряжены с необходимостью использования нестабильных, токсичных и малодоступных реагентов. В частности, можно отметить наиболее часто используемые: присоединение изотиоцианатов к фосфинам, амидирование фосфорильных производных тиоугольной кислоты и реакцию триалкилфосфитов с хлорангидридом диметиламида тиоугольной кислоты [2]. В связи с чем, актуальной является разработка новых методов синтеза АФК, отвечающих таким требованиям современного органического синтеза, как простота исполнения, атом-экономичность и безопасность.

В настоящей работе нами разработан новый метод синтеза АФК на основе реакции Вильгеродта-Киндлера, соответствующий требованиям концепции «зеленая химия». Было показано, что амиды хлорметил-фосфоновой кислоты **1** гладко вступают в трёх-компонентную реакцию с аминами **2** и серой (**3**) в воде или в отсутствии растворителя с образованием АФК **4**.



Выходы продуктов варьируются от умеренных до количественных. Реакция носит общий характер для первичных и вторичных алифатических аминов, а также нечувствительна к наличию различных функциональных групп в аминной компоненте. Единственное ограничение метода связано с его низкой эффективностью в отношении аминов ароматического ряда.

## Список литературы

1. a). Doepp H., Doepp D. *Science of Synthesis*, **2004**, 17, 223-355; b). Hagen H., Becke F. Ger. Offen. **1971**, DE 1947192 A 19710325.
2. a). Wen L., Sun Y., Zhang J., Guo W., Li M. *Green Chem.*, **2018**, 20, 125-129, b) Kovalenko L.V., Buvashkina N.I. *Russ. J. Gen. Chem.*, **1994**, 64, 1460-1467, c). Pudovik A.N., Khairullin, V.K., Vasyanina M.A. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1988**, 58, 1489-1491.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 18-73-00321.

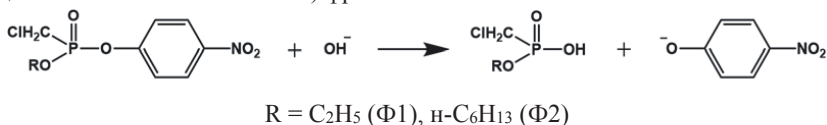


# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РАСЩЕПЛЕНИЯ ЭФИРОВ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ АМФИФИЛОВ С ПРИРОДНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Габдрахманов Д.Р., Кузнецова Д.А., Семенов В.Э., Валеева Ф.Г.,  
Захаров С.В., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное  
подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии  
наук», Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
Nemez1988@yandex.ru*

Предложены мицеллярные катализаторы для расщепления фосфонатов различной гидрофобности на основе катионных амфифилов, содержащих в своей структуре природный (пиримидиновый или глюкаминовый) фрагмент.



**Рис. 1.** Схема щелочного гидролиза фосфонатов различной гидрофобности

В рамках исследования пиримидинсодержащих амфифилов в качестве основы для нанореакторов изучен широкий круг моно-, ди- и тетракаатионных амфифильных соединений различной структуры. Установлено, что варьируя структуру пиримидинсодержащего амфифила можно добиться регулирования скорости реакции в широких пределах (от ингибирования в 5 раз до катализа в 4 раза). Обнаружено, что по своему влиянию на скорость расщепления фосфонатов, все супрамолекулярные катализаторы этого типа могут быть разделены на 3 типа:

- 1) амфифилы, ингибирующие гидролиз субстратов Ф1 и Ф2. В эту группу входят дикаатионные болаформные ПАВ, тетракаатионные макроциклические амфифилы (пиримидинофаны) с низкой гидрофобностью и жестким спейсерным фрагментом или циклической головной группой;
- 2) амфифилы, ингибирующие гидролиз субстрата Ф1, но катализирующие расщепление субстрата Ф2. В данную группу входят моно-, ди- и тетракаатионные амфифильные соединения с промежуточной или высокой гидрофобностью и жестким спейсерным фрагментом
- 3) амфифилы, катализирующие гидролиз субстратов Ф1 и Ф2. К этому типу амфифилов относятся дикаатионные ПАВ с высокой гидрофобностью и гибкими спейсерными фрагментами.

В случае использования в качестве супрамолекулярных катализаторов систем на основе глюкаминсодержащего ПАВ зафиксировано значительное ускорение реакции в обоих случаях (25 раз в случае Ф1 и 200 раз для Ф2). Показано, что величину каталитического эффекта нанореакторов данного типа можно регулировать в широких пределах путем добавок гидротропных добавок (салицилат натрия, бензоат натрия, тозилат натрия).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-43-160015.



## БИЯДЕРНЫЕ И ТЕТРАЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (I) С 10-АРИЛФЕНОКСАРСИНАМИ

Галимова М.Ф.<sup>1</sup>, Мусина Э.И.<sup>1</sup>, Мусин Р.Р.<sup>2</sup>, Добрынин А.Б.<sup>1</sup>, Карасик А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

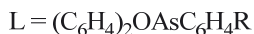
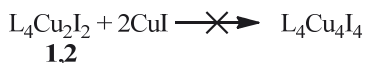
<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68  
elli@iopc.ru

На сегодняшний день комплексы с галогенидами меди (I) представляют большой интерес благодаря способности галогенидов меди (I) образовывать структуры с различной топологией и разнообразию фотофизических свойств [1]. В большой степени состав и структура комплексов зависит от геометрии и стерических особенностей лиганда, типа растворителя, в котором проводится реакция и соотношения реагентов [2].

Недавно нами было продемонстрировано, что 10-(арил)феноксарсины с иодидом меди образуют устойчивые комплексы состава  $L_4Cu_2I_2$  с ромбоидной или складчатой геометрией  $Cu_2I_2$ -фрагмента [3]. При взаимодействии вышеуказанных лигандов с иодидом меди в соотношении 1:1 образуются тетраядерные комплексы состава  $L_4Cu_4I_4$ . Однако было обнаружено, что в некоторых случаях независимо от стехиометрического соотношения всегда образуются комплексы состава  $L_4Cu_2I_2$ .

Данная работа посвящена изучению взаимопревращений комплексов и выявление продукта термодинамического контроля.

Так, добавление к димерным комплексам  $L_4Cu_2I_2$  **1** и **2** двух эквивалентов иодида меди даже при нагревании в ацетонитриле не приводит к превращению комплекса и сопровождается выделением исходного комплекса. В то же время добавление к комплексу **3** состава  $L_4Cu_4I_4$  четырех эквивалентов лиганда приводит к образованию димерного комплекса. Полученные данные свидетельствуют о том, что комплексы состава  $L_4Cu_2I_2$  являются продуктами термодинамического контроля.



**Схема 1.** Анализ влияния условий синтеза на результат комплексообразования

### Список литературы

1. Benito Q., LeGoff X. F., Nocton G., Fargues A., Garcia A., Berhault A., Kahlal S., Saillard J.-Y., Martineau C., Trebosc J., Gacoïn T., Boilot J.-P., Perruchas S. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 4483-4494.
2. Bartos P., Taborsky P., Necas M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2016**, *191*, 645-647.
3. Musina E.I., Galimova M.F., Musin R.R., Dobrynin A.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A., Karasik A.A., Sinyashin O.G. *Chemistry Select*, **2017**, *2*, 11755–11763.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160022.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ С КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИДЕНТАННЫХ АЗОСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

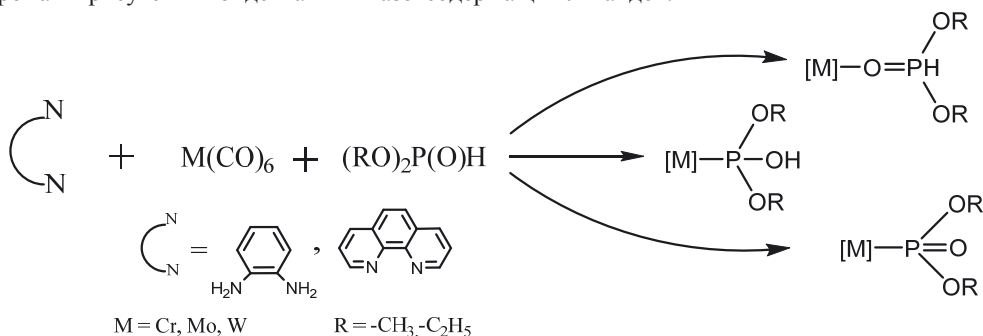
Галимуллин Р.Н., Андреева М.А., Колпакова Е.В., Курамшин А.И., Галкин В.И.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань  
ramis-fenix@mail.ru.

Малостадийные и селективные методы получения соединений со связью Р–С обусловлен широкими возможностями их применения на практике. Они используются в органическом синтезе [1], фармацевтике [2] и материаловедении [3], причем наиболее притягательными в плане практического применения являются соединения с фрагментом С–Р(=О)

Ранее было показано, что диалкилфосфиты взаимодействуют с  $M(CO)_6$  с образованием фосфаметаллорганической частицу, содержащей стабилизированную гидрокситаутомерную форму фосфита. [1]

Нами была осуществлена попытка провести каталитическое присоединение ряда гидрофосфорильных соединений – диалкилфосфитов к гексакарбонилметаллам группы хрома в присутствии бидентантных азотсодержащих лигандов.



Обнаружено, что в реакционных смесях, содержащий эквивалентные количества комплексов металла и лигандов, реакция диалкилфосфитов с металлокомплексами меняет свое направление в зависимости от типа лиганда металла и растворителя.

## Список литературы

1. Zhao D., Wang R. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 2095-2108.
2. George A., Veis A, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 4670-4693.
3. Benin V., Durganala S., Morgan A.B. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 1180-1190.
4. Allen Jr.A., Manke D.R., Lin W. *Tetrahed. Lett.*, **2000**, *41*, 151-154.
5. Plotnikova A.V, Kuramshin A.I, Galkin V.I. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2016**, *191 (11-12)*, 1568-1569.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-33-00445.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-БРОМДИГИДРОФУРАН-2-(3H)-ОНА С ТРИФЕНИЛ АРСИНОМ, ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ И ТРИФЕНИЛАМИНОМ

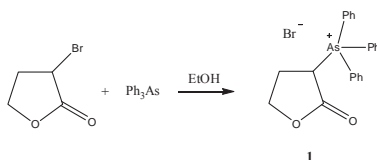
**Галкин В.И.<sup>1</sup>, Бахтияров Д.И.<sup>1</sup>, Бахтиярова Ю.В.<sup>2</sup>, Аксунова А.Ф.<sup>1</sup>, Шулаева М.П.<sup>1</sup>, Поздеев О.К.<sup>2</sup>, Галкина И.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18; vig54@mail.ru

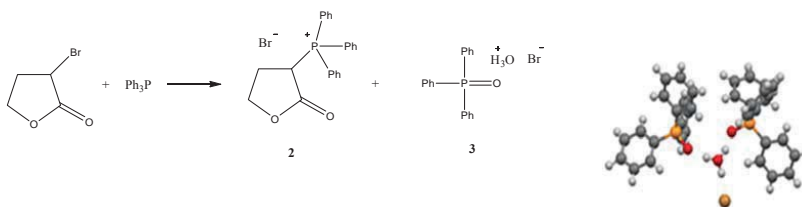
<sup>2</sup>Казанская государственная медицинская академия, Казань, Россия, 420012, Казань, ул. Муштары, 11

Лактоны являются биологически активными соединениями, представляют собой внутримолекулярные циклические сложные эфиры оксикислот и встречаются во многих природных соединениях или образуются в процессе биологических превращений [1-5].

Взаимодействие  $\gamma$ -лактон с  $(\text{Ph})_3\text{As}$  протекало при кипении этанола в течение 72 часов. После удаления растворителя бесцветный продукт закристаллизовался и по данным ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии получена соль арсония **1** с сохранением лактонного цикла.



Реакции  $\gamma$ -лактона в этаноле, диэтиловом эфире, и ацетонитриле с  $(\text{Ph})_3\text{P}$  протекали также без раскрытия лактонного цикла. По данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектра с выходом 70% в диэтиловом эфире образуется соль фосфония **2** с  $\delta_r$  26.30 м.д. и комплекс (10%) оксония бромид с  $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{O}$  (**3**) с  $\delta_r$  41.73 м.д.



В результате проведенных реакций получены стабильные соли арсония и фосфония, а получить соли аммония не удалось, так как при взаимодействии  $\gamma$ -лактона с трифениламиноном при широком варьировании условий реакции были выделены исходные соединения. Состав и строение полученных продуктов установлены комплексом физико-химических методов исследования. Полученные арсониевые и фосфониевые соли обладают высокой антибактериальной и антимикотической активностью по отношению к патогенной микрофлоре человека и животных.

## Список литературы

1. Schep L.J., Knudsen K., Slaughter R.J., Vale J.A. *Clin Toxicol (Phila)*, **2012**, 50 (6), 458-463.
2. Volpi R., Chiodera P., Caffara P. *Psychoneuroendocrinology*, **2000**, 25(2), 179-185.
3. Thai D., Dyrir J.E., Benowitz N.L. *J. Of Clinical Psychopharmacology*, **2006**, 26(5), 524-529.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ ЛИГАНДОВ ПИНЦЕРНОГО И КАРБЕНОВОГО ТИПОВ

**Гафуров З.Н.<sup>1,2</sup>, Лукони Л.<sup>3</sup>, Джамбастиани Д.<sup>3</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>**

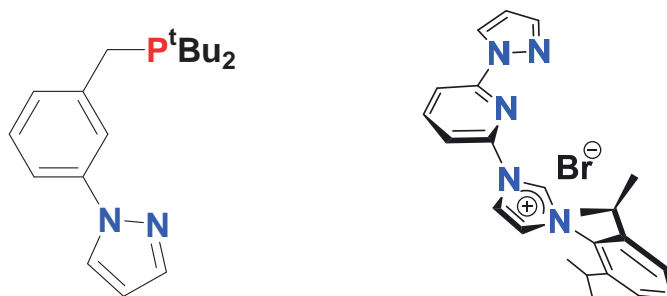
<sup>1</sup> Казанский федеральный университет, Казань, Россия, 420008, ул. Кремлевская, 18.

<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия, 420088, ул. Арбузова, 8.

<sup>3</sup> Институт химии металлоорганических соединений (ISCOM-CNR), Флоренция, Италия, 50019, Polo Scientifico FI, Via Madonna del Piano, 10.  
zufargo@gmail.com

За последние десятилетия лиганды пинцерного типа и лиганды, содержащие *N*-гетероциклические карбеновые фрагменты привлекают возрастающий интерес в связи с уникальными свойствами образуемых ими координационных соединений [1]. Сильные  $\sigma$ -донорные и относительно слабые  $\pi$ -акцепторные свойства *N*-гетероциклических карбенов делают их схожими с фосфиновыми лигандами в координационной химии [2]. Более того, данные карбены являются более сильными основаниями, чем фосфины, и их стереоэлектронные свойства могут быть легко настроены за счет окружающих заместителей. Эти лиганды имеют важное значение в металлоорганической и координационной химии. Их комплексы с переходными металлами применяются в качестве гомогенных катализаторов различных процессов, в том числе в процессах кросс-сочетания органических галогенидов [3].

В данной работе представлен синтез новых асимметричных лигандов пинцерного типа, содержащего пиразолильный и дитретбутил фосфиновый фрагменты и стерически загруженного пиразолил-пиридильного *N*-гетероциклического карбенового лиганда (Рис. 1).



**Рис. 1.** PCN пинцерный и *N*-гетероциклический карбеновый лиганды.

### Список литературы

1. Гафуров З.Н., Кагилов А.А., Кантюков А.О., Балабаев А.А., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. *Изв. АН. Сер. Хим.*, **2018**, 67(3), 385.
2. Гафуров З.Н., Кантюков А.О., Кагилов А.А., Балабаев А.А., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. *Изв. АН. Сер. Хим.*, **2017**, 73 (9), 1529.
3. Luconi L., Gafurov Z.N., Rossin A., Tuci G., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G., Giambastiani G. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 470, 100.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00177.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ САМООРГАНИЗОВАННЫХ НАНОСИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТИ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭПР/ДЭЯР

**Гафуров М.Р.<sup>1</sup>, Грачева И.Н.<sup>1</sup>, Мамин Г.В.<sup>1</sup>, Ганеева Ю.М.<sup>1,2</sup>, Юсупова Т.Н.<sup>1,2</sup>, Орлинский С.Б.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Казанский федеральный университет, Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия..

<sup>2</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Арбузова 8 420088 Казань, Россия.  
marat.gafurov@kpfu.ru

Широкий класс материалов и явлений в физике, химии, социальных науках описывается моделями сложных самоорганизованных систем (ССОС) [1]. Количество составляющих элементов в *наноразмерных* ССОС ограничено и они, как правило, различны. Применение «классических» подходов, разработанных для изучения ССОС, зачастую неэффективно при анализе сложных самоорганизованных наносистем (СНС). Для их изучения необходимо разрабатывать новые или модифицировать имеющиеся экспериментальные подходы. Мы представляем результаты экспериментального изучения характера связей, ответственных за самоорганизацию СНС, импульсными техниками электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) в сильных магнитных полях ( $B \approx 3.4$  Тл) на примере нефтяных асфальтенов, используя нативные ванадил-порфириновые парамагнитные центры / комплексы (ВПК).

Агрегирование асфальтенов (размер которых колеблется в диапазоне 1,5-2,4 нм, а молекулярная масса 400-1000 а.е.м.) и образование асфальтеновых отложений представляют собой серьезную проблему при добыче, транспортировке и переработке нефтяных систем, обуславливая интерес к изучению их структуры и свойств, однако сведения об участии ванадия в процессах агрегирования асфальтенов достаточно противоречивы [4, 1]. С целью изучения характера связи ВПК с молекулой асфальтенов были исследованы изменения ЭПР/ДЭЯР спектров исходных асфальтенов и асфальтеновых пленок, адсорбированных на частицы оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) из асфальтеновых растворов различной концентрации. Благодаря анизотропии спектров ЭПР ВПК, зарегистрированы спектры ВПК с ориентацией магнитного поля  $B_0$  перпендикулярно ( $B_1$ ) и вдоль ( $B_2$ ) и плоскости изолированной молекулы ВПК [5]. Основные отличия наблюдались в спектрах ДЭЯР протонов для асфальтенов и асфальтеновых пленок в центральной части для обоих значений  $B_0$  ( $B_1$  и  $B_2$ ) и в появлении пары новых расщеплений в спектре ДЭЯР при  $B_0 = B_2$ . Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ассоциация большей части нефтяных ВПК с асфальтенами, скорее всего, обусловлена функциональностями, присоединенными к порфириновому кольцу, а не  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиями ароматических колец с порфириновыми центрами. Предложенный подход может оказаться полезен для понимания механизмов самоорганизации сложных наносистем широкого класса органических объектов.

## Список литературы

1. Третьяков Ю.Д. *Успехи химии*, **2003**, 72, 731-763.
2. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. *Успехи химии*, **2011**, 80, 1034-1050.
3. Мартянов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Kazarian S.G. *Успехи химии*, **2017**, 86, 999-1023.
4. Biktagirov T., Gafurov M., Mamin G., Gracheva I., Galukhin A., Orlinkii S. *Energy Fuels*, **2017**, 31, 1243.

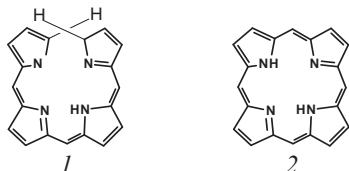
Авторы благодарны А.В. Галухину (КФУ) за предоставленные образцы. Работа выполнена при финансовой поддержке программы повышения конкурентноспособности КФУ («5-100»).

## ИЗОПОРФИРИНЫ – ТАУТОМЕРЫ ПОРФИРИНОВ

Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Койфман О.И.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.  
mega2010@mail.ru*

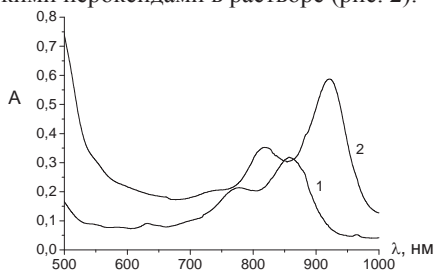
Изопорфирины **1** являются таутомерами порфиринов **2**, у которых разрушено макроциклическое сопряжение в следствие присутствия насыщенного ( $sp^3$ ) мостикового атома углерода. Они содержат три  $sp^2$  и один  $sp^3$ -гибридизованный мезоуглерод и один NH (рис. 1) [1].



**Рис. 1.** Структурные формулы порфирина **1** и изопорфирина **2**.

Интерес к изопорфиринам обусловлен тем, что они являются промежуточными соединениями в ряде каталитических природных процессов [1], образуются при полимеризации виниловых мономеров в присутствии иницирующих систем «металлопорфирин – пероксид бензоила» [2], кроме того, они обладают биологической активностью и теоретически могут быть фотосенсибилизаторами [1].

Установлено, что порфирилаты кобальта (II) и цинка при взаимодействии с пероксидом бензоила и пероксидом лаурила в хлороформе при соотношении реагентов от эквимольного до 100-кратного избытка пероксида образуют соответствующие изопорфирилаты. Методом ЭСП и ЭПР-спектроскопии изучена кинетика процесса взаимодействия порфирилатов кобальта и цинка с органическими пероксидами в растворе (рис. 2).



**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения изопорфирилата цинка (**1**) и изопорфирилата кобальта (**2**)

Выявлены закономерности образования изопорфирилатов кобальта в присутствии органических пероксидов.

### *Список литературы*

1. Mwakwari S.C., Wang H., Jensen T.J., Vicente M., Smith K.M. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2011**, 15, 918-929.
2. Исламова Р.М., Назарова С.В., Койфман О.И. *Макрогетероциклы*, **2011**, 4(2), 97-105.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00986, ЭПР-измерения выполнены в рамках Государственного задания, проект № 4.9109.2017/7.8. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

# МЕТОДОЛОГИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА В НЕАРОМАТИЧЕСКИХ АЗОМЕТИНОВЫХ СИСТЕМАХ – СИНТЕЗ ПЕНТАФТОРФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ 2*H*-ИМИДАЗОЛОВ И ИХ N-ОКСИДОВ

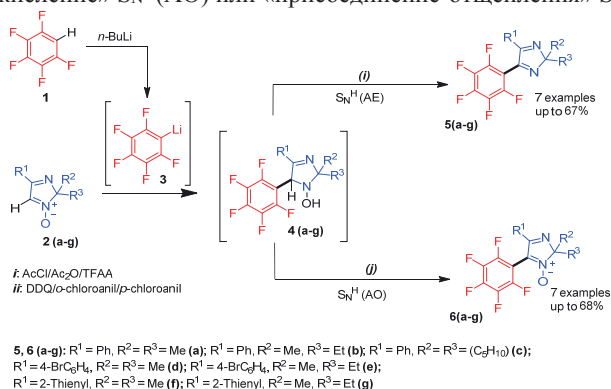
Горлов Д.А.<sup>1</sup>, Никифоров Е.А.<sup>1</sup>, Мосеев Т.Д.<sup>1</sup>, Вараксин М.В.<sup>1,2</sup>,  
Чупахин О.Н.<sup>1,2</sup>, Чарушин В.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский Федеральный Университет, ул. Мира 19., 620002  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт Органического синтеза, Уральское отделение российской академии наук,  
ул. С. Ковалевской 22, 620041 Екатеринбург, Россия  
chupakhin@ios.uran.ru

Фторсодержащие органических соединения, в частности, полифтор(гетеро)арены, нашли широкое распространение как перспективные материалы для медицинской и криохимии, молекулярной электроники и др. областей. Благодаря высокой электроотрицательности и малому размеру введение атомов фтора в молекулу повышает вероятность проявления физиологической активности, улучшает биодоступность, физические и фотофизические свойства материалов.

Разработка новых эффективных методов получения ранее неизвестных азагетероциклических пентафторфенил-замещенных соединений представляет собой актуальную задачу современного органического синтеза. Показано, что пентафторфениллитий **3** вступает в прямое, некатализируемое переходными металлами C-Li/C-H сочетание с 2*H*-имидазол-1-оксидами **2(a-g)**. Данные превращения, вероятнее всего, проходят через стадию образования малоустойчивых  $\sigma^H$ -аддуктов **3(a-d)**, которые под действием окислителя (DDQ, *o*-хлоранила, *n*-хлоранила) трансформируются в соответствующие пентафторфенил-содержащие 2*H*-имидазол-1-оксиды **6a-d**. Напротив, под действием элиминирующего агента (AcCl, Ac<sub>2</sub>O, TFAA)  $\sigma^H$ -аддукты **3(a-d)** превращаются в пентафторфенил-содержащие 2*H*-имидазолы **5(a-g)**. Таким образом, данные реакции следует рассматривать как нуклеофильное замещение водорода, реализуемое по схеме «присоединение-окисление» S<sub>N</sub><sup>H</sup>(AO) или «присоединение-отщепления» S<sub>N</sub><sup>H</sup>(AE).



Синтезированные ранее неизвестные пентафторфенилзамещенные 2*H*-имидазолы, которые представляют потенциальный интерес в области медицинской химии и молекулярной электроники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта 18-73-00088.

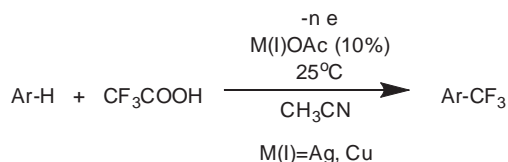
# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ФТОРАЛКИЛИРОВАНИЯ

**Гриненко В.В., Хризанфоров М.Н., Стрекалова С.О., Грязнова Т.В., Будникова Ю.Г.**

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
grinenkovaeriy@gmail.com*

Перфторалкильная группа, благодаря ее уникальным электронным свойствам и высокой метаболической стабильности, является незаменимым структурным элементом для фармацевтической и агрохимической промышленности [1]. На сегодняшний день существует множество методов введения фторалкильной группы в структуру органической молекулы, однако наиболее актуальным является метод введения ее путем прямой С-Н функционализацией, так как он соответствует таким принципам зеленой химии, как атом-экономика, малоотходность и т.д. [2].

Именно поэтому, целью нашей работы является создание удобной методики синтеза перфторалкилгетероариллов (азотсодержащих ароматических и гетероароматических соединений) через электрокаталитическую активацию С-Н связей ароматических субстратов комплексами AgOAc и CuOAc в реакции с CF<sub>3</sub>COOH.



**Схема 1.** Электрохимическая реакция перфторалкилирования азотсодержащих ароматических и гетероароматических соединений, катализируемая комплексом серебра и меди.

В результате серии экспериментов показана возможность электрокаталитического фторалкилирования С-Н связей ароматических и гетероароматических соединений. Отличительной особенностью реакции является то, что она реализуется без использования каких-либо дополнительных реагентов – оснований, окислителей или восстановителей.

## **Список литературы**

1. Purser S., Moore P. R., Swallow S., Gouverneur V. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 320.
2. Khrizanforov M., Khrizanforova V., Mamedov V., Zhukova N., Strekalova S., Grinenko V., Gryaznova T., Sinyashin O., Budnikova Y. *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 820, 82-88.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ грант №14-23-00016.



# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ NI САЛЕНОВОГО ТИПА С НИТРОКСИЛЬНЫМИ СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

**Гром С.И.<sup>1</sup>, Машковцев Д.Н.<sup>2</sup>, Алексеева Е.В.<sup>1</sup>, Сизов В.В.<sup>1</sup>, Левин О.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д. 26.

<sup>2</sup>Университет Кюсю, Фукуока, Япония  
8190395, Япония, префектура Фукуока, Фукуока.  
grom\_sergeri\_90@mail.ru

Используемые в настоящее время катодные материалы батарей содержат относительно редкие тяжелые металлы, что ограничивает возможные объемы их производства, создает сложности утилизации отходов и, как следствие, ведет к удорожанию конечной продукции [1].

Возможным решением этих проблем является использование в качестве катодного материала проводящих полимеров, содержащих органические свободные радикалы, в частности нитроксильный радикал. Наличие радикальной части ведет к возможности использования высоких токов, благодаря чему зарядку батарей можно проводить за минуты, что особенно актуально для растущего рынка мобильных устройств. Полимерная часть не только обладает собственной ёмкостью, но и обеспечивает перемещение заряда по системе [1].

Существуют работы по созданию подобных катодов на основе популярных проводящих полимеров [2]. Альтернативой им могут служить координационные электропроводящие полимеры, наиболее перспективными из которых являются комплексы металлов (в первую очередь никеля) с лигандами саленового типа (SalEn – N’N’-бис(салицилиден)-этилендиамин).

Целью представленной работы было изучение методами DFT влияния нитроксильных фрагментов на электронную структуру комплексов никеля саленового типа. Проведен сравнительный анализ разных вариантов введения радикала в комплексы типа [Ni(SalEn)] в различных степенях окисления для мономерных и молекул. Установлены вклады фрагментов в процесс окисления комплексов, определены энергетические эффекты последовательного отрыва электронов и показана зависимость окисления нитроксильных групп от особенностей их строения и положения в комплексе.

На основании проведенных исследований сформулированы основные принципы введения нитроксильных заместителей, при соблюдении которых можно ожидать улучшения важных в электрохимических приложениях характеристик комплексов.

## **Список литературы**

1. Janoschka T., Hager M.D., Schubert U.S. *Advanced Materials*, **2012**, 24, 6397–6409.
2. Nevers D.R., Brushett F.R., Wheeler D.R. *Journal of Power Sources*, **2017**, 352, 226–244.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 16-13-00038.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИАРИЛСУРЬМЫ С ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Губанова Ю.О.<sup>1</sup>, Шарутин В.В.<sup>1</sup>, Шарутина О.К.<sup>1</sup>, Жмышкова Ю.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Россия, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76  
ulchik\_7757@mail.ru

Известно, что триарилсурьма в присутствии окислителей реагирует с дигидроксибензолами, в зависимости от положения функциональных групп, образуя мономерные, макроциклические и продукты полимерного строения [1]. Однако, взаимодействием трифенилсурьмы с фталевой и 4-оксибензойной кислотами в присутствии пероксида водорода (1:2:1, диэтиловый эфир, 20°C) получены дифталат и бис(4-оксибензоат) трифенилсурьмы [2]. Другие производные бифункциональных кислот в литературе не описаны.

Установлено, что продуктами реакции триарилсурьмы с 2,3- и 2,6-дигидроксибензойными кислотами являются дикарбоксилаты триарилсурьмы общей формулы  $Ar_3Sb(C(O)OR)_2$  ( $Ar=Ph$ ,  $R=2,6-C_6H_3(OH)_2$  (I);  $Ar=Ph$ ,  $R=2,3-C_6H_3(OH)_2$  (II);  $Ar=p-Tol$ ;  $R=2,6-C_6H_3(OH)_2$  (III)), при этом гидроксильная группа не принимает участие в реакции (Рис.1).

Тригонально-бипирамидальная координация атомов сурьмы искажена в различной степени, атомы сурьмы выходят из экваториальной плоскости на 0.022, 0.018, 0.01, расстояния Sb–O составляют 2.141(3) и 2.106(4) Å, 2.119(3) и 2.108(2) Å, 2.1379(15) и 2.1412(15) Å для I, II, III соответственно. Структурная организация в кристаллах бис(диоксибензоатов) триарилсурьмы обусловлена межмолекулярными водородными связями по типу  $=O \cdots H-O$ .

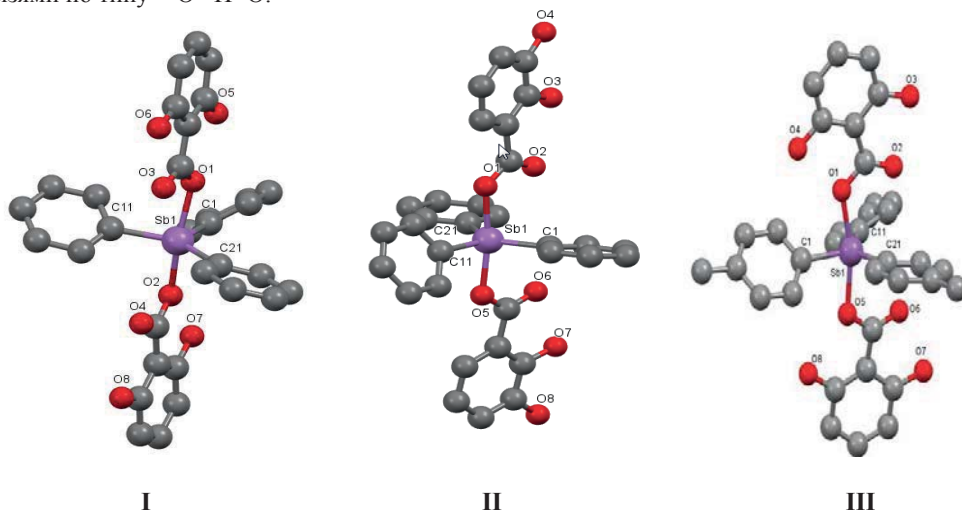


Рис.1. Молекулярная структура бис(диоксибензоатов) трифенилсурьмы

## Список литературы

1. Додонов В.А., Федоров А.Ю., Усятинский Р.И. и др. *Изв. АН. Сер. Хим.*, **1995**, 4, 748–751.
2. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. *Ж. неорг. химии*, **2014**, 59, 1178–1186.

## АНТИМИКРОБНЫЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТЕТРААРИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ.

**Гумерова С.К.<sup>1,2</sup>, Хасиятуллина Н.Р.<sup>1</sup>, Сапунова А.С.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>,  
Миронов В.Ф.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
Россия, Казань

420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8 литера А

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия.

420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

syumbelya07@mail.ru

Фосфониевые соли привлекают большое внимание исследователей в области химиотерапии благодаря проявлению ими антимикробных, противоопухолевых, антиоксидантных свойств. Были синтезированы и протестированы на биологическую активность восемь представителей 1,4-дигидроксизамещенных тетраарилфосфониевых солей, полученных на основе производных *para*-бензо- и нафтохинонов.

Антимикробная активность для каждого из веществ была определена в общей сложности на шести музейных штаммах грамположительных, грамотрицательных бактерий и грибов стандартными методами [1]. Гемолитическую активность исследуемых соединений определяли колориметрическим методом, основанном на сравнении оптической плотности раствора исследуемого вещества с кровью с оптической плотностью крови при 100 % гемолизе. Для исследований использовали 10% взвесь эритроцитов человека [2]. Оценку цитотоксического действия тетраарилфосфониевых солей на нормальных и опухолевых линиях человека проводили путем подсчета жизнеспособных клеток с помощью многофункциональной системы Cytell Cell Imaging (GE Healthcare Life Science, Швеция), используя приложение Cell Viability BioApp, которое позволяет точно подсчитать количество клеток и оценить их жизнеспособность на основании интенсивности флуоресценции.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные тетраарилфосфониевые соли проявляют селективное действие в отношении тест-штаммов грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus* 209 P и *Bacillus cereus* 8035). Соединения-лидеры по антибактериальной активности в 2-4 раза превосходят коммерческий препарат хлорамфеникол.

Все исследованные соединения не проявляют высокой гемолитической активности. Степень гемолиза в самых высоких концентрациях не превышает 12%. Соединения-лидеры в диапазоне своих минимальных ингибирующих и минимальных бактерицидных концентраций не обладают гемолитической активностью (гемолиз составляет 0%).

Исследованные фосфониевые соли проявляют цитотоксическое действие на опухолевых линиях M-Hela, MCF7, PC3, но менее токсичны в отношении нормальных клеток печени и эмбриона легкого человека.

Таким образом, исследованные тетраарилфосфониевые соли могут рассматриваться в качестве новых потенциальных антимикробных и противоопухолевых препаратов.

### **Список литературы**

1. Семенов В.Э., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Стробыкина А.С., Гиниятуллин Р.Х., Сайфина Л.Ф., Николаев А.Е., Крылова Е.С., Зобов В.В., Резник В.С. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2015**, 12, 2885-2896.
2. Волошина А.Д., Семенов В.Э., Стробыкина А.С., Кулик Н.В., Крылова Е.С., Зобов В.В., Резник В.С. *Биоорганическая химия*, **2017**, 2, 197-204.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00224 мол\_а.

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МЕМБРАННО-ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ДИФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ДИАЗАПОДАНДОВ

**Давлетшина Н.В.<sup>1</sup>, Гайнуллин А.З.<sup>1</sup>, Ахмадуллина Л.И.<sup>1</sup>, Гайнеев А.М.<sup>1</sup>, Насыров И.Р.<sup>1</sup>,  
Чибирев Е.О.<sup>1</sup>, Гарифзянов А.Р.<sup>1</sup>, Ившин К.А.<sup>2</sup>, Катаева О.Н.<sup>2</sup>, Черкасов Р.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Каз.НЦ РАН, Казань,  
420088, Россия, г. Казань, ул. А.Е. Арбузова, д. 8  
kurnosova.nataliya@yandex.ru

В настоящее время в основе создания новых высоких технологий, таких как синтез биологически активных веществ и высокоэффективных катализаторов, использование ионселективных электродов, жидкостная экстракция и мембранный транспорт лежит комплексообразующая способность аналитических реагентов, поэтому поиск новых эффективных и селективных комплексонов является актуальной задачей химии. В этой связи перспективными реагентами являются линейные аналоги краун-эфиров и криптандов – поданды с терминальными фосфорильными группами.

С использованием реакции Кабачника-Филдса нами была получена серия фосфорилсодержащих диазаподандов с различными заместителями у атомов азота и фосфора общей формулы:  $R_2P(O)CH_2NR'ZNR'CH_2P(O)R_2$ , где  $R' = H$ ,  $R = C_8H_{17}$ ,  $Z = (CH_2)_4$  **1**;  $R' = H$ ,  $R = C_8H_{17}$ ,  $Z = (CH_2)_6$  **2**;  $R' = H$ ,  $R = C_8H_{17}$ ,  $Z = CH_2CHCH_3(CH_2)_2$  **3**;  $R' = H$ ,  $R = C_8H_{17}$ ,  $Z = (CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3$  **4**;  $R' = H$ ,  $R = p-C_6H_4$ ,  $Z = (CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3$  **5**;  $R' = H$ ,  $R = p-C_6H_4$ ,  $Z = (CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2$  **6**;  $R' = C_4H_9$ ,  $R = p-C_6H_4$ ,  $Z = (CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3$  **7**;  $R' = (p-C_6H_4)_2P(O)CH_2$ ,  $R = p-C_6H_4$ ,  $Z = (CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3$  **8**;

Все полученные переносчики были использованы в процессе мембранного транспорта моно- и полиосновных органических кислот и ионов редкоземельных металлов в условиях диализа. Установлено, что в переносе моноосновных субстратов с увеличением длины углеводородной цепочки в ряду муравьиная-уксусная-пропионовая-бутановая кислоты наблюдается увеличение доли неиндуцированного транспорта в связи с увеличением растворимости субстрата в органической фазе [1].

В серии изученных переносчиков наименьшие потоки характерны для органических кислот имеющих дополнительные гидроксильные группы в молекуле (виноградная, *d*-винная, *d,l*-яблочная кислоты) вероятно по причине образования Н-комплексов между молекулами воды и субстрата, что создает дополнительное препятствие для транспорта последнего из отдающей в мембранную фазу.

Установлено, что введение бутильных фрагментов **7** и дополнительной фосфорильной группы **8** к атомам азота терминальных аминотетилфосфиноксидных групп азаподандов приводит к снижению эффективности переноса ионов неодима, самария и гадолиния и увеличению селективности к иону скандия по сравнению с переносчиками **5** и **6**.

Нами была установлена кристаллическая и молекулярная структура металлокомплекса фосфорилированного диазаподанда **6**. В медном комплексе дентатность лиганда равна пяти, координация осуществляется через два атома кислорода фосфорильной группы, два атома азота и один эфирный атом кислорода полиэфирной цепочки, шестое координационное место занимает молекула воды [2]

### Список литературы

1. Collander R. *Acta Chem. Scand*, **1951**, 5, 774-780.
2. Гарифзянов А.Р., Давлетшина Н.В., Гайнуллин А.З., Ившин К.А., Катаева О.Н., Черкасов Р.А. *Журн. общ. химии*, **2018**, 88, 162-165.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-03-00458).

# КЕРАСОМООБРАЗУЮЩИЕ ЛИПИДЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТАБИЛЬНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Дениева З.Г., Буданова У.А., Себякин Ю.Л.

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия  
119571, Россия, г. Москва пр-т Вернадского, д. 86  
zaret03@mail.ru*

На сегодняшний день кремний-органические гибридные конструкции, называемые керасомами, являются перспективными средствами доставки лекарственных препаратов в клетки благодаря способности доставлять и контролируемо высвобождать лекарства различной природы [1, 2].

Как и липосомы, керасомы представляют собой бислойные агрегаты, при этом их поверхность модифицирована силоксановой сетью -Si-O-Si-, которая позволяет преодолеть главный недостаток липосом – их низкую стабильность в физиологических условиях, которая часто приводит к преждевременному высвобождению инкапсулированных лекарственных средств, вызывая нежелательные побочные реакции [3].

Керасомы построены из керасомообразующих липидов (КОЛ), которые в ходе самопроизвольной сборки и золь-гель процесса образуют сферические везикулы [4]. Структура липидов включает полярный фрагмент, содержащий производные кремния, соединительное звено и гидрофобный блок, состав которого может варьироваться.

Целью данного исследования является синтез двух новых КОЛ, различающихся составом гидрофобного звена, и изучение физико-химических свойств водных дисперсий полученных соединений.

Схема синтеза основана на блочном методе наращивания компонентов липидов. Основой КОЛ является диэтаноламин. Гидрофобные блоки составляют остатки миристиновой кислоты (М-М) и комбинация миристиновой и олеиновой кислот (М-О). Структуры полученных соединений подтверждены данными ИК- и <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии. Для создания керасомальных дисперсий использован метод гидратации тонкой пленки. Изучена эффективность встраивания в везикулы противоопухолевого препарата доксорубина (DOX). Результаты исследованных физико-химических свойств приведены в таблице.

**Таблица 1.** Сравнительная характеристика физико-химических свойств новых КОЛ.

| КОЛ | Загрузка | Средний диаметр, нм | Индекс полидисперсности | Дзета-потенциал, мВ | Эффективность встраивания, % |
|-----|----------|---------------------|-------------------------|---------------------|------------------------------|
| М-М | -        | 71±0,4              | 0,219                   | 18,62±0,02          | -                            |
|     | DOX      | 100±0,1             | 0,257                   | 19,68±0,03          | 61±0,08                      |
| М-О | -        | 80±0,4              | 0,271                   | 39,94±0,03          | -                            |
|     | DOX      | 113±0,1             | 0,276                   | 79,99±0,06          | 92±0,04                      |

## **Список литературы**

1. Li S., Jiang J., Zhu S., Yan Y., Huang G., He D. *Gen. Chem.*, **2017**, 3, 194–201.
2. Liang X., Li X., Jing L., Xue P., Jiang L., Dai Z. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 16113–16121.
3. Kikuchi J., Yasuhara K., Cavrak M. *Adv. in Biomim. Croatia. Tech.*, **2011**, 231–250.
4. Sarychev G.A., Mironova M.S., Budanova U.A., Sebyakin Yu.L. *Mend. Commun.*, **2017**, 27, 155–156.

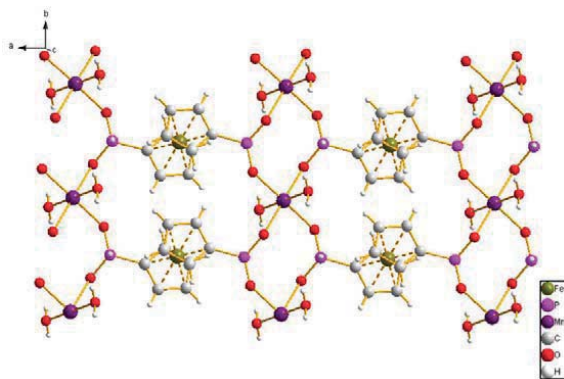
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-04-01010.

# РОЛЬ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ В ТВЕРДОФАЗНОМ ПЕРЕНОСЕ ЭЛЕКТРОНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТНОГО ЭНЕРГОЕМКОГО МАТЕРИАЛА

Доленговский Е.Л., Хризанфоров М.Н., Шекуров Р.П., Герасимова Т.П., Милуков В.А.,  
Синяшин О.Г., Будникова Ю.Г.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
khrizanforov@gmail.com

Металлоорганические каркасы (MOF) или пористые координационные полимеры (CP) привлекают большое внимание из-за их структурного разнообразия, что позволяет использовать их для различных целей: хранение газа, катализ, ионный обмен, молекулярный магнетизм, люминесценция, энергоёмкие материалы и т.д. Благодаря явлению гибкости в координационных полимерах (MOF), возникает широкий спектр возможностей их применения, когда структурные изменения при адсорбции/десорбции сопровождаются одновременным изменением физических свойств. Структурные исследования координационных свойств фосфорсодержащих кислот показали их способность связывать металлы, образующие стабильные фрагменты М-О-Р-О-М. В сочетании с магнитными ионами фосфиновая кислота может образовывать магнитные координационные соединения с мостиками О-Р-О, обеспечивающие обменные взаимодействия между магнитными центрами [1-2]. Ряд основных р-элементных атомов (N, O, S) может делокализовать свои электронные одиночные пары в пустые атомные орбитали  $Li^+$ -катиона и, следовательно, позволить прямое орто-металлирование ароматического кольца. В контексте пар кислот Льюиса в эту категорию также входят взаимодействия между атомами железа и карбокатионами или ионами силиция. В рамках данной работы рассматривается синтез поли(1,1'-ферроцендиил-бис(*H*-фосфинатов)) переходных металлов. (Рис.1)



**Рис. 1.** Структура поли(1,1'-ферроцендиил-бис(*H*-фосфината)) марганца

Проведено изучение физико-химических свойств и оценена возможность интеркалировать/деинтеркалировать  $Li^+$ .

## Список литературы

1. Shekurov R., Miluykov V., Kataeva O., Krivolapov D., Sinyashin O., Gerasimova T., Büchner B. *Cryst. Growth Des.*, **2016**, *16*, 5084-5090.
2. Gerasimova T., Shekurov R., Gilmanova L., Laskin A., Katsyuba S., Kovalenko V., Sinyashin, O. *J. Mol. Struct.*, **2018**, *1166*, 237-242.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 14-73-10139.



# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЯДЕРНЫХ (ПСЕВДО)МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ *мезо*-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ(IV)

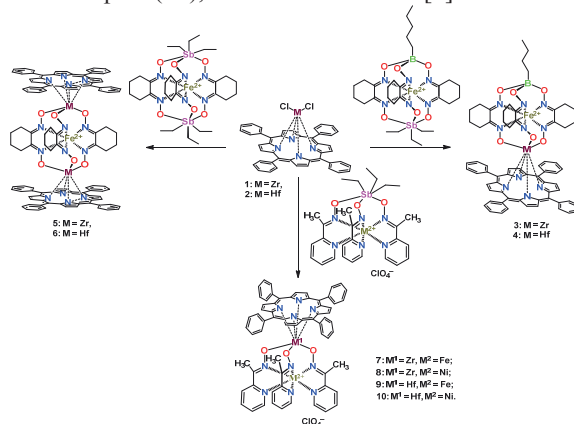
**Дудкин С.В.<sup>1</sup>, Белов А.С.<sup>1</sup>, Савкина С.А.<sup>1</sup>, Лебедь Е.Г.<sup>1</sup>, Волошин Я.З.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинский проспект, д. 31  
sdudkin@ineos.ac.ru

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) и их псевдомакробициклические аналоги являются представителями класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также спектральными характеристиками [1].

Гибридные би- (3 и 4) и трёхядерные (5 и 6) комплексы железа(II) со сшивающими цирконий- и гафний(IV)-содержащими тетрапиррольными фрагментами были получены по схеме 1 переметаллированием триэтилсурьмяных предшественников под действием порфириноватов циркония и гафния(IV), как кислот Льюиса [2].



**Схема 1.**

Псевдоклатрохелатные биядерные комплексы железа (7 и 9) и никеля(II) (8 и 10) были получены с высокими выходами с использованием аналогичного синтетического подхода, представленного на схеме 1.

Состав и строение новых биядерных гибридных комплексов установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, ИК, полиядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом РСА; были также изучены редокс- и физико-химические свойства полученных новых соединений.

## Список литературы

1. Voloshin Y.; Belaya I.; Krämer R. *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*. Springer, 2017.
2. Dudkin S.V., Erickson N.R., Vologzhanina A.V., Novikov V.V., Rhoda H.M., Holstrom C.D., Zatsikha Yu.V., Yusubov M.S., Voloshin Ya.Z., Nemykin V.N. *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 11867-11882.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00368).

# АВ ІНІТІО ІССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА ХРИЗИНА С ЦИНКОМ

Дюсекеева А.Т., Кездикбаева А.Т., Пустолайкина И.А., Нуркадиров Д.К., Курманова А.Ф, Кутжанова К.Ж.

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан  
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28  
dyusekeeva\_at@mail.ru

Хризин является растительным изофлавоноидом с выраженными антиоксидантными свойствами. Часто используется спортсменами для восстановления гормонального баланса, так как имеет антиэстрогенный эффект. Однако хризин характеризуется низким уровнем усвоения вещества из пищеварительного тракта, поэтому в настоящее время ведется поиск способов повышения биологической доступности данного препарата [1–2]. Наличие в хризине гидроксильных и кето-групп обуславливает его способность к комплексообразованию с ионами металлов, что повышает растворимость, а, следовательно, и эффективность препарата.

Экспериментально был получен комплекс хризина с ионами цинка (II) с соотношением лиганд:металл 2:1. Целью настоящего исследования ставилось первопринципное моделирование и идентификация комплексов хризина с ионами Zn(II). Исходя из особенностей строения молекулы хризина геометрии двух типов комплекса были получены методом UHF в базе 6-31G с помощью программного комплекса Gaussian-2009. Оптимизированные структуры исследуемых комплексов представлены на рисунке 1.

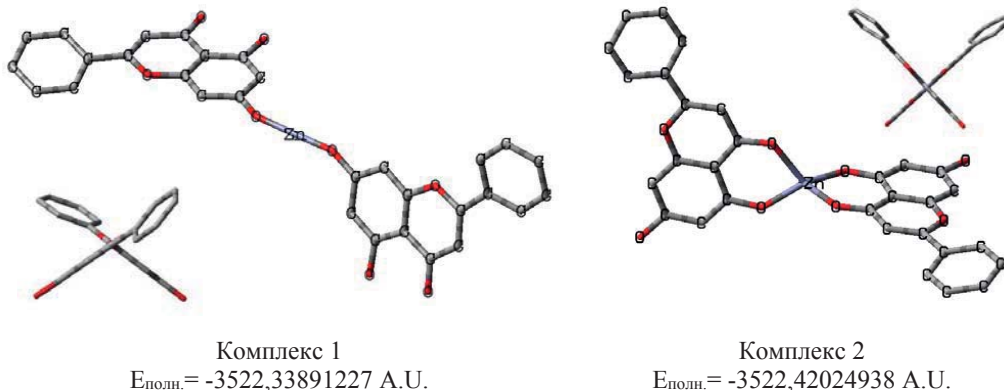


Рис. 1. Оптимизированные структуры основного состояния комплекса хризина с Zn (II).

Как видно из представленных на рисунке 1 структур, в комплексе 1 хризин является монодентантным лигандом, в то время в комплексе 2 хризин проявляет себя как бидентантный лиганд. При этом комплекс 2 имеет четко выраженную хелатную структуру и на 213,55 кДж/моль термодинамически более стабилен, чем комплекс 1. Интересно отметить, что оба комплекса не являются планарными структурами: плоскости двух молекул хризина ортогональны по отношению друг к другу в комплексе 2 и расположены под углом  $\approx 120^\circ$  в комплексе 1.

## Список литературы

1. Walle T., Otake Y., Brubaker J.A., Walle U.K., Halushka P.V. *Br. J. Clinical Pharmacol.*, **2001**, 51 (2), 143–146.
2. Nabavi S.F., Braidly N., Habtemariam S., Orhan I.E., Daglia M., Manayi A., Gortzi O., Nabavi S.M. *Neurochem. Int.*, **2015**, 90, 224–231.



## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ХЛОР(ПЕНТАГАЛОГЕНАРОКСИДОВ) ТРИФЕНИЛ- И ТРИС(3-ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ

**Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К.**

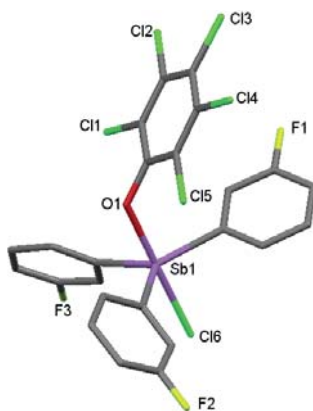
*Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия  
454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76,  
distorshn\_94@mail.ru*

Несмотря на структурное разнообразие органических соединений пентавалентной сурьмы, некоторые типы соединений, включая смешаннолигандные производные сурьмы(V) общей формулы  $Ar_3SbXY$ , где X и Y представляют собой различные электроотрицательные заместители, структурно охарактеризованы в литературе в меньшей степени.

Хлор(пентафторфеноксид), хлор(пентахлорфеноксид) трифенилсурьмы и хлор(пентахлорфеноксид) трис(3-фторфенил)сурьмы были получены с выходом до 74 % по реакции дихлорида триарилсурьмы с соответствующим диароксидом триарилсурьмы (1:1 мольн.) в бензоле в стеклянной ампуле при нагревании на водяной бане в течении часа с последующим добавлением гептана и концентрированием раствора до выпадения кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Полученные соединения также были идентифицированы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

По данным РСА, в кристаллах соединений  $Ph_3SbCl(OC_6F_5)$  и  $Ph_3SbCl(OC_6Cl_5)$  присутствуют по два типа кристаллографически независимых молекул. Атомы сурьмы в молекулах хлор(пентагалогенароксидов) триарилсурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с гетероатомами в аксиальных положениях (рисунок). Значения аксиальных и экваториальных углов близки к идеальным значениям. Длина аксиальной связи  $Sb-Cl$  превышает длину  $Sb-O$  и экваториальных связей  $Sb-C$ . Интересно отметить, что среднее значение длин связей  $Sb-Cl$  и  $Sb-O$  в исходных дигалогенидах и диароксидах триарилсурьмы соответственно близки к аналогичным значениям в полученных хлор(пентагалогенароксидах) триарилсурьмы.

Молекулярная упаковка в кристаллах соединений характеризуется наличием слабых межмолекулярных контактов, таких как  $C(Ph)-H \cdots F$ ,  $C(Ph) \cdots H$ ,  $Cl \cdots Cl$ ,  $Cl \cdots F$ .



**Рис. 1.** Структура хлор(пентахлорфеноксида) трис(3-фторфенил)сурьмы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России № 4.6151.2017/8.9.

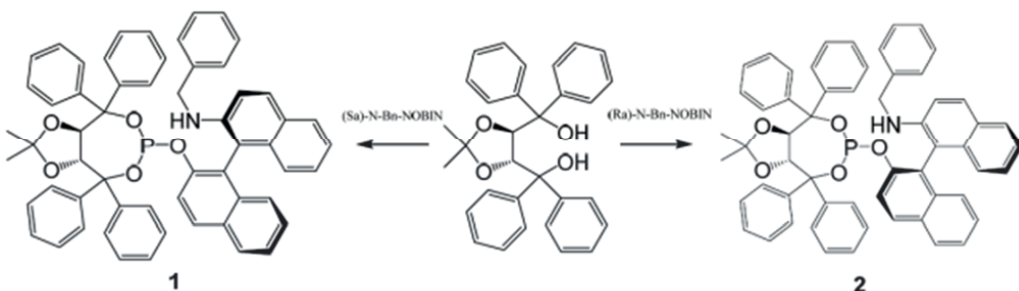
# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ФОСФИТНОЙ ПРИРОДЫ В ПРОЦЕССАХ АСИММЕТРИЧЕСКОГО АЛЛИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

**Жеглов С.В.<sup>1</sup>, Новиков И.М.<sup>1</sup>, Гаврилов В.К.<sup>1</sup>, Чучелкин И.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «РГУ имени С.А. Есенина», Рязань, Россия  
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.  
s.zheglov@rsu.edu.ru

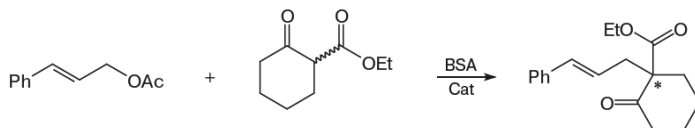
Новые лиганды были синтезированы путем конденсации (R,R)-TADDOL с  $PCl_3$  при каталитическом действии N-метилпирролидона (NMP) и последующей реакции с (Sa)- или (Ra)-N-Bn-NOBIN.

Палладиевые каталитические системы на их основе обеспечили высокие результаты в модельных процессах асимметрического аллильного замещения: при этом в алкилировании (E)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом, где в качестве предкатализатора применяли  $[Pd(allyl)Cl]_2$  — достигнуто до 98% ee.



Фосфит (Sa)-N-Bn-NOBIN (1) обеспечивает отличную энантиоселективность (до 98% ee) и преимущественное образование (R)энантиомера продукта каталитической реакции. Существенно большая конверсия и асимметрическая индукция наблюдаются в среде  $CH_2Cl_2$ . Фосфит (Ra)-N-Bn-NOBIN (2) обеспечивает меньшую энантиоселективность, при этом также образуется (R)-энантиомер.

Кроме этого, полученные фосфиты были испытаны в катализируемом палладием аллильном алкилировании циннамилацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом. В этом случае четвертичный хиральный центр образуется на атоме углерода, принадлежащем нуклеofilу. Отметим, что асимметрический каталитический синтез соединений, содержащих четвертичные  $C^*$ -стереоцентры, представляет собой достаточно непростую задачу. Во всех опытах наблюдаются средняя конверсия исходного субстрата, при этом энантиомерная чистота продукта достигала 90% ee.



Таким образом, показано, что влияние на формирование определенного энантиомера в каталитическом цикле вносит фрагмент ((R,R)-TADDOL), который относится к числу наиболее доступных энантиоочищенных диолов и широко используется в качестве высокоэффективного асимметрического индуктора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (НИР, государственное задание № 4.9515.2017/БЧ).

# СИНТЕЗ НОВЫХ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ 1-МЕТИЛПИПЕРИДИН-4-ОЛА

**Жилкибаев О.Т.<sup>1</sup>, Шоинбекова С.А.<sup>1</sup>, Ауешов А.П.<sup>2</sup>, Арынов К.Т.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан, 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71,

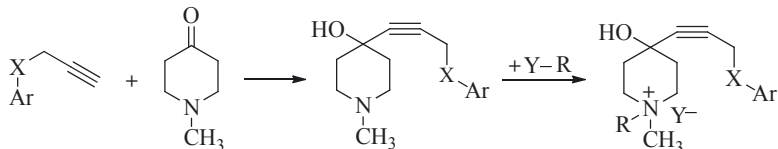
<sup>2</sup>ТОО «AsparTau LTD», Алматы, Казахстан 050045, г.Алматы, мкр. Калкаман-2, ул.Ауэзова 255  
zhilkibaevoral@mail.ru

Целью работы является разработка методов синтеза новых высокоэффективных регуляторов роста растений – аналогов природных фитогормонов на основе ароматических пропаргиловых пиперидолов, получение их водорастворимых форм, а также проведение испытаний для повышения урожайности, ускорения роста и развития зерновых (пшеница и ячмень), овощных (картофель, морковь, капуста, лук и т.д.) и других культур.

Используя методики тонкого органического и комбинаторного синтеза, варьированием ароматического радикала (нафтил-, фенил-, п-хлорфенил-) и кватернизирующего третичный атом азота пиперидинового кольца агента (соляная кислота, йодистый метил, янтарная кислота) были синтезированы производные ацетиленовых аминоспиртов.

Синтез и наработка проведены в три стадии: 1 – синтез по реакции Вильямсона пропаргиловых эфиров, 2 – синтез по реакции Фаворского третичных ацетиленовых спиртов и 3 – получение водорастворимых солей кватернизацией аминоспиртов.

Комбинаторный синтез соединений проведен с целью изучения влияния замены фенила на нафтил, фенила на хлорфенил, а также солеобразующих радикалов.



Подобраны оптимальные условия всех стадий синтеза и установлено, что пропаргилрование фенолов и нафтолов бромистым пропаргиллом лучше всего проводить в среде ацетона в присутствии поташа при температуре 60°C при эквимолярном соотношении реагентов. Конденсация арилоксипропаргиллов с 1-метилпиперидин-4-оном эффективнее протекает в среде диэтилового эфира в присутствии 3-х кратного избытка гидроксида калия при комнатной температуре. Кватернизация ацетиленовых спиртов с практически количественным выходом протекает в среде абсолютного спирта при температуре 50°C. Структуры соединений доказаны с помощью ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии. Синтезированным соединениям были присвоены шифры ZhOT.

Получены новые производные ацетиленовых аминоспиртов – серии ZhOT. Строение синтезированных соединений установили с помощью методов ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. Скринингом их водорастворимых форм, на семенах пшеницы и ячменя отобраны два препарата (ZhOT-4 и ZhOT-7), превосходящие по биометрическим параметрам как контроль, так и эталоны – известные фитогормоны, как гетероауксин (индолил-3-уксусная кислота), 6-БАП (6-бензиламинопурин) для дальнейших испытаний. Проведенные углубленные лабораторные и демонстрационные полевые испытания на зерновых (пшеница и ячмень) показали высокую эффективность ZhOT-4 и ZhOT-7, показатели которых превышали известного эталонного препарата – «Агростимулин» (Украина).

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК, ИРН: BR05236738.

# СИНТЕЗ НОВЫХ N,Y (Y=O, S)-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

**Закирова Г.Г.<sup>1</sup>, Сумянова Ц.Б.<sup>1</sup>, Борисова Н.Е.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1  
gladisz@yandex.ru

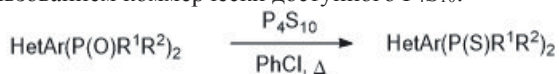
Настоящее исследование посвящено решению проблемы создания высокоэффективных и селективных лигандов для комплексообразования с минорными актинидами (An) при их совместном нахождении с ионами лантанидов (Ln). Для экстракции ионов An и Ln из водной фазы преимущественно используются лиганды, в которых содержатся либо только жесткие кислородные центры [1], либо только мягкие азотные [2]. Целью данной работы является объединение обоих типов центров в одном соединении с целью варьирования общей жесткости лиганда, что потенциально может улучшить экстракционные характеристики будущего экстрагента.

В работе в качестве азотистых гетероциклов были использованы такие каркасы, как 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридил и пиридин. Для получения целевых фосфиноксид-содержащих донорных лигандов их соответствующие дихлорпроизводные вводили в реакцию со вторичными фосфиноксидами по разработанной нами ранее методике [3]. Однако в связи с тем, что среди вторичных фосфиноксидов были довольно стерически затрудненные (*t*-Bu<sub>2</sub>P(O)H, Cy<sub>2</sub>P(O)H), методику синтеза необходимо было оптимизировать для успешного получения целевых соединений.



Для синтеза более стерически затрудненных бис(фосфиноксидов) было необходимо более сильное основание (*t*-BuOK) и более затрудненный фосфиновый лиганд – 1,1'-бис(ди-изо-пропилфосфино)ферроцен (dppf). Таким образом, с выходами от хороших до высоких (50%-95%) был получен ряд новых хелатирующих гетероциклических лигандов, в которых варьировался не только каркас, но и заместители на атоме фосфора (ароматические; первичные, вторичные и третичные алкильные; смешанные).

Еще одним этапом нашего исследования являлся синтез новых фосфинсульфид-содержащих лигандов на базе вышеприведенных каркасов. Данные соединения были получены с высокими выходами (70-90%) в одну стадию из соответствующих фосфиноксидов и использованием коммерчески доступного P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>:



Все целевые продукты и промежуточные соединения были охарактеризованы методами ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>31</sup>P, ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения.

## Список литературы

1. Hill C., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2009**, 119-193.
2. Hudson M.J., Harwood L.M., Laventine D.M., Lewis F.W. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 3414-3428.
3. Zakirova G.G., Mladentsev D. Yu., Borisova N. E. *Tetrahedron Lett.*, **2017**, 58, 3415–3417.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00626.

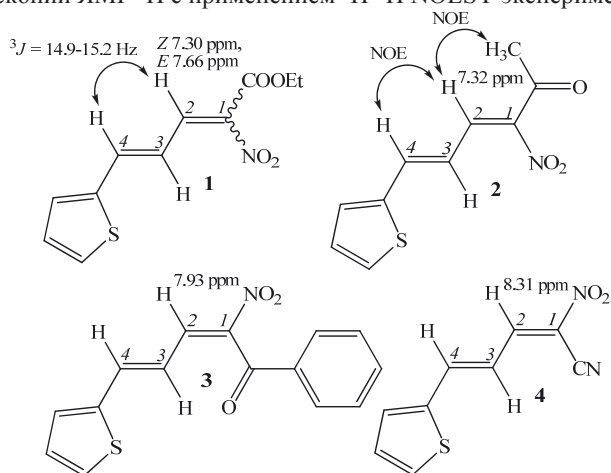
# ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРИИ ДИЕНОВОЙ СИСТЕМЫ ТИЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ 1-АЦЕТИЛ(БЕНЗОИЛ, ЦИАНО, ЭТОКСИКАРБОНИЛ)-1-НИТРО-1,3-БУТАДИЕНОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

**Зеленская В.С., Байчурин Р.И., Макаренко С.В.**

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия  
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48  
kohrgpu@yandex.ru

Известно, что использование спектроскопии ЯМР (анализ констант спин-спинового взаимодействия и ядерного эффекта Оверхаузера) может являться эффективным методом для установления конфигурации двойных связей и конформационного анализа геминально активированных 1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиенов [1].

В настоящей работе нами осуществлено исследования строения тиенилсодержащих аналогов – 1-ацетил(бензоил, циано, этоксикарбонил)-1-нитро-4-(2-тиенил)-1,3-бутадиенов **1-4** методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  с применением  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY экспериментов.



Так, величины КССВ  $^3\text{JH}^3\text{H}^4$  14.9-15.2 Гц в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  всех нитродиенов свидетельствуют о *транс*-расположении протонов  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^4$ . Положение сигнала  $\text{H}^2$  для соединений **3**, **4** позволяет приписать им *E*-конфигурацию участка цепи  $\text{C}^1=\text{C}^2$ , а для соединения **2** – *Z*-конфигурацию. Следует отметить, что этоксикарбонилсодержащий аналог **3** выделены в виде смесей *Z,E*- и *E,E*-изомеров.

Для всего ряда соединений на основании наличия кросс-пиков в спектрах  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY между протонами  $\text{H}^2$  и  $\text{H}^4$  установлена *s-транс*-конфигурация диеновой системы. Наличие кросс-пика протона  $\text{C}^2\text{H}$  и протонов  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  группы в спектре  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY соединения **1** позволяет приписать *s-транс*-конфигурацию и фрагменту  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона.

## Список литературы

1. Байчурин Р.И., Ализада Л.М., Абоскалова Н.И., Макаренко С.В. *Журн. общ. химии*, **2018**, *88*, 39-44.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01017.

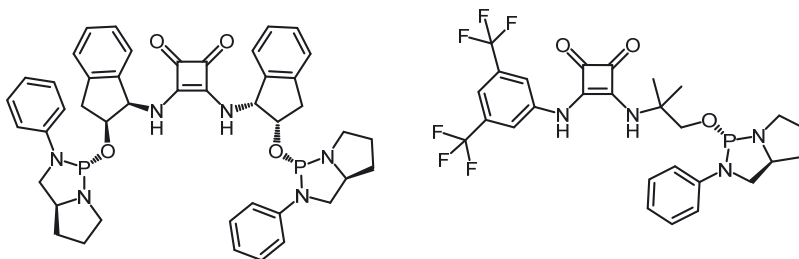
# ХИРАЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ ФОСФИТНОЙ ПРИРОДЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АМИДОВ КВАДРАТНОЙ КИСЛОТЫ

**Зимарев В.С.<sup>1</sup>, Гаврилов К.Н.<sup>1</sup>, Максимова М.Г.<sup>1</sup>, Фирсин И.Д.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия  
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.  
zimarjovvladislav@mail.ru

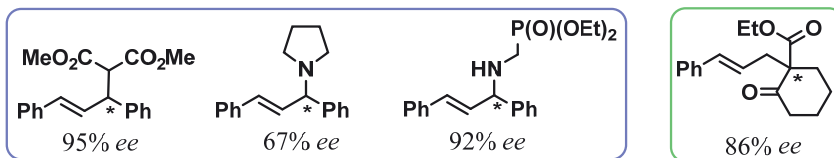
Амиды квадратной кислоты представляют собой интересный и эффективный класс органокатализаторов, находящихся применение в асимметрических реакциях восстановления замещенных кетонов бораном, переноса водорода к прохиральным кетонам, а также формирования связей углерод-углерод и углерод-фосфор путем присоединения соответствующих С- и Р-нуклеофилов к алифатическим транс-нитроалкенам. Поэтому синтез фосфорсодержащих лигандов на базе скварамидов и их применение в металлокомплексном катализе является перспективным направлением.

Прямым фосфорилированием соответствующих гидроксилсодержащих амидов квадратной кислоты получены неизвестные ранее диамидофосфитные лиганды, располагающие асимметрическими атомами фосфора с составе 1,3,2-диазафосфолидиновых циклов.



**Схема 1.** Хиральные лиганды на основе амидов квадратной кислоты.

Полученные лиганды протестированы в Pd-катализируемом аллильном алкилировании и аминировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (в том числе с применением диэтил(аминометил)фосфоната в качестве редкого нуклеофила) и в алкилировании коричневого ацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом с достижением 67-95% *ee* при количественной конверсии исходных субстратов.



**Схема 2.** Результаты каталитических реакций.

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

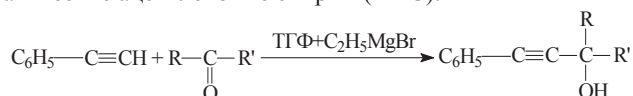
**Зиядуллаев О.Э.<sup>1,2</sup>, Отамухамедова Г.К.<sup>2</sup>, Саматов С.Б.<sup>2</sup>, Абдурахманова С.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Чирчикский государственный педагогический институт

<sup>2</sup>Национальный университет Узбекистана

bulak2000@yandex.ru

Реакция протекает за счёт разрыва >C=O связи карбонильной группы молекул альдегидов и кетонов. Облако электронной плотности сминуто в сторону атома кислорода, т.е. на атоме углерода плотность положительного заряда увеличивается, а на кислороде увеличивается плотность отрицательного заряда, и он относительно углерода становится электроотрицательно заряженным, и карбонильная группа при этом поляризуется. В результате поляризованный углерод карбонильной группы соединяется с нуклеофильными реагентами. Таким образом на основе альдегидов и кетонов по методу Гриньяр-Иоцича синтезированы ароматические ацетиленовые спирты (ААС):

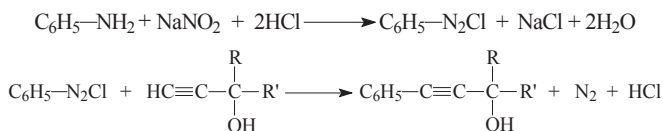


где: RR' = -CH<sub>3</sub>; R = -CH<sub>3</sub>, R' = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R = -CH<sub>3</sub>, R' = -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; RR' = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R = -CH<sub>3</sub>, R' = изо -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R = -CH<sub>3</sub>, R' = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; R = -CH<sub>3</sub>, R' = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R = -H, R' = -CH=CHCH<sub>3</sub>.

Процесс синтеза ААС на основе магний органических соединений проводился при температуре 0- 10 °С в растворах ДЭЭ и ТГФ в течении 2-6 ч. Количества исходных реагентов взяты в эквимольном соотношении. При проведении процесса в растворе ТГФ выход продукта выше, чем в ДЭЭ. Причина этого заключается в том, что ТГФ выполняет функцию не только растворителя, но и одновременного дополнительного катализатора.

При проведении процесса в течении 2-х ч. происходит конденсация альдегидов или кетонов или в результате енолизации начальные компоненты не полностью вступают в реакцию, что приводит к уменьшению выходом ААС. При проведении реакции в течении 6 часов за счёт образования дополнительных соединений- дипнона, трифенилбензола, оксида мезитилина, форона, солей типа оксоний, ацеталлы, галогениды происходит уменьшение выхода. При продолжительности реакции 4 ч. в растворе ТГФ синтезированы ААС с высокими выходами (%) 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2 (89,6), 3-метил-1-фенил-пентин-1-ол-3 (85,0), 3-этил-1-фенилгексин-1-ол-3 (80,0), 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3 (78,2), 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3 (75,2), 3,4,4-триметил-1-фенил-пентин-1-ол-3 (71,0), 2,4-дифенилбутин-3-ол-2 (68,7) и 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 (81,2).

ААС синтезировали методами Гриньяр-Иоцича и одновременно впервые диазотированием анилина с образованием C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl, который реагировал с АС с образованием ААС по нижеприведенной схеме проведенных реакций:



Реакция диазотирования проведена при низкой температуре: 0- 5°С, анилин и азотная кислота взяты в эквимолекулярных количествах, минеральная кислота взята в избытке потому, что если ее взять в меньших количествах, то образуются побочные вещества, например, диазоаминобензол и аминоазобензол. По результатам исследования выбранные ААС синтезированы с выходами (%) I=70,0; II=59,0; III=58,1; IV=57,5; V=56,2; VI=52,7; VII=73,4; VIII=54,5.

## СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ BF<sub>2</sub>-КОМПЛЕКСОВ ПИРРОЛ-2-КАРБОКСАМИДОВ

Иванов Д.М.<sup>1</sup>, Зеленков Л.Е.<sup>1</sup>, Садыков Е.Х.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

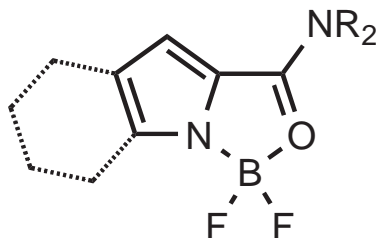
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, д. 1

dan15101992@gmail.com

Флуоресцентные красители являются интересными для множества направлений современной науки, включая химию, физику и биологию. В частности, они могут применяться в органических диодах, сенсорах и метках в биологии и медицине, лазерных красителях и солнечных батареях.

Хотя в настоящее время найдено и исследовано множество видов флуорофоров, разработка новых красителей и материалов на их основе с заданными оптическими свойствами по-прежнему актуальна.

Ранее нами был синтезирован ряд BF<sub>2</sub>-комплексов пиррол-2-карбоксамидов, показавших себя в качестве люминесцентных веществ как в растворе, так и в твёрдой фазе (Рис. 1).



**Рис. 1.** Структура BF<sub>2</sub>-комплексов, изученных в данной работе.

Предварительные фотофизические исследования показали разницу в их люминесценции в растворе и в твёрдой фазе. Поэтому было решено обратиться к изучению их структуры и межмолекулярных взаимодействий с помощью РСА на монокристаллах.

Анализ данных РСА выявил множество нековалентных взаимодействий, включая водородные связи с фторидными лигандами и  $\pi$ -стекинг. Было показано, что взаимное расположение молекул в кристаллах находится в соответствии с рассчитанным распределением поверхностного потенциала на них.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-01042).



## СТРУКТУРА 2-(4-ИОДБЕНЗАМИДО)АЦЕТАТА ПЕФЛОКСАЦИИ

Иванов Д.М.<sup>1</sup>, Сапегин А.В.<sup>1</sup>, Новиков А.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9  
dan15101992@gmail.com

Многие лекарственные препараты и биологически активные вещества проявляют полиморфизм или сольватоморфизм. Разные формы таких веществ обладают разной растворимостью и скоростью растворения *in vivo*, что может стать проблемой в применении этих препаратов.

Всё больший интерес в решении проблемы полиморфизма и сольватоморфизма вызывает создание форм препаратов, которые содержат, наряду с действующим веществом, соединение, выступающее в роли донора галогенной связи – аналога водородной связи, в которую функцию атома водорода выполняет атом галогена.

Пефлоксацин – известный антибиотик, выпускающийся обычно в форме метансульфоната пефлоксациния. При разных условиях эта форма даёт разные монокристаллы с разным содержанием сольватных молекул воды.

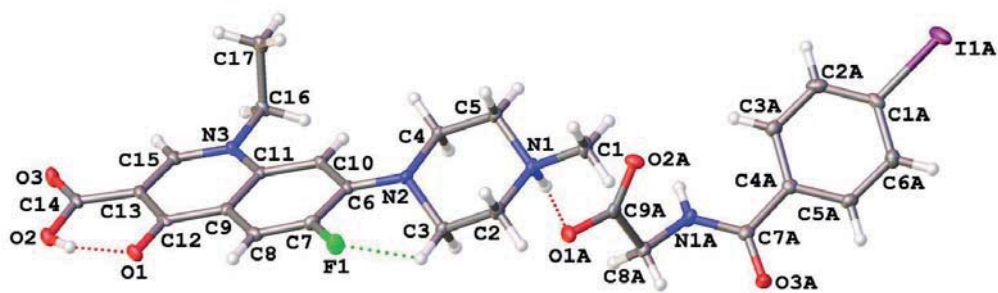


Рис. 1. Структура 2-(4-иодбензамидо)ацетата пефлоксация согласно данным РСА.

В рамках данной работы метансульфонатный анион был заменён на 2-(4-иодбензамидо)ацетат. Структура полученной соли была изучена с помощью РСА на монокристаллах (Рис. 1). Наряду со множеством водородных связей, РСА показал наличие галогенных связей C–I...O, связывающих анионы в бесконечные цепочки.

Нековалентная природа водородных и галогенных связей в структуре соли была подтверждена с помощью квантово-химических расчётов в рамках теории функционала плотности и топологического анализа распределения электронной плотности по Бейдеру (QTAIM). Оценочная энергия водородных связей находится в диапазоне 0.9–16.6 ккал/моль, а оценочная энергия галогенных связей – 2.2–2.4 ккал/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 17-73-20185.

## АММИНАТЫ КОБАЛЬТА (III) С ТЕТРАЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ. РАСЧЕТ ВОЗМОЖНЫХ ПУТЕЙ РАСПАДА

**Илюшин М.А.<sup>1</sup>, Голубев В.К.<sup>2</sup>, Тверьянович А.С.<sup>3</sup>, Тверьянович Ю.С.<sup>3</sup>,  
Павлюкова Ю.Н.<sup>1</sup>, Шугалей И.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), СПб, Россия 190013, Московский пр., д. 26.

<sup>2</sup>Ludwig Maximilian University of Munich, Germany

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, СПб, Россия, 198504,  
Университетский пр., д. 26.  
explaser1945@yandex.ru

Аммины кобальта (III) с тетразольными лигандами нашли применение в ряде областей науки и техники [1]. Нами проведены квантово-химические исследования (Gaussian 09) структуры и свойств перхлоратов пентааммин-(5-циано-2H-тетразolato-N<sup>2</sup>)кобальта(III) **1**, пентааммин-(5-нитротетразolato-N<sup>2</sup>)кобальта(III) **2**, тетрааммин-цис-бис-(5-нитро-2H-тетразolato-N<sup>2</sup>)кобальта(III) **3** и тетрааммин-цис-бис-(1-метил-5-аминотетразоло-N<sup>3</sup>, N<sup>4</sup>)кобальта(III) **4** с целью предсказать их поведение под действием внешнего энергетического воздействия. Использовали гибридный функционал B3LYP и базовый набор электронных функций 6-31+G(d). Свойства рассмотренных веществ определяли для изолированных молекулярных комплексов. Наиболее низкие энергии активации и диссоциации характерны для отрыва NH<sub>3</sub> от комплексов **2** и **3** [1], который реализуется также для начальных стадий разложения комплексов **1** и **4**. Этот механизм сопровождается для комплексов **2** и **3** одновременной перестройкой оставшегося молекулярного фрагмента, [2]. Энергии активации и диссоциации в комплексах **1** - **4** были рассмотрены и для другого возможного, более высокоэнергетического первичного механизма разложения, такого как разрыв наиболее слабой связи тетразольного кольца [3]. Для комплекса **2** становится также возможен разрыв связи в тетразольном кольце лиганда с элиминированием молекулы N<sub>2</sub>. Для комплекса **3** возможны несколько путей начала разложения: элиминирование молекулы аммиака из основного, возбужденного (триплетного) и положительно заряженного состояний, а также раскрытие тетразольного цикла лиганда. Для комплекса **4** наиболее энергетически выгодно элиминирование N<sub>2</sub> после раскрытия кольца у атома азота N<sup>4</sup>. Методом масс-спектрометрии показано, что термоллиз комплекса **2** начинается в диапазоне 150-250°C с диссоциации молекулы аммиака. Выше 200°C в продуктах термораспада обнаружен HCN [4], что является прямым доказательством предсказанной нами деструкции тетразольного кольца в комплексе **2**.

### Список литературы

1. Илюшин М.А., Шугалей И., Судариков А. *Высокоэнергетические металлокомплексы. Синтез, свойства, применение*, **2017**, 268 с.
2. Golubev V.K., Ilyushin M.A. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2017**, 87, 286–292.
3. Ostrovskii V.A., Popova E.A., Trifonov R.E. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2017**, 123, 1-62.
4. Ilyushin M. A., Tverjanovich Yu. S., Tverjanovich A. S., Aver'yanov A. O., Smirnov A. V. Shugalei I. V. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2017**, 87, 2600-2604.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Гранты № 16-29-01056-офи\_м, 17-03-00566.

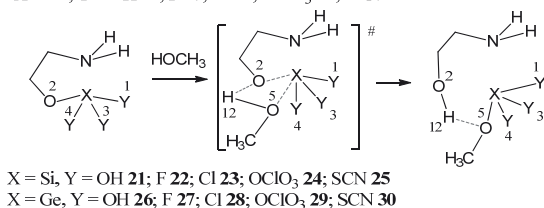
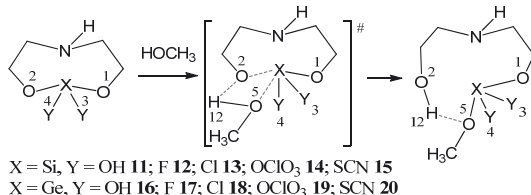
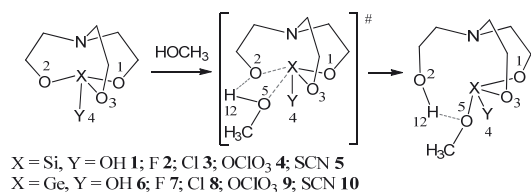
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АТРАНОВ И ИХ КВАЗИ- И ГИПО- АНАЛОГОВ С МЕТИЛОВЫМ СПИРТОМ

**Исмагилова Р.Р.<sup>1</sup>, Верещагина Я.А.<sup>1</sup>, Чачков Д.В.<sup>1,2</sup>**

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

<sup>2</sup>Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиал Федерального научного центра «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», Казань, Россия  
420111, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31.  
ism.rezeda@gmail.com

Неклассические межатомные взаимодействия всегда представляли особый интерес в процессе изучения природы химической связи. Уникальный класс гетероциклических соединений гипервалентных кремния и германия, называемые соответственно силатранами и герматранами, а также их квази- и гипо- аналоги, содержат внутримолекулярную трансаннулярную связь N→X, где X = Si или Ge [1,2].



Ранее был проведен теоретический конформационный анализ соединений **1-30** и исследован механизм реакции гидролиза [3,4]. Расширяя область исследований в этом направлении, нами было проведено теоретическое исследование механизма реакции соединений **1-30** с метиловым спиртом.

В ходе квантово-химических расчетов были установлены структуры получаемых продуктов, локализованы переходные состояния, рассчитаны энергетические параметры реакций. Особое внимание было уделено изменению силы и прочности N→X связи (X = Si или Ge) в продуктах реакций.

Будет обсужден возможный второй путь протекания данных реакций с замещением одного из заместителей Y на метокси- группу.

## Список литературы

- Voronkov M.G., Korlyukov A.A., Samokhin G.S., Vrazhnov D.V., Kochina T.A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2012**, 61 (5), 992-998.
- Samokhin G.S., Vrazhnov D.V., Kochina T.A., Voronkov M.G. *Glass physics and chemistry*, **2010**, 36 (5), 623-627.
- Vereshchagina Ya.A., Chachkov D.V., Alimova A.Z., Ishmaeva E.A. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2016**, 191, 496-501.
- Ignatyev I.S., Montejo M., Rodriguez Ortega P.G., Kochina T.A., López González J.J. *J. Mol. Model*, **2016**, 22 (1), 1-14.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-03-00100

# КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ТРИС(3-МЕТИЛФЕНИЛ)ФОСФИНА И ЕГО ХАЛЬКОГЕНИДОВ

Исмагилова Р.Р.<sup>1</sup>, Кузнецова А.А.<sup>1</sup>, Чачков Д.В.<sup>1,2</sup>, Малышева С.Ф.<sup>3</sup>, Белогорлова Н.А.<sup>3</sup>,  
Верещагина Я.А.<sup>1</sup>

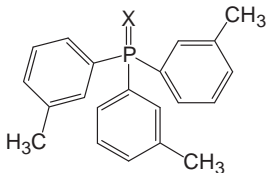
<sup>1</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,  
420008 Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18.

<sup>2</sup> Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской  
академии наук – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный  
научный центр «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН»,  
420111 Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31

<sup>3</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского Отделения Российской  
Академии Наук, 664033 Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1  
Squirrel713@mail.ru

Трилолизамещённые фосфины находят широкое применение в качестве лигандов металлоорганических комплексов, обладающих биологической активностью [1], каталитическими свойствами [2] и используемых при производстве органических диодов для дисплеев [3].

Мы определили полярность в бензоле (Б) и диоксане (Д) трис(3-метилфенил)фосфина **1** (Б 1.45 Д, Д 1.85 Д), трис(3-метилфенил)фосфиноксида **2** (Б 4.50 Д, Д 4.89 Д), трис(3-метилфенил)фосфинсульфида **3** (Б 5.35 Д, Д 5.41 Д) и трис(3-метилфенил)фосфинселенида **4** (Б 5.48 Д, Д 6.04 Д) и провели экспериментальный и теоретический конформационный анализ фосфинов **1-4** методами дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантовой химии (DFT B3PW91/6-31G(df,p)).



X = NЭП **1**, O **2**, S **3**, Se **4**

Сопоставление данных по экспериментальной полярности и результатов квантово-химических расчетов показало, что трис(3-метилфенил)фосфин существует в растворе в виде равновесия нескольких конформеров, имеющих *цис,гюи,гюи*-ориентацию заместителей у атома фосфора, с преобладанием формы **1Б** ( $\Delta E$  0.1 кДж/моль,  $\mu_{теор}$  1,56 Д). Для замещённых фосфинов **2** и **4** реализуется конформационное равновесие форм с *цис*-ориентированными толильными заместителями относительно связи P=O или P=Se с преобладанием конформеров **2Г** ( $\Delta E$  5.7 кДж/моль,  $\mu_{теор}$  3,90 Д) и **4Б** ( $\Delta E$  1.9 кДж/моль,  $\mu_{теор}$  5,35 Д) соответственно. В случае трис(3-метилфенил)фосфинсульфида **3** реализуется равновесие *гюи,гюи,гюи*-конформеров с наибольшей долей **3Б** формы ( $\Delta E$  1.2 кДж/моль,  $\mu_{теор}$  5,63 Д).

Данные ИК спектров фосфинов **1-4** в расплаве и кристаллическом состоянии и их согласие с теоретическими спектрами свидетельствует о конформационной однородности этих соединений. Для трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов наблюдается хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных.

## Список литературы

1. Khan S.Z., Amir M.K., Ullah I., Amir A., Pezzuto J.M., Kondratyuk T., Belanger-Gapriepу F., Ali A., Khan S., Rehman Z. *App. Organomet. Chem.*, **2016**, *30*, 392-398.
2. Li S.-L., Han M., Wu B., Wang J., Zhang F.-Q., Zhang X.-M. *Scientific Reports*, **2017**, *7(1)*, 13058.
3. Bappler F., Zimmer M., Dietrich F., Grupe M., Wallesch M., Volz D., Brase S., M. Gerhards, Diller R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 29438-29448.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-03-00100.

# РЕГИОСПЕЦИФИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 1-ТОЗИЛ-4,5-ДИГИДРОИНДАЗОЛОВ

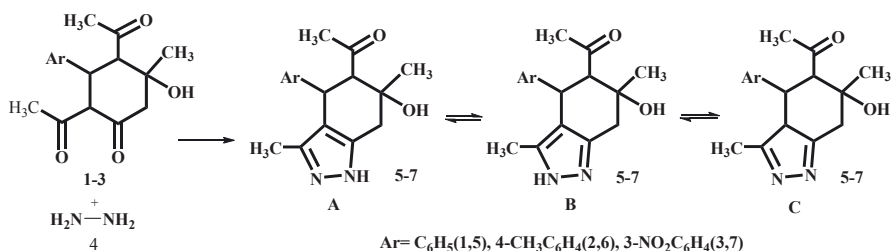
Исметев А.И.

Бакинский Государственный Университет, AZ1148, ул. З.Халилова, 23,  
arif\_ismiev@mail.ru

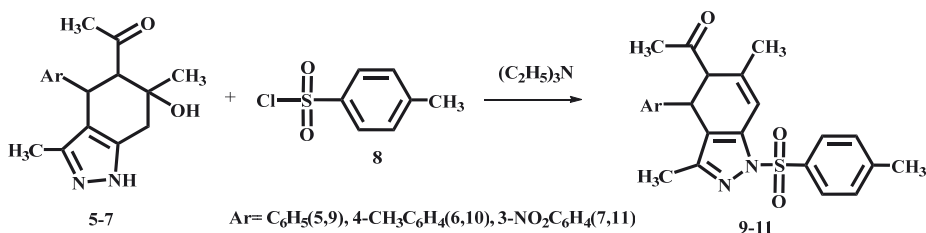
Поликарбонильные соединения, в химии которых особенно выделяются β-кетолы (2,4-диацетил-3-*R*-5-гидрокси-5-метилциклогексаноны и диэтил 2-*R*-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилаты), благодаря наличию обширной сырьевой базы в виде доступных 1,3-диоксо соединений (ацетилацетон, ацетоуксусный эфир), алифатических и ароматических альдегидов, а также как соединения с высоким химическим потенциалом, являются ценными строительными блоками органического синтеза[1].

Подробно исследованы реакции β-кетолов с гидразином, изучено строение полученных по результатам этих реакций тетрагидроиндазолов, однако дальнейшие синтетические трансформации последних, в том числе в направлении синтеза элементарноорганических производных, не проводились.

Исходные индазолы (5-7), которые за счет прототропной таутомерии могут существовать в трех формах (А), (В) и (С), были синтезированы взаимодействием диацетилзамещенных гидроксиклгексанонов (1-3) с гидразингидратом (4):



Наличие подобного таутомерного равновесия обуславливают возникновение нескольких реакционных центров в молекулах 5-7 во взаимодействиях с нуклеофильными реагентами и мы в настоящей работе исследовали региоселективность реакции тозилрования индазолов 5-7 с толуолсульфохлоридом 8 в кипящем ацетоне в присутствии триэтиламина. Исследование структуры синтезированных соединений методом ЯМР и особенно РСА, показало, что реакция протекает как региоспецифичное тозилрование конкретного азотного атома гетероцикла, с параллельной дегидратацией в алицикле, с образованием 5-ацетил-3,6-диметил-1-арил-1-тозил-4,5-дигидроиндазолов 9-11.



## Список литературы

1. Кривенько А.П., Сорокин В.В. *Журн. орг. химии*, 1999, 3, 357-397.

# СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПИНЦЕРНОГО ТИПА

**Кагилев А.А.<sup>1</sup>, Гафуров З.Н.<sup>1,2</sup>, Лукони Л.<sup>3</sup>, Джамбастиани Д.<sup>3</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>**

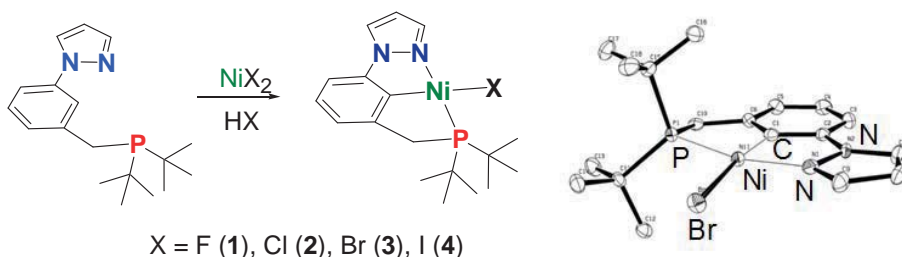
<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия, 420008, ул. Кремлевская, 18.

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия, 420088, ул. Арбузова, 8.

<sup>3</sup>Институт химии металлоорганических соединений (ISCOM-CNR), Флоренция, Италия, 50019, Polo Scientifico FI, Via Madonna del Piano, 10.  
al-kagilev@mail.ru

За последние десятилетия лиганды пинцерного (клевшевидного) типа привлекают возрастающий интерес в связи с уникальными свойствами образуемых ими координационных соединений [1]. Эти моноанионные тридентатные лиганды имеют важное значение в металлоорганической и координационной химии. Их комплексы с переходными металлами применяются в качестве гомогенных катализаторов различных процессов (кросс- и гомо- сочетание органических галогенидов, хлорфосфинов, олиго- и полимеризация ненасыщенных углеводородов и др.), а также в качестве функциональных материалов с заданными свойствами. Использование комплексов металлов, образованных лигандами пинцерного типа, является эффективной альтернативой уже существующим катализаторам на основе благородных металлов, что является перспективной задачей современной химической науки [2]. Исходя из этого, никель, как самый доступный и недорогой аналог палладия и платины, представляет огромный практический интерес [3, 4].

В данной работе представлен синтез новых асимметричных PCN пинцерных комплексов никеля, содержащих пиразолилные и дитретбутил фосфиновый фрагменты (Рис. 1).



**Рис. 1.** Общая схема получения асимметричных PCN пинцерных комплексов никеля.

## Список литературы

1. Parshall G.W., *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3, 139.
2. Shilov A.E., Shul'pin G.B., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2897.
3. Гафуров З.Н., Кагилев А.А., Кантюков А.О., Балабаев А.А., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г., *Изв. АН. Сер. Хим.*, **2018**, 67(3), 385.
4. Гафуров З.Н., Кантюков А.О., Кагилев А.А., Балабаев А.А., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г., *Изв. АН. Сер. Хим.*, **2017**, 73 (9), 1529.

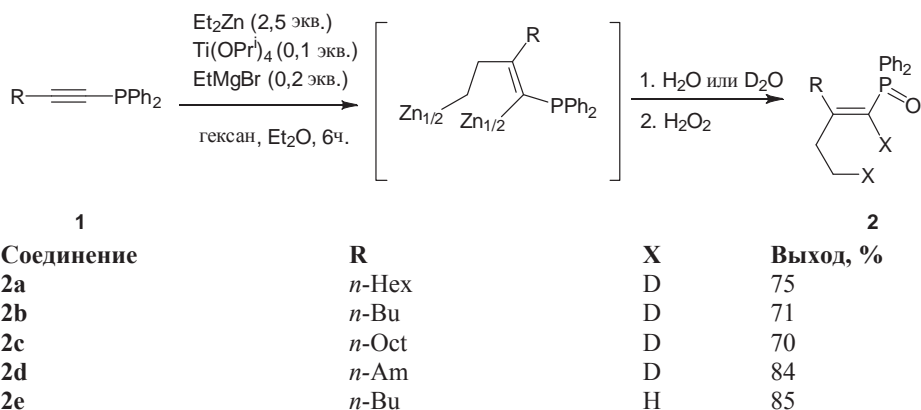
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00177.

# Ti-Mg-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КАРБОЦИНКИРОВАНИЕ 1-АЛКИНИЛФОСФИНОВ С ПОМОЩЬЮ Et<sub>2</sub>Zn

**Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р., Мозговой О.С., Габдуллин А.М., Джемилев У.М.**

*Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа, Россия  
450075, Россия, г. Уфа, просп. Октября, 141  
kadikritan@gmail.com*

Ранее нами было показано, что 1-алкинилфосфины являются эффективными субстратами для получения 1-алкенилфосфинов в условиях Zr-катализируемого циклоалюминирования с помощью Et<sub>3</sub>Al [1]. Третичные фосфины и их оксиды являются широко распространенными лигандами в металлоорганической и координационной химии. Природа лиганда оказывает существенное влияние на каталитическую активность. С целью разработки новых методов получения фосфороксидов различной структуры нами изучено циклоцинкавание 1-алкинилфосфинов. Мы обнаружили, что реакция 1-алкинилфосфинов **1** с 2,5 эквивалентами Et<sub>2</sub>Zn (1М в гексане) в присутствии 10 мол. % Ti(OPr)<sub>4</sub> (0,3М в гексане) и 20 мол. % EtMgBr (2,5М в Et<sub>2</sub>O) в растворе диэтилового эфира при комнатной температуре уже через 8 ч после дейтеролиза или гидролиза и последующего окисления с помощью H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> дает замещенные 1-алкенилфосфороксиды **2** Z-конфигурации (Схема 1). Структура полученных 1-алкенилфосфороксидов была установлена с помощью <sup>1</sup>D- и <sup>2</sup>D-ЯМР спектроскопии продуктов их дейтеролиза **2a-d** и гидролиза **2e**. Регио- и стереоселективное превращение 1-алкинилфосфинов открывает новые перспективы для получения ранее неописанных классов циклических цинкорганических соединений реакцией карбоцинкавания функционально замещенных ацетиленов и олефинов.



**Схема 1.**

### Список литературы

1. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Saitova Z.R., Dzhemilev U.M. *Asian J. Org. Chem.*, **2015**, 4, 1301-1307.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-33-60167.



# НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ ФОСФОНИЯ СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫМ КАТИОНОМ

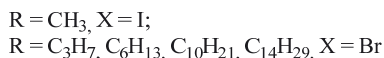
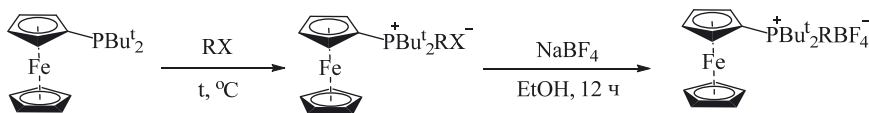
**Кадыргүлова Л.Р.<sup>1</sup>, Ермолаев В.В.<sup>2</sup>, Хризанфоров М.Н.<sup>2</sup>, Милоков В.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1

<sup>2</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8  
Liliya-kadyrgulova@mail.ru

В настоящее время синтезировано большое количество ионных жидкостей (ИЖ) на основе ферроцена. Наиболее распространенным и изученным классом являются ферроценсодержащие 1,3-диалкилимидазолиевые соли. Ионные жидкости на основе фосфония и аммония также привлекают внимание ввиду их уникальных свойств. Фосфониевые ионные жидкости обладают несколькими преимуществами. Во-первых, это отсутствие кислотного протона, что делает ИЖ более стабильным в основных средах, во-вторых, высокая термическая стабильность. Благодаря своим свойствам, соли фосфония нашли широкое применение: в каталитических процессах, в качестве экстрагентов, растворителей, медиаторов.

Нами были получены соли фосфония со стерически затрудненным катионом на основе ди(*трет*-бутил)ферроценилфосфина (Схема 1).



**Схема 1.**

Полученные ферроценсодержащие соли фосфония были охарактеризованы рядом физико-химических методов, такими как ЯМР-спектроскопия (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P и <sup>13</sup>C), масс-спектрометрия ESI. Определены температуры плавления и разложения методом ТГ-ДСК, изучены электрохимические свойства. Показано, что в полученных солях фосфония с увеличением длины алкильного хвоста происходит сдвиг потенциала в анодную область, что является следствием увеличения термодинамической стабильности за счёт понижения энергии ВЗМО. Эти свойства делают их перспективными для использования в качестве окислительно-восстановительных веществ в электролитах для ионно-литиевых батарей.

## Список литературы

1. Kübler P., Sundermeyer J. *Dalton Trans*, **2014**, 43, 3750-3766.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 18-73-10139.

# НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ БИСФОСФОНАТЫ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДОВ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КАНДИДАТОВ НА РОЛЬ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ.

**Камагуров С.Д.<sup>1,3</sup>, Ощепков М.С.<sup>2</sup>, Фролова С.Ю.<sup>1</sup>, Ткаченко С.В.<sup>2</sup>.**

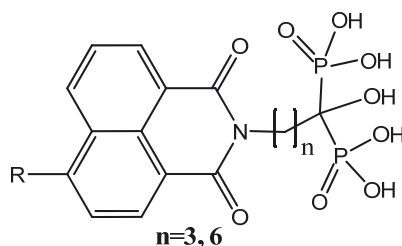
<sup>1</sup>АО НЦ «Малотоннажная химия», Москва, Россия  
107564, Россия, г. Москва, ул. Краснобогатырская, д. 42, стр.1.

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия  
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская, д. 1

<sup>3</sup>ГНЦ РФ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений, Москва, Россия  
105118, Россия, г. Москва, ул. Шоссе Энтузиастов, д. 38.  
s\_kamagurov@mail.ru

Флуоресцентная спектроскопия получила широкое распространение в медицинской химии и биологии в качестве аналитического метода, характеризующегося высокой чувствительностью и наглядностью. В то же время, бисфосфонаты являются эффективными медицинскими препаратами. Совмещение флуоресцентного маркера и бисфосфоната в одной химической структуре, может быть потенциально использовано для визуализации кальцинозов, которые могут свидетельствовать о патологиях сосудов, молочных желез и почек на ранних стадиях, а также для изучения костного метаболизма.

Разработаны пути синтеза двух новых, ранее не описанных в литературе бисфосфоновых производных 1,8-нафталимида (Рисунок 1), отличающихся длинной углеродного спейсера (n) между флуорофорным и бисфосфоновым фрагментами. Производные 1,8-нафталимида являются эффективными флуорофорами, варьирование заместителей R в которых позволяет разрабатывать вещества с заданными оптическими свойствами.



**Рис. 2.**

Полученные соединения (R=OMe) демонстрируют хорошую растворимость в воде и характеризуются квантовыми выходами 0.53 и 0.86 при n=3 и 6, соответственно, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных маркеров для применения в физиологических средах.

## **Список литературы**

1. Cole L.E., Vargo-Gogola T, Roeder R.K. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2015**, 99(A), 12-27.
2. Sottnik J. L. et al. *Cancer research.*, **2015**, 75, 2151-2158.
3. Futakuchi M., Fukamachi K., Suzui M. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2016**, 99, 206-211.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00303 мол\_а.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

**Кантюков А.О.<sup>1</sup>, Гафуров З.Н.<sup>1,2</sup>, Лукони Л.<sup>3</sup>, Джамбастиани Д.<sup>3</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>**

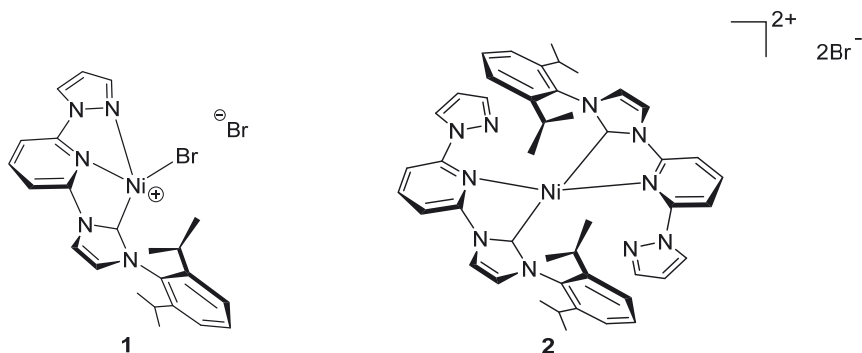
<sup>1</sup> Казанский федеральный университет, Казань, Россия, 420008, ул. Кремлевская, 18.

<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия, 420088, ул. Арбузова, 8.

<sup>3</sup> Институт химии металлоорганических соединений (ISCOM-CNR), Флоренция, Италия, 50019, Polo Scientifico FI, Via Madonna del Piano, 10.  
kant.art@mail.ru

N-гетероциклические карбены имеют большое значение в гомогенном катализе, где они применяются в качестве лигандов для катализаторов на основе комплексов переходных металлов [1]. Данные соединения проявляют намного более высокую каталитическую активность по сравнению с комплексами переходных металлов на основе фосфиновых лигандов в процессах превращения органических соединений, особенно в реакциях образования связей углерод-углерод и элемент-углерод [2].

В данной работе представлен электрохимический синтез и изучение электрохимических свойств комплексов никеля на основе стерически загруженного пиразолил-пиридильного N-гетероциклического карбенового лиганда (схема 1).



**Схема 1.** Комплексы никеля на основе стерически загруженного пиразолил-пиридильного N-гетероциклического карбенового лиганда.

При использовании электрохимической ячейки с разделением анодного и катодного пространств и дибромид никеля в качестве источника ионов никеля наблюдается образование комплекса **1**, а при использовании ячейки без разделения электродных пространств и растворимого никелевого анода – комплекс **2** (содержащий два лиганда).

## Список литературы

1. Гафуров З.Н., Кантюков А.О., Кагилев А.А., Балабаев А.А., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. *Изв. АН, Сер. хим.*, **2017**, 66 (9), 1529.
2. Strieth-Kalthoff F., Longstreet A.R., Weber J.M., Jamison T.F. *Special Issue: Portuguese Conference on Catalysis*, **2018**, 10 (13), 2873.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00177

## ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ХЛОРИДА ЛИТИЯ, ЛИТИЙАЛЮМИНИЙГИДРИДА, А ТАК ЖЕ ИХ СИСТЕМЫ В РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

**Капустина С.И.<sup>1</sup>, Менькова П.С.<sup>1</sup>, Стороженко П.А.<sup>1</sup>, Шутова О.Г.<sup>1</sup>, Агапова Е.Н.<sup>1</sup>**

*ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия  
105118, г.Москва, шоссе Энтузиастов, д.38  
Menkova-polina@yandex.ru*

В настоящее время в литературе имеется очень ограниченное количество данных по растворимости таких соединений, как литийалюминийгидрид и хлорид лития в органических растворителях, тогда как спектр их применения очень широк. Литийалюминийгидрид широко используется в синтезе бинарных и комплексных гидридов металлов [1], в качестве селективного катализатора в тонком органическом синтезе, а так же в синтезе лекарственных препаратов и медицине [2]. Хлористый литий широко используется в фармацевтической промышленности в качестве прекурсора сукцината лития для коррекции лейкопенических состояний [3], в синтезе боргидридных соединений [4-6], так же в электронике в качестве компонента щелочных аккумуляторов [7].

В связи с этим, целью данной работы было изучение растворимости данных соединений в индивидуальном состоянии и в системе  $\text{LiAlH}_4\text{-LiCl}$ -растворитель. В качестве растворителей, использовались н-ДБЭ, м-ТБЭ, ТГФ, фенетол, как наиболее часто используемые на практике. В случае системы  $\text{LiAlH}_4\text{-LiCl}$ -растворитель, в качестве растворителя был использован н-ДБЭ.

Для литийалюминийгидрида была изучена растворимость в н-ДБЭ и м-ТБЭ и показано, что его максимальная концентрация в данных растворителях достигается при отрицательных значениях температуры, такая же закономерность характерна и для хлорида лития в среде ТГФ и фенетола. В системе  $\text{LiAlH}_4\text{-LiCl}$ -ДБЭ наблюдалось изменение характера концентрационной кривой для обоих компонентов. Показано, что максимум содержания литийалюминийгидрида с увеличением концентрации хлористого лития сдвигается в сторону положительных температур, тогда как растворимость хлористого лития резко уменьшается при наличии литийалюминийгидрида в системе и стремится к нулю. Полученные данные позволят подобрать оптимальные условия процесса растворения и хранения готовых растворов.

### **Список литературы:**

1. Бакум С.И., Дымова Т.Н. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1970**, 8, 1980.
2. Бакум С.И., Дымова Т.Н. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1973**, 2, 259.
3. Патент КР 2070041, **1996**.
4. Патент US 2726926, **1955**.
5. Патент US 2829946, **1958**.
6. Патент UK 709891, **1955**.
7. Патент FR 1301172, **1963**.

# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРЕТИНФОСФОНАТОВ С БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ТИОНОМ И ЕГО АНАЛОГАМИ.

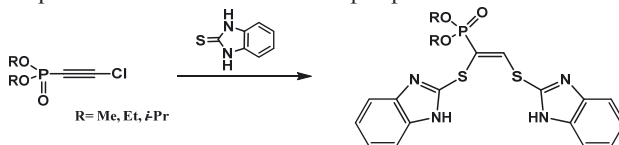
**Карцев Д.Д., Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Догадина А.В.**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).*

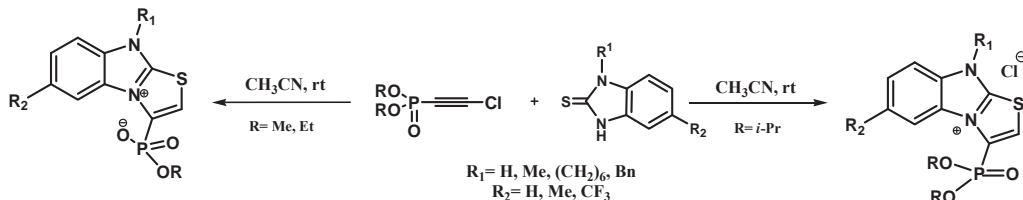
*190013, Российская Федерация, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26  
diavoly@mail.ru*

Бензимидазол-2-тион и его производные являются доступными соединениями с высокой реакционной способностью, это делает их центральными объектами многих исследований, как в области синтетической органической химии, так и в области создания новых веществ и материалов.

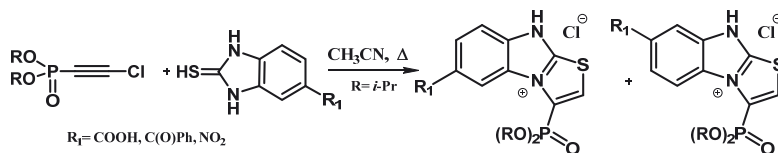
При изучении реакции хлорэтинфосфонатов с бензимидазол-2-тионом в безводном ацетонитриле при комнатной температуре было показано, что реакция протекает хемо- и региоселективно с образованием линейных алкенфосфонатов с высоким выходом:



Исследование реакционной способности хлорэтинфосфонатов с 1,5-замещенными бензимидазол-2-тионами дало неожиданный результат. Было установлено, что в аналогичных условиях проходит хемо- и региоселективное образование трициклических соединений, а именно 6,9-замещённых алкил(9*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*b*]тиазол-4-ий-3-ил) фосфонатов, в случае реакций с диметил- и диэтилхлорэтинфосфонатами, и аналогичных хлоридов 3-(диизопропоксифосфорил)-9*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*b*]тиазол-4-ия в реакциях с диизопропилхлорэтинфосфонатом:



Отличительной особенностью реакции диизопропилхлорэтинфосфоната с незамещёнными бензимидазол-2-тионами, имеющими в 5 положении акцепторную группировку, является нарушение региоселективности с сохранением хемоселективности. Реакция проходит только при кипячении в безводном ацетонитриле с образованием соответствующих региоизомерных 6- и 7-замещённых имидазотиазолий хлоридов:



Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования (№ 4.554.2017/8.9) с использованием оборудования ИЦ СПбГТИ(ТУ) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00430).

## НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФОСФОНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Кенжетаева С.О., Омашева А.В., Сугралина Л.М., Толепбек И.С.

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова  
Казахстан, 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28  
valihanovna@mail.ru

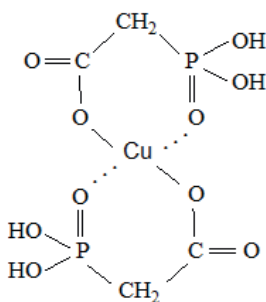
Среди элементарноорганических соединений особое место занимают фосфорорганические соединения, вследствие проявления различных видов биологической активности.

Несмотря на то, что фосфонукусная кислота является веществом известным и изучены некоторые ее химические превращения, в литературе не так много сведений о возможности ее практического применения.

Значительный интерес представляют фосфонукусная кислота и ее производные, проявляющие гербицидную, фунгицидную, инсектицидную и другие виды биологической активности. Следует отметить высокую антивирусную активность фосфонукусной кислоты [1].

Ранее, нами были исследованы антипиреновые свойства фосфонукусной кислоты [2] и было установлено, что согласно общепринятой классификации по результатам средней величины потери массы, ее можно отнести к антипиренам 2 группы.

Из-за большого диапазона комплексообразующих свойств, вследствие сочетания в себе двух типов комплексообразующих группировок, как фосфоновых, так и карбоксильных, фосфорорганические соединения способны образовывать комплексные соединения с максимальной прочностью в широком интервале рН от сильноокислого до сильнощелочного. Поэтому с целью исследования комплексообразующих свойств фосфонукусной кислоты, мы провели реакции фосфонукусной кислоты с ацетатами меди (II) и свинца (II), а также нитратами никеля и кобальта. Найдено, что только в случае взаимодействия с ацетатами переходных металлов идет образование комплексов, а реакции с нитратами никеля и кобальта не приводят к желаемым результатам, что, возможно, связано с органической природой солей и их растворимостью. В случае с ацетатом меди выделено кристаллическое вещество сине-зеленого цвета, а с ацетатом свинца - белые кристаллы. По данным физико-химических исследований для комплекса с медью нами предложена следующая структура:



### Список литературы

1. Кашемиров Б.А., Осипов В.Н., Емольянович А.М., Хохлов П.С. *Журн. общ. химии*, **1992**, 62 (5), 1195.
2. Кенжетаева С.О., Абуляисова Л.К., Ярославцева Е.Д., Норцева М.А. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, **2013**, 11, 61.

# СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ВОДОРОДОМ И АМИНОБОРАНАМИ

**Киреев Н.В.**<sup>1,2</sup>, **Стрельник И.Д.**<sup>3</sup>, **Кириутин А.С.**<sup>4</sup>, **Павлов А.А.**<sup>1</sup>, **Дядченко В.П.**<sup>2</sup>,  
**Иванов К.Л.**<sup>4</sup>, **Юрковская А.В.**<sup>4</sup>, **Мусина Э.И.**<sup>3</sup>, **Карасик А.А.**<sup>3</sup>, **Шубина Е.С.**<sup>1</sup>,  
**Белкова Н.В.**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт Элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119991 Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д.28,

<sup>2</sup> Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия. 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1,

<sup>3</sup> Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова обособленное структурное подразделение ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН", 420088 Россия, г.Казань, ул. Академика Арбузова, д.8,

<sup>4</sup> Институт "Международный томографический центр" Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 3а, koly-100@mail.ru

Поиск новых источников энергии вместо ископаемого топлива является актуальной задачей, и водород рассматривают в качестве перспективной альтернативы, потому что он не загрязняет окружающую среду и является эффективным энергоносителем. Известно, что некоторые микроорганизмы выделяют молекулярный водород в процессе их нормального обмена веществ, восстановление  $H^+$  до  $H_2$  катализируют ферменты  $[NiFe]$  или  $[FeFe]$  гидрогеназы [1]. Для изучения механизма данного процесса используют комплексы  $Ni^{2+}$  с замещёнными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми лигандами. Данные соединения показали высокую каталитическую активность в обратимом электрохимическом восстановлении  $H^+$  [2], а модельные исследования показали, что некоторые из них реагируют с  $H_2$  уже при нормальных условиях с образованием комплекса  $Ni^{2+}-H^-$  и последующим восстановлением до  $Ni^0$  [3].

Для изучения влияния заместителей при атомах азота и фосфора на реакционную способность комплексов никеля  $[Ni(P^{R^1}N^{R^2})_2](BF_4)_2$  (Рис.1) и механизма восстановления  $H^+$  нами исследовано взаимодействие этих комплексов с *ortho*- и *para*- $H_2$ , аминокборанами и OH-протононодорами различной силы. Исследование проведено методами молекулярной (ЯМР  $^1H$ ,  $^{31}P$  и ИК) спектроскопии в широком диапазоне температур. Впервые для данных комплексов наблюдали взаимодействие с аминокборанами и их дегидрирование. В эксперименте с комплексом **4** и параводородом удалось зафиксировать образование интермедиата  $[Ni^{2+}(H_2)(P^{R^1}N^{R^2})_2](BF_4)_2$ .

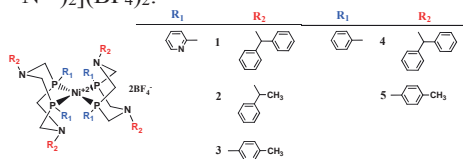


Рис 1. Объекты исследования

## Список литературы

1. Gloaguen F., Rauchfuss T. B. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 100-108
2. Musina E. I., Krizanforova V. V., Strelnik I. D., Valitov M. I., Spiridonova Y. S., Krivolapov D. B., Litvinov I. A., Kadirov M. K., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Budnikova Y. H., Karasik A. A., Sinyashin O. G. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3169-3182
3. O'Hagan M., Ho M.-H., Yang J. Y., Appel A. M., DuBois M. R., S. R., Shaw W. J., DuBois D. L., Bullock R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19409-19424.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-01128).



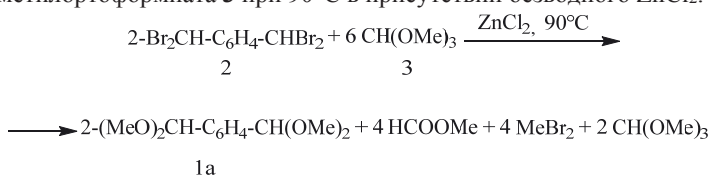
# СИНТЕЗ АЦИКЛИЧЕСКОГО ДИАЦЕТАЛЯ ФТАЛЕВОГО АЛЬДЕГИДА И ЕГО РЕАКЦИИ С ХЛОРИДАМИ Р(III)

**Кириллина Ю.С., Иванова С.Ю., Хайруллин Р.А., Газизов М.Б.**

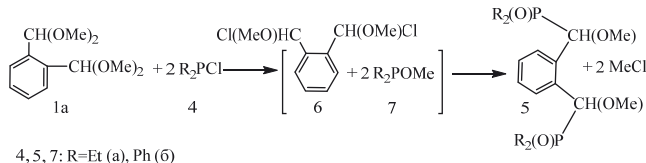
<sup>1</sup>Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань, Россия

420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68  
ulist94@mail.ru

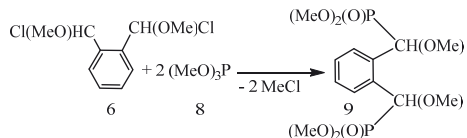
Ациклические диацетали фталевого альдегида (ФА) **1** не были описаны в литературе, хотя были предприняты попытки их синтеза несколькими способами [1-3]. Во всех случаях происходило образование смеси соединения **1** и 1,3-дигидро-1,3-диметоксибензо[с]фурана. Нами впервые был синтезирован тетраметильный диацеталь ФА **1a** – 1,2-бис(диметоксиметил)бензол, реакцией 1,2-бис(дибромометил)бензола **2** с трехкратным избытком триметилортоформиата **3** при 90°C в присутствии безводного ZnCl<sub>2</sub>.



Нами было установлено, что диацеталь **1a** экзотермично реагирует со вторичными хлорфосфинами **4** с образованием дифосфиноксидов **5**. Очевидно, что реакция протекает через промежуточное образование ди- $\alpha$ -хлорэфира **6** и О-метилдифенил-или диэтилфосфинита **7**, которые, взаимодействуя между собой, образуют соединения **5**.



Образование промежуточного ди- $\alpha$ -хлорэфира **6** было подтверждено его синтезом реакцией диацетала **1a** с PCl<sub>3</sub>. Избыток PCl<sub>3</sub> и MeOPCl<sub>2</sub> удаляли в глубоком вакууме и снимали спектр ЯМР <sup>1</sup>H остатка. Для химического доказательства строения соединения **6** его вводили во взаимодействие с триметилфосфитом **8** и получали дифосфонат **9**.



Строение соединений **1a**, **5**, **6** и **9** было доказано спектрами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>31</sup>P.

## Список литературы

1. Powell M.R., Rexford D R., *J. Org. Chem.*, **1953**, *18*, 810-814.
2. Clerici A., Pastori N., Porta O., *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 15679- 15690.
3. Schmitz E., *Chem. Ber.*, **1958**, *91*, 410-414.

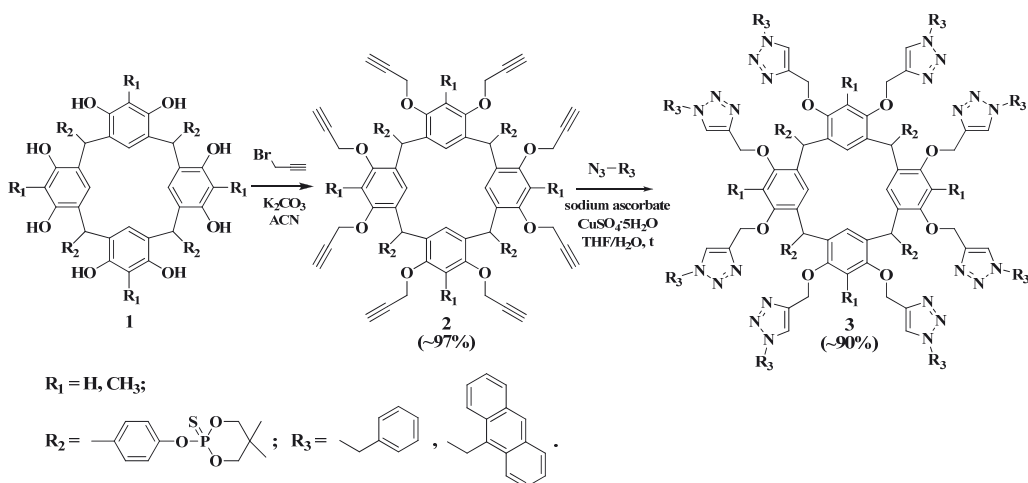
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, выполняемой в рамках базовой части госзадания в сфере научной деятельности по проекту № 4.5348.2017/8.9.

# CLICK APPROACH TO THE NOVEL THIOPHOSPHORYLATED LIGANDS FOR ELECTROCHEMICAL HYDROGEN EVOLUTION REACTION

**Knyazeva I.R., Matveeva V.I., Khrizanforova V.V., Syakaev V.V.,  
Budnikova Yu.H., Buriilov A.R.**

*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS  
Arbuzov str. 8, Kazan, 420088 Russian Federation  
ihazieva@mail.ru*

A modification of free hydroxyl groups of the previously prepared thiophosphorylated calix[4]resorcinols **1** [1] with propargyl bromide resulted in the new derivatives **2** containing 8 terminal alkyne groups. Subsequent *click*-reaction (namely, Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition) of these compounds with benzyl azide or 9-(azidomethyl)anthracene led to the formation of novel phenyl- or anthracene-ended triazol-containing thiophosphorylated calix[4]resorcinols **3** in high yields (Scheme 1).



**Scheme 1.**

We previously reported that the nickel complexes of thiophosphorylated calix[4]resorcinols including compounds **1** are effective catalysts of electrochemical hydrogen generation [2]. It was found, that the introduction of triazole-containing fragments in thiophosphorylated calix[4]resorcinol scaffold *via* proposed *click*-approach facilitates the reduction of their complexes at nickel center and also provides catalytic hydrogen evolution at more positive potentials (as compared to the potential of unmodified compound **1**). The energy gap between direct acid reduction potential on GC electrode and catalytic potential of compound **3** is 0.95 V (vs. 1.10 V for calix[4]resorcinol **1**).

## References

1. Knyazeva I.R., Sokolova V.I., et al. *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 3538–3542.
2. Khrizanforova V.V., Knyazeva I.R., Matveeva V.I., Nizameev I.R., Gryaznova T.V., Kadirov M.K., Buriilov A.R., Sinyashin O.G., Budnikova Yu.H. *Electrocatalysis*, **2015**, *6*, 357–364.

This work was supported by Russian Foundation for Fundamental Research (Grant No. 16-03-00201 a).

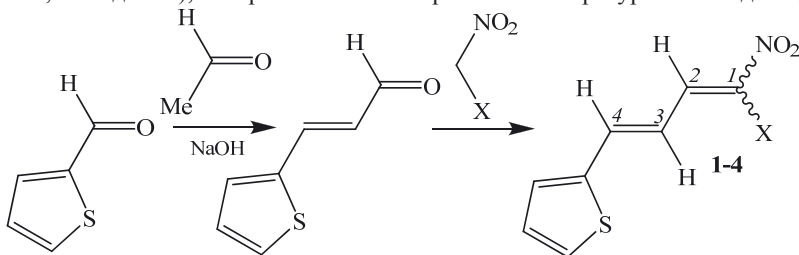
# КОНДЕНСАЦИЯ 3-(2-ТИЕНИЛ)АКРОЛЕИНА С НИТРОСОДЕРЖАЩИМИ СН-КИСЛОТАМИ КАК МЕТОД СИНТЕЗА АКТИВИРОВАННЫХ НИТРОБУТАДИЕНОВ

Комарова О.В., Байчурин Р.И., Макаренко С.В.

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,  
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48  
kohrgpu@yandex.ru

В последнее время наблюдается рост интереса к соединениям, содержащим в своей структуре тиофеновый цикл, которые оказываются перспективными веществами для создания фотоэлектронных устройств, флуоресцентных зондов, а также новых высокоэффективных лекарственных средств [1]. В этой связи разработка методов синтеза тиофеносодержащих реакционноспособных систем, которые в дальнейшем могут найти применение для синтеза различных классов органических соединений, является актуальной задачей современной элементоорганической химии.

Такими интересными соединениями являются 1-ацетил(бензоил-, циано-, этоксикарбонил-)-1-нитро-4-(2-тиенил)-1,3-бутадиены. Синтез их фенильных аналогов недавно предложен на основе взаимодействия коричневого альдегида с нитроацетоном, нитроацетофеноном, этилнитроацетатом и нитроацетонитрилом [2]. Нами осуществлена конденсация 3-(2-тиенил)акролеина, получаемого по методу [3], с вышеперечисленными нитросодержащими СН-кислотами в сопоставимых условиях, которая позволила получить целевые нитробутадиены **1-4** с хорошими выходами. В случае нитроацетона реакция протекала в безводном этаноле при комнатной температуре в присутствии нескольких капель  $\text{SOCl}_2$  (соединение **1**, выход 62%). Нитроацетофенон и этилнитроацетат успешно вступали в реакцию при кипячении исходных реагентов в бензоле в присутствии уксусной кислоты и  $\beta$ -аланина в колбе с насадкой Дина-Старка (соединения **2**, выход 56%; **3** – 45%). Для реакции 3-(2-тиенил)акролеина с нитроацетонитрилом использование кислотного катализатора не требовалось, при этом в реакцию вводился «сырой» неочищенный нитроацетонитрил (соединения **4**, выход 69%), который был синтезирован по литературной методике [4].



X = C(O)Me (**1**), C(O)Ph (**2**), COOEt (**3**), CN (**4**)

Тиофеносодержащие бутадиены **1**, **4** представляют собой окрашенные твердые кристаллические вещества с четкими температурами плавления, а их этоксикарбонильный и бензоильный аналоги **2**, **3** – маслообразные соединения.

## Список литературы

1. Barbarella G., Zangoli M., Di Maria F. *Adv. Heterocyclic Chem.*, **2017**, *123*, 105-167.
2. Байчурин Р.И., Ализада Л.М., Абоскалова Н.И., Макаренко С.В. *Журн. общ. химии*, **2018**, *88*, 39-44.
3. Keskin H., Miller R.E., Nord F.F. *J. Org. Chem.*, **1951**, *16*, 199-206.
4. Ried W., Köhler E. *Liebigs Ann. Chem.*, **1956**, *598*, 145-158.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01017.

# ВЛИЯНИЕ ФЕРРОЦЕНОВОГО ФРАГМЕНТА НА СВОЙСТВО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА К ИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ ЛИТИЯ

**Кононов А.И., Хризанфоров М.Н., Шекуров Р.П., Герасимова Т.П.,  
Синяшин О.Г., Будникова Ю.Г.**

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
khrizanforov@gmail.com*

Ферроцен и его многочисленные производные нашли широкое применение в катализе, электрохимии, материалах и медицинских исследованиях [1]. Ферроцен может функционировать посредством электрофильного ароматического замещения. Считается, что реакции, такие как протонирование или ацилирование Фриделя-Крафтса, проходят через начальное взаимодействие железа с электрофилом [2]. Квантово-химические расчеты на уровне MP2 показали, что протонирование ферроцена у атома Fe более благоприятно, чем протонирование кольца [2].

Взаимодействие между  $\text{Li}^+$  катионом и ферроценом в газовой фазе было смоделировано Угалде и сотрудниками посредством расчетов DFT на уровне теории B3LYP/DZVP [3]. Известно, что один из изомеров представляет собой систему, в которой катион  $\text{Li}^+$  вращает атом Fe ферроцена по круговой траектории, копланарно с кольцами Cr. Пять энергетических минимумов вокруг орбиты разделены небольшими энергетическими барьерами приблизительно 11 кДж/моль. Несмотря на свою более низкую термодинамическую стабильность, эта структура интересна, поскольку представляет гипотетическую связь Fe-Li с расстоянием Fe-Li 2,40 Å и энергией связи 123 кДж·Моль<sup>-1</sup>. В рамках данной работы проведено изучение физико-химических свойств и сравнительный анализ полимеров на основе 4,4'-бипиридина и  $\text{Ni}^{2+}$  интеркалировать/деинтеркалировать  $\text{Li}^+$  и оценена роль ферроценового фрагмента в этом процессе.

## **Список литературы**

1. Stepnicka P. *Ferrocenes: ligands, materials and biomolecules*. John Wiley & Sons., **2008**.
2. Malastová A., Vallo J., Almássy A., Pitoňák M., Neogrady P., Šebesta R. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017** 2, 483-488.
3. Irgoras A., Mercero J. M., Silanes I., Ugalde J.M. *J. Amer. Chem. Soc.*, **2001**, 123 (21), 5040-5043.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 14-73-10139.

# КИНЕТИКА И ТЕРМОХИМИЯ $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ КВАДРИЦИКЛАНА К 2,3-ДИЦИАНО-1,4-БЕНЗОХИНОНУ

Корнилов Д.А.<sup>1</sup>, Киселев В.Д.<sup>1</sup>, Аникин О.В.<sup>1</sup>

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

Dima\_himik2@mail.ru

Необычное сочетание высокой энергии напряжения квадрициклана (тетрацикло[3.2.0.0.2<sup>7</sup>.0<sup>4,6</sup>]гептан) **2** (328 кДж·моль<sup>-1</sup> [1]) и низкой скорости его термического распада ( $k_1=9.6\cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup> при 140 °С [2]) привлекают внимание исследователей. Накоплен большой объем данных по синтезу  $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -аддуктов **2** с широким рядом диенофилов [3-7]. **2** имеет низкий потенциал ионизации (IP=7.40 эВ [8]), что способствует образованию аддуктов с сильными  $\pi$ -акцепторами в реакциях циклоприсоединения [9,10]. Ярко выраженные  $\pi$ -акцепторные свойства следует ожидать и для 2,3-дициано-*n*-бензохинона **1**.

В данной работе нами установлено, что реакция **1** с избытком **2** является двухстадийной: на первой стадии циклоприсоединение **2** протекает по C<sub>2</sub>=C<sub>3</sub> связи **1** с образованием моноаддукта **3**. Далее происходит медленное присоединение **2** по оставшейся неактивированной C<sub>5</sub>=C<sub>6</sub> связи моноаддукта **3** с образованием бисаддукта **4** (схема 1). С помощью методов ЯМР и РСА были установлены структуры аддуктов **3** и **4**. Изучена кинетика первой и второй стадий, определены энтальпии растворения **1** в ряде  $\pi$ -донорных растворителей и энтальпия реакции образования моноаддукта **3**.

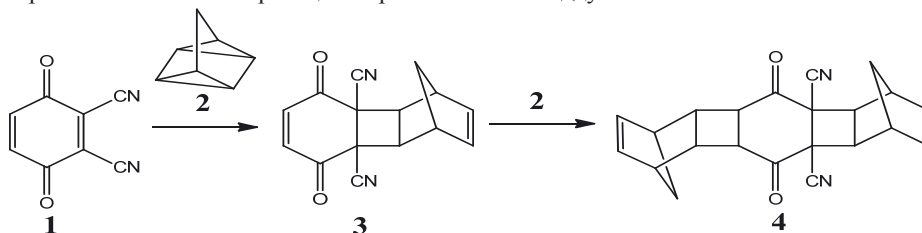


Схема 1. Двухстадийное циклоприсоединение избытка квадрициклана к 2,3-дициано-*n*-бензохинону.

## Список литературы

1. Hall H.K., Smith C.D., Baldt J.H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 3197-3201.
2. Hammond G.S., Turro N.J., Fischer A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4674-4675.
3. Smith C.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 4273-4274.
4. Tabushi I., Yamamura K., Yoshida Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 787-792.
5. Papadopoulos M., Jost R., Jenner G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 221-222.
6. Petrov V.A., Davidson F., Krusic P.J., Marchione A.A., Marshall W.J. *J. Fluor. Chem.*, **2005**, 126, 599-608.
7. Petrov V.A., Vasil'ev N.V. *Curr. Org. Synth.*, **2006**, 3, 215-259.
8. Tabushi I., Yamamura K. *Tetrahedron*, **1975**, 31, 1827-1831.
9. Kiselev V.D., Kornilov D.A., Anikin O.V., Sedov I.A., Kononov A.I. *J. Phys. Org. Chem.*, **2017**, e3737, <https://doi.org/10.1002/poc.3737>.
10. Киселев В.Д., Корнилов Д.А., Аникин О.В., Лагыпова Л.И., Бермешев М.В., Чапала П.П., Коновалов А.И. *Журн. физ. химии*, **2016**, 52, 793-795.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00063.

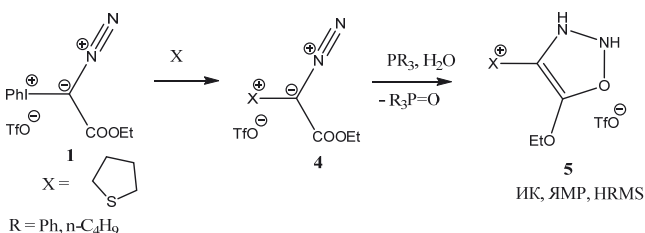
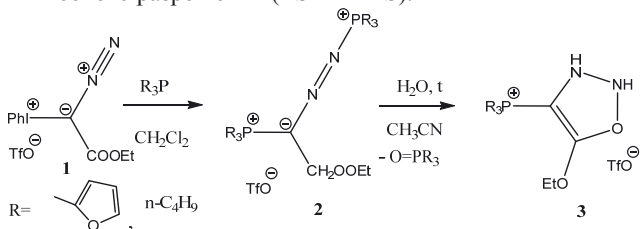
# СИНТЕЗ НОВЫХ КЛАССОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ДИАЗОНИЕВО-ИОДОНИЕВЫХ ИЛИДОВ

**Кривелева А.С., Ненашев А.С., Подругина Т.А., Виноградов Д.С.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
anutakriveleva@yandex.ru*

Смешанные илиды могут выступать мощным инструментом для органического синтеза, вследствие наличия нескольких реакционных центров в молекуле и их неаддитивного влияния на реакционную способность. Одним из примеров таких соединений являются диазонието-иодониевые илиды, которые мало изучены в литературе. Наличие иодониевого фрагмента обуславливает их склонность к реакциям нуклеофильного замещения, диазогруппа - склонность к реакциям циклоприсоединения, либо нуклеофильного присоединения [1].

На основе известного диазонието-йодониевого илида **1** были синтезированы не описанные ранее фосфазины **2**, а также диазонието-сульфониевый илид **4**. На их основе в рамках данной работы был разработан эффективный метод синтеза неизвестной ранее гетероциклической системы 2,3-дигидро-1,2,3-оксадиазола. Структуры всех полученных соединений были подтверждены данными ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , а также масс-спектрометрии высокого разрешения (ESI-HRMS).



## Список литературы

1. Weiss R., Seubert J., Hampel F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1952-1953.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-01039.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ ВО ФТАЛОЦИАНИНАХ ТИТАТНИЛА $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$

Крылова А.А.<sup>1</sup>, Фараонов М.А.<sup>2</sup>, Фаталов А.М.<sup>2</sup>, Кузьмин А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия 142432, Россия, г. Черноголовка, Московская обл., ул.Академика Осипьяна д.2

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия 142432, Россия, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д.1  
al\_krylova@issp.ac.ru

Согласно теореме Яна-Теллера (ЯТ) при заряде нейтрального  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]$  в его молекулярном каркасе должны возникать устойчивые деформации. Для большинства анионов искажения носят динамический характер. Однако, псевдотвращения аниона можно стабилизировать, если поместить его в слабое низкосимметричное кристаллическое поле и понизить температуру образца. С целью экспериментального обнаружения и оценки стабильных ЯТ деформаций была проведена серия низкотемпературных рентгеноструктурных исследований монокристаллов анионных комплексов с  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$  (Таблица 1) и детально изучена структура каждого металлофталоцианина. Из теоретико-

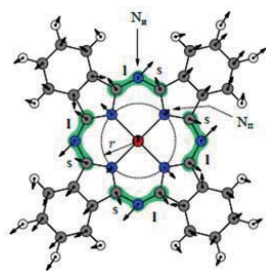


Рис. 1. Векторная диаграмма атомных смещений в  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$

Таблица 1. Исследуемые комплексы с анионами  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$  и средние величины ЯТ деформаций  $R_{\text{dist}}=l-s$

| Комплекс  | $\langle R_{\text{dist}} \rangle$ , $10^{-3} \text{ \AA}$ | Пуб. |
|---|---|------|
| $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]$ (I)   | 5   | [1]* |
| $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{-} \cdot \text{TEA}^{+} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (II) | 31.7  | [2]  |
| $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{-} \cdot \text{MDABCO}^{+} \cdot \text{TPC}$ (III)                  |   | [3]  |
| $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{-} \cdot \text{TBA}^{+}$ (IV)                                       |   | [2]  |
| $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{2-} \cdot (\text{TBA}^{+})_2$ (V)                                   | 82.6  | [4]  |

\* данные из CCDC

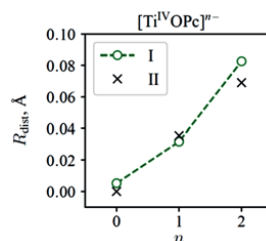


Рис. 2. Теоретические и экспериментальные  $R_{\text{dist}}$  для  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$ , I-эксперимент, II- расчеты DFT

группового рассмотрения известно, что устойчивые Я-Т деформации квадратной системы атомов соответствуют прямоугольным искажениям. На рисунке Рис. 1 показана теоретическая векторная диаграмма малых смещений атомов, построенная по результатам DFT оптимизации геометрии анионов  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$ , где  $n=0,1,2$  (масштаб 20:1). Следует отметить, что связи с иминными атомами азота  $N_{\text{im}}$  более подвержены ЯТ эффекту, изменение их длин соответствуют одноосному «растяжению» Pс по прямоугольному типу. Условно такие связи можно поделить на группу коротких (s) и длинных (l), а величину  $R_{\text{dist}}=l-s$  рассматривать как степень искажения Pс. Ряд геометрических изменений в каркасах Pс и перераспределение длин связей C– $N_{\text{im}}$ –C было экспериментально обнаружены у всех изученных моно- и дианионов, а величины искажений  $R_{\text{dist}}$  реальных  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$  увеличиваются симбатно расчетным (Рис. 1Рис. 2).

## Список литературы

- Okada O., Oka K., Iijima M. *Japanese Journal of Applied Physics*, **1993**, 32, 3556–3560.
- Konarev D.V., Kuzmin A.V., Faraonov M.A. et al. *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 1014–1028.
- Konarev D.V., Kuzmin A.V., Khasanov S.S. et al. *Cryst. Eng. Comm.*, **2018**, 20, 385–401.
- Konarev D.V., Kuzmin A.V., Khasanov S.S. et al. *Chemistry An Asian Journal*, **2018**, 13, 1552–1560.



## НЕВИРАПИН КАК АКЦЕПТОР ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ

**Крюкова М.А.<sup>1</sup>, Иванов Д.М.<sup>1</sup>, Сапегин А.В.<sup>1</sup>, Новиков А.С.<sup>1</sup>**

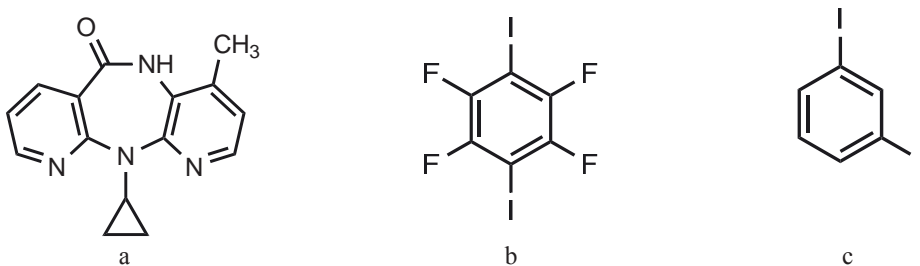
<sup>1</sup>Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9  
mary\_kryukova@mail.ru

Одним из актуальных направлений исследований в современной химии является придание новых свойств уже известным активным фармацевтическим субстанциям за счет получения на их основе сокристаллических систем с различными донорами нековалентных взаимодействий.

В русле этого направления нами была изучена способность молекулы невирапина выступать в качестве акцептора галогенной связи (далее ГС) на примере двух его аддуктов с 1,4-диодтетрафторбензолом и 1,3-диодбензолом.

В ходе данного исследования была проведена сокристаллизация (в условиях комнатной температуры при медленном упаривании растворителя) невирапина с донорами ГС – 1,3-диодбензолом и 1,4-диодтетрафторбензолом в качестве кислот Льюиса. Структуры полученных кристаллов были изучены с помощью рентгенодифракционных методов исследования. Было установлено, что в результате сокристаллизации невирапина с 1,3-диодбензолом и 1,4-диодтетрафторбензолом в соответствующих аддуктах были найдены короткие контакты C–I···N, длины которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. С помощью квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности и топологического анализа распределения электронной плотности по Бейдеру (QTAIM) были найдены критические точки связи для данных контактов и оценены их энергии.

Таким образом, установлено, что молекула невирапина выступает в роли акцептора галогенной связи по пиридиновым атомам азота, что было подтверждено экспериментально методом рентгеноструктурного анализа и с помощью квантово-химических расчетов. Оценочная энергия галогенной связи C–I···N составляет 2.4–2.5 ккал/моль в случае аддукта с 1,3-диодбензолом и 3.8–4.4 ккал/моль в аддукте с 1,4-диодтетрафторбензолом. Следует также отметить, что 1,3-диодбензол был впервые использован в качестве донора галогенной связи.



**Рис.1.** Структуры изученных веществ: невирапин (а), 1,4-диодтетрафторбензол (b), 1,3-диодбензол (с)

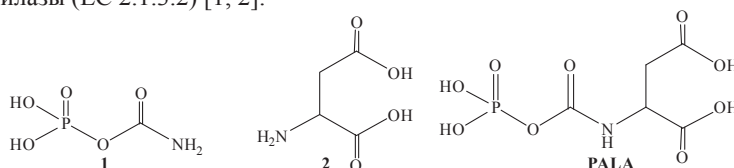
Работа выполнена при финансовой поддержке РФН № 17-73-20185

# СИНТЕЗ N-( $\alpha$ -ДИЭТОКСИФОСФОРИЛЦИКЛОПРОПИЛКАРБОНИЛ)-АМИНОКИСЛОТ - СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ PALA

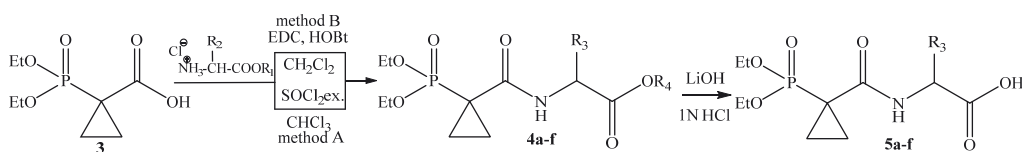
Кузьмин И.С., Топорков Г.А.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9  
E-mail: gtoporkovmail@gmail.com

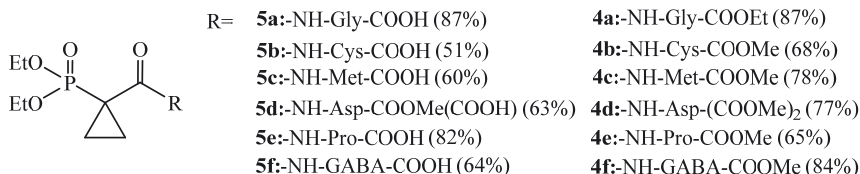
Известно, что антиметаболитом карбамоил-аспартата в биосинтезе пиримидиновых нуклеотидов является N-фосфонацетил-L-аспартат (PALA), который имитирует переходное состояние, образующееся из карбамоил-фосфата **1** и аспартата **2** в активном центре аспартат-транскарбамоилазы (EC 2.1.3.2) [1, 2]:



Из диэтоксифосфорилциклопропилкарбоновой кислоты **3** и гидрохлоридов эфиров аминокислот методами **A** и **B** были получены с хорошими выходами эфиры N-( $\alpha$ -диэтоксифосфорилциклопропилкарбонил)аминокислот **4a-f**, которые затем были гидролизированы в соответствующие кислоты **5a-f**:



Метод **A** предполагает проведение реакции при охлаждении в среде сухого хлороформа в присутствии триэтиламина. Метод **B** - карбодимидный способ образования пептидной связи [3] - также продемонстрировал хорошие выходы целевых эфиров 60-87%.



Следующий этап данной работы предполагает испытания биологической активности полученных эфиров **4a-f** и соответствующих кислот **5a-f**, а также модификацию углеродного скелета молекул через гидролиз эфирных групп по фосфонатной компоненте.

## Список литературы

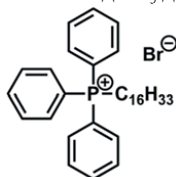
- Coudray L., Kantrowitz E.R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, 19(3), 900–902.
- Peterson A.W., Cockrell G.M., Kantrowitz E.R. *Biochemistry*, **2012**, 51, 4776–4778.
- Cardia J.P., Eldo J., Xia J. *Proteins*, **2007**, 1088-1096.

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕТИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЙ БРОМИДА

**Кушназарова Р.А., Валеева Ф.Г., Гайнанова Г.А., Миргородская А.Б., Захарова Л.Я.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Россия, 420088, г. Казань, ул.Акад. Арбузова, 8  
ruwana1994@mail.ru*

На современном этапе развития коллоидной химии все большее внимание исследователей привлекают поверхностно-активные вещества (ПАВ) с головными группами различной структуры. Интерес к ПАВ со стерически загруженной головной группой (трифенилфосфоний бромидам и амфифильным производным диазобициклооктана, ДАБКО) вызван их высокой агрегационной и солюбилизационной активностью. Кроме того, трифенилфосфониевый катион важен с биохимической точки зрения, поскольку имеет перспективы использования для адресной доставки биологически активных веществ в митохондрии. В настоящей работе исследовано агрегационное поведение, солюбилизационное действие и каталитическая активность цетилтрифенилфосфоний бромида (ТФФБ-16) (рис. 1). Изучено влияние гидротропных добавок на концентрационные пороги мицеллообразования и морфологию образующихся агрегатов. Показано, что введение солей ароматических кислот индуцирует образование цилиндрических мицелл и приводит к появлению в системе вязкоэластичных свойств. Выявлено, что использование в качестве гидротропной добавки холина хлористого значительно повышает солюбилизационную емкость ТФФБ-16 в отношении спектрального зонда Судан I.



**Рис. 1.** Структурная формула ТФФБ-16.

Показана возможность использования ТФФБ-16 в качестве стабилизатора в процессах диспергирования углеродных наночастиц. Установлено, что сформированные таким образом высококонцентрированные суспензии являются стабильными во времени и обладают значительным адсорбционным действием в отношении спектральных зондов и лекарственных веществ. С использованием гидрофобного красителя Оранжевый OT и противовоспалительного препарата индометацин оптимизированы условия процессов адсорбции. Количественная оценка адсорбционных параметров системы позволила показать, что гибридные наносистемы ТФФБ-16/углеродные наночастицы превосходят по своим показателям композиции на основе алкилтриметиламмониевых аналогов.

Установлено, что ТФФБ-16 проявляет высокую каталитическую активность в реакциях нуклеофильного замещения в *p*-нитрофениловых эфирах алкилхлорметилфосфоновой кислоты. Обработка кинетических зависимостей по уравнениям псевдофазной модели мицеллярного катализа показала, что основной вклад в каталитический эффект вносит фактор концентрирования. Рассчитаны константы связывания субстрата с агрегатами, константы скорости в мицеллярной псевдофазе. Для гидрофобных субстратов показано увеличение скорости реакции на два порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-43-160015).

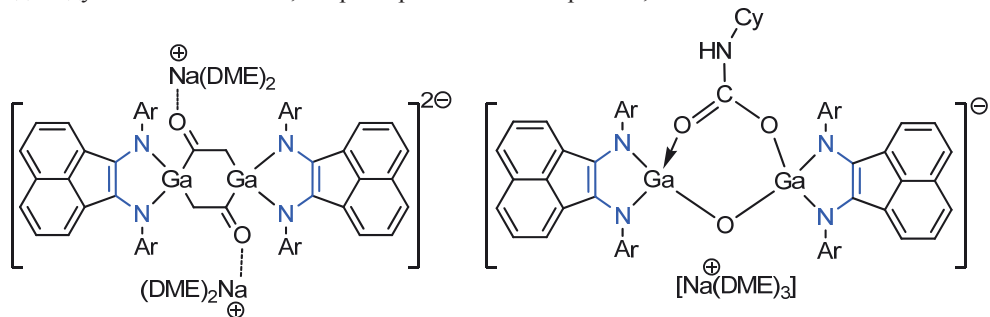
## РЕАКЦИИ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВОГО КОМПЛЕКСА ГАЛЛИЯ [(DPP-BIAN)GANA(SOLV)<sub>n</sub>] С ГЕТЕРОКУМУЛЕНАМИ

**Кушнерова О.А., Додонов В.А.**

*Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия  
603950, Россия, г. Нижний Новгород, Троицкая, д. 49.  
dodonov@iomc.ras.ru*

Одним из современных направлений в координационной химии переходных металлов является активация малых молекул, таких как N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и др. Было показано, что соединение редокс-активного лиганда dpp-bian и галлия, дигаллан [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-ди-изо-пропилфенил)имино]аценафтен, способно активировать SO<sub>2</sub>. [1] В продолжение этого исследования было решено изучить реакционную способность гетеробиметаллического комплекса, [(dpp-bian)GaNa(Solv)<sub>n</sub>] (Solv = Et<sub>2</sub>O, THF, DME), образующегося при восстановлении дигаллана натрием в диэтиловом эфире в отношении малых молекул CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и их аналогов – гетерокумуленов.

Легко ожидать, что комплекс [(dpp-bian)GaNa(Solv)<sub>n</sub>] будет обладать более высоким восстановительным потенциалом, чем дигаллан. В действительности, это и наблюдается. В отличие от него [(dpp-bian)GaNa(Solv)<sub>n</sub>] восстанавливает CO<sub>2</sub>, давая [(dpp-bian)Ga(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ga(dpp-bian)][Na(DME)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Рис. 1). А при восстановлении Cy-N=C=N-Cy и Cy-N=C=O были получены [((CyN)<sub>3</sub>C)Ga(dpp-bian)][Na(DME)<sub>2</sub>] и [(dpp-bian)Ga(CyNHCO<sub>2</sub>)(O)Ga(dpp-bian)][Na(DME)<sub>3</sub>]. Комплексы были получены в индивидуальном состоянии, охарактеризованы спектрально, а также PCA.



**Рис. 1.** Продукты реакций [(dpp-bian)GaNa(Solv)<sub>n</sub>] с CO<sub>2</sub> и CyNCO

### **Список литературы**

1. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Dodonov V.A., Yang X.-J., Chudakova V.A., Piskunov A.V., Demeshko S., Baranov E.V. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9047-9056.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-01057 мол\_а.

# НОВЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦИАНОАРИЛПОРФИРАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИАЗОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ В ПЕРИФЕРИЙНОМ ОБРАМЛЕНИИ МАКРОЦИКЛА ДЛЯ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ (ФДТ)

**Лермонтова С.А.<sup>1,2</sup>, Григорьев И.С.<sup>1</sup>, Балалаева И.В.<sup>2</sup>, Боярский В.П.<sup>3</sup>, Клапшина Л.Г.<sup>1,2</sup>**

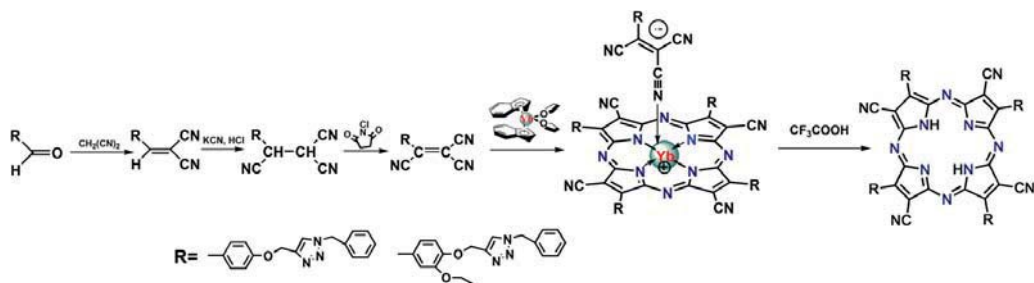
<sup>1</sup> *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород. 603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49.*

<sup>2</sup> *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, Нижний Новгород. 603950, Россия, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.*

<sup>3</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9;  
lermontovasa@rambler.ru*

Ранее мы сообщали о синтезе и исследовании фотофизических и фотоцитотоксических свойств ряда тетра(арил)тетрацианопорфиринов. Была продемонстрирована перспективность применения этого ряда тетрапиррольных соединений в качестве фотосенсибилизаторов для ФДТ, а также в качестве чувствительных оптических сенсоров внутриклеточной вязкости. Оптический мониторинг этого параметра в процессе фотодинамического воздействия позволяет контролировать процесс терапии в режиме реального времени [1, 2].

Данная работа посвящена разработке новых потенциальных препаратов для персонализированной ФДТ на основе цианоарилпорфиразиновых свободных оснований, содержащих триазольные фрагменты в периферийном обрамлении макроцикла (Рис. 1).



**Рис. 1.** Синтез порфиринов

Изучены спектральные свойства полученных красителей и продемонстрирована их высокая фотоцитотоксичность при относительно низкой цитотоксичности в темновых условиях. Показана высокая чувствительность параметров флуоресценции от вязкости среды.

### **Список литературы**

1. Izquierdo M.A., Vysniauskas A., Lermontova S.A., Grigoryev I.S., Shilyagina N.Y., Balalaeva I.V., Klapshina L.G., Kuimova M.K. *J. Mater. Chem. (B)*, **2015**, 3, P. 1089.
2. Lermontova S.A., Grigor'ev I.S., Ladilina E.Yu., Balalaeva I.V., Shilyagina N.Yu., Klapshina L.G. *Koordinatsionnaya Khimiya*, **2018**, 44 (2), 151–166

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 18-73-00194.

# СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕМЕНТОВ 13 И 14 ГРУПП С РЕДОКС-АКТИВНЫМ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Лукина Д.А., Скатова А.А., Лукоянов А.Н., Федюшкин И.Л.

*Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия  
603950 Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49.  
darja.lukina2016@yandex.ru*

Галлий один из металлов, который легко образует связи с p- и d-металлами. В работах [1-4] сообщается о получении соединений содержащих связи Ga–M, (M = Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, La) с dpp-bian лигандом (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) по реакции дигаллана [(dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian)] с соответствующим металлом.

В продолжении исследования нами была проведена реакция восстановления в сольватирующих растворителях комплексов бора и германия с аценафтен-1,2-дииминовым лигандом щелочными металлами. В результате реакции происходит восстановление по нафталиновой части dpp-bian лиганда, что приводит к образованию тетрааниона. Полученные комплексы представляют собой димер из двух параллельных dpp-bian лигандов и металлами между ними (рис. 1). Комплексы были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы спектроскопией ЯМР и РСА.

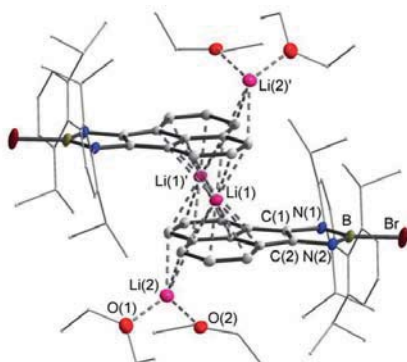


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса бора.

## Список литературы

1. Fedushkin, I.L., Lukoyanov A.N., Fukin G.K., Ketkov S.Y., Hummert M., Schumann H. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 8465-8468.
2. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Tishkina A.N., Fukin G.K., Lyssenko K.A., Hummert M. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 7563-7571.
3. Sanden T., Gamer, M.T., Fagin, A.A., Chudakova, V.A., Konchenko S.N., Fedushkin I.L., Roesky P.W. *Organometallic*, **2012**, *31*, 4331-4339.
4. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Tishkina A.N., Maslov M.O., Ketkov S.Y., Hummert M. *Organometallics*, **2011**, *30*, 3628-3636.

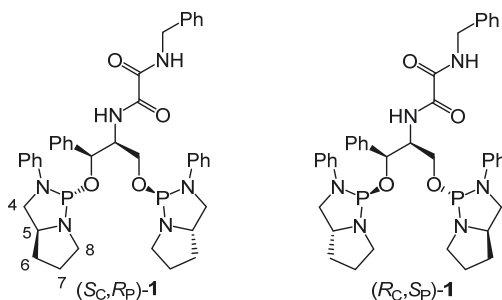
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-01057 мол\_а

# Pd- и Rh-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С УЧАСТИЕМ БИСДИАМИДОФОСФИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСАЛАМИДНОГО 1,3-ДИОЛА

**Максимова М.Г.<sup>1</sup>, Чучелкин И.В.<sup>1</sup>, Фирсин И.Д.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия  
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.  
marinagmaximova@mail.ru*

Хиральные лиганды фосфитной природы являются эффективным классом фосфорсодержащих асимметрических индукторов. Модульное строение бисдиамидофосфитов позволяет широко варьировать природу заместителей при атомах фосфора и (или) азота, а также конфигурацию *P*\*- и *C*\*-стереоцентров.



Бисдиамидофосфитные лиганды нашли успешное применение в асимметрических реакциях Pd-катализируемого аллилирования, а также Rh-катализируемого гидрирования.

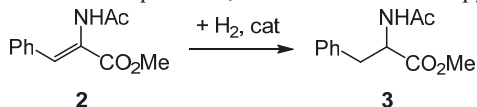


Схема 1. Rh-катализируемое асимметрическое гидрирование (*Z*)-2-ацетидамо-3-фенилметилакрлата (2).

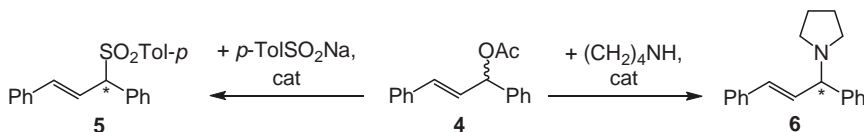
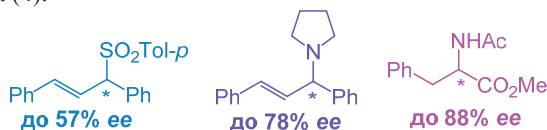


Схема 2. Pd-катализируемое асимметрическое аллилирование с участием (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (4).



## Список литературы

1. Гаврилов К.Н., Чучелкин И.В., Жеглов С.В., Гаврилов В.К., Зимарев В.С., Максимова М.Г., Ширяев А.А. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2018**, 8, 1376-1382.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (НИР, государственное задание № 4.9515.2017/БЧ).

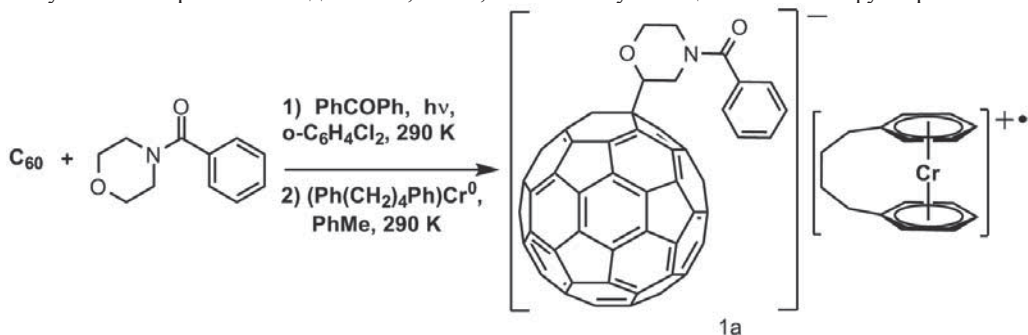


## 1-(N-БЕНЗОИЛМОРФОЛИН-2-ИЛ)-1-ГИДРОФУЛЛЕРИД 1,4-ДИФЕНИЛБУТАНХРОМА

**Маркин Г.В., Кетков С.Ю., Лопатин М.А., Шавырин А.С., Куропатов В.А.**

ФБГУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия  
603950, Россия, г. Н. Новгород, ул. Тропинина, д. 49.  
mag@iomc.ras.ru

1-(N-бензоилморфолин-2-ил)-1-гидрофуллерид 1,4-дифенилбутанхрома (**1a**) получен реакцией 1-(N-бензоилморфолин-2-ил)-1,2-дигидрофуллерена (**2a**) с 1,4-дифенилбутанхромом в растворе толуола при 290 К в виде коричневого осадка. Фуллерид **1a** нерастворим в гексане, хорошо растворим в ТГФ. NIR спектр фуллерида **1a** в растворе ТГФ при 290 К содержит полосы поглощения с максимумами при 989, 643, 607, 546 нм, что характерно для аниона 1-(N-бензоилморфолин-2-ил)-1-гидрофуллерена. Фуллерид **1a** устойчив в растворе ТГФ до 353 К (в запаянной дегазированной ампуле). Фуллерен **2a** был получен облучением C<sub>60</sub>, N-бензоилморфолина и бензофенона в мольном соотношении 1:26:58 в орто-дихлорбензоле с концентрацией C<sub>60</sub> равной 3.1 мг/мл люминесцентными УФ лампами (370 нм, 10x10Вт) при 303-313 К, с последующим удалением растворителя в вакууме, промывкой остатка гексаном и ацетоном и хроматографированием на силикагеле. Толуолом элюировали исходный C<sub>60</sub>, затем, смесью толуол : ацетон 143 : 1 – фуллерен **2a**.



Vis-NIR спектр фуллерена **2a** в растворе декалина содержит полосы поглощения с максимумами при 706, 693, 672, 640, 434, 329, 256, 211 нм, что характерно для продуктов 1,2 присоединения к C<sub>60</sub>. 1,4-дифенилбутанхром, наряду с бис(1,4-дифенилбутан)хромом, получен конденсацией паров хрома с 1,4-дифенилбутаном при 78 К с последующим переводом в йодиды и восстановлением суспензии йодидов алюминием в щелочной водно-спиртовой среде и одновременной экстракцией смеси нейтральных бисареновых соединений хрома в толуол. 1,4-дифенилбутанхром и бис(1,4-дифенилбутан)хром были очищены возгонкой в вакууме в интервале 353 – 573 К. Температура плавления бис(1,4-дифенилбутан)хрома составила 355 – 357 К. Все эксперименты проведены в инертной атмосфере в отсутствие следов влаги.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИМХ РАН тема 44.2 (Пер. № АААА-А16-116122110053-1) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

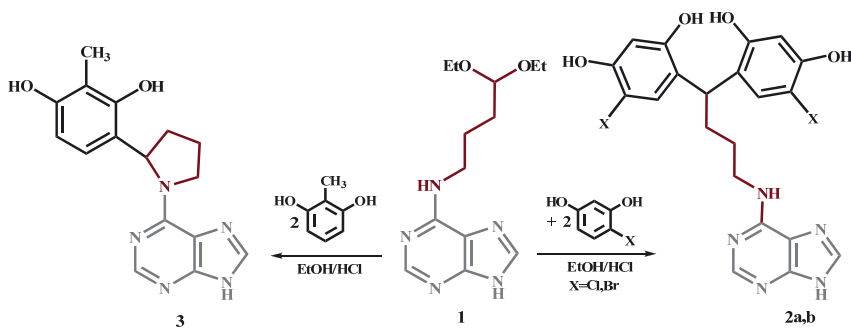
# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО МОНО-ЗАМЕЩЕННОГО ПРОИЗВОДНОГО ГАММА-АМИНОАЦЕТАЛЯ НА ОСНОВЕ АДЕНИНА

Матвеева В.И.,<sup>1</sup> Вагапова Л.И.,<sup>1</sup> Аврамович Д.Д.,<sup>2</sup> Еруханов Д.Ю.,<sup>2</sup> Бурилов А.Р.,<sup>1</sup>  
Бухаров С.В.<sup>2</sup>, Пудовик М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8  
<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия  
420015, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68  
vict.matveeva@hotmail.com

Производные аденина, замещенные по одному или нескольким положениям представляют особый интерес для ученых благодаря потенциальной возможности их практического применения в медицинской химии. Известно, что моно-, ди-, три-, и тетра-замещенные производные аденина являются перспективными препаратами в противораковой, противовирусной и противоопухолевой терапиях, а также в лечении аутоиммунных заболеваний. Принимая во внимание фармакологическую активность производных аденина, становится актуальной разработка методов синтеза его новых представителей.

Нами впервые взаимодействием 6-хлорпурина с 4,4-диэтоксипутан-1-амином в среде бутанола получен N-(4,4-диэтоксипутан-1-ил)-9H-пурин-6-амин **1**. Наличие в структуре этого соединения реакционноспособных ацетальной и амино-групп делает его уникальным синтоном для синтеза различных производных. Установлено, что конденсация моно-замещенного производного аденина **1**, имеющего в своем составе ацетальную группу, с 4-хлоро- и 4-бromo-резорцинами в среде этанола в присутствии концентрированной соляной кислоты приводит к образованию соединений диарилметанового ряда: 6,6'-4-((9H-пурин-6-ил)амино)бутан-1,1-диил)бис(4-хлорбензол-1,3-диола), 6,6'-4-((9H-пурин-6-ил)амино)бутан-1,1-диил)бис(4-бромбензол-1,3-диола) **2a,b**. В тоже время реакция производного аденина **1** с 2-метилрезорцином в аналогичных условиях протекает с образованием 2-арилзамещенного пирролидина **3**.



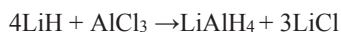
Строение полученных соединений подтверждена с помощью методов спектроскопии ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), масс-спектрометрии (ESI-MS и MALDI-MS) и данными элементного анализа.

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТИЙАЛЮМИНИЙГИДРИДА В СРЕДЕ н-ДИБУТИЛОВОГО ЭФИРА

**Менькова П.С.<sup>1</sup>, Стороженко П.А.<sup>1</sup>, Шутова О.Г.<sup>1</sup>, Агапова Е.Н.<sup>1</sup>, Ишуткина Н.А.<sup>1</sup>**

*ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия  
105118, г.Москва, шоссе Энтузиастов, д.38  
Menkova-polina@yandex.ru*

Известны способы получения растворов комплексных гидридов металлов взаимодействием избытка гидридов щелочных металлов с галогенидами металлов в эфирной среде по Шлезингеру [1-3] в соответствии с уравнением реакции:



К существенным недостаткам данных методов можно отнести использование низкокипящего, взрывопожароопасного диэтилового эфира, который является наркотическим веществом и прекурсором, а также отсутствие стадии выделения кристаллического  $\text{LiAlH}_4$ .

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения чистого кристаллического  $\text{LiAlH}_4$  в среде индивидуального высококипящего растворителя, н-дibuтилового эфира, что позволяет снизить пожароопасность процесса, повысить эффективную концентрацию литийалюминийгидрида в растворе и увеличить выход продукта.

Поставленная цель достигается путем взаимодействия гидрида лития ( $\text{LiH}$ ) с раствором хлорида алюминия в среде н-дibuтилового эфира при температуре минус 18 ÷ минус 12<sup>0</sup>С и перемешивании с помощью диспергирующего устройства с последующей декантацией осветленного маточного раствора литийалюминийгидрида ( $\text{LiAlH}_4$ ) и его дальнейшей кристаллизацией путем постепенного нагрева до 80<sup>0</sup>С при постоянном перемешивании. Выпавший осадок отделяется от маточного раствора путем декантации, сушится под вакуумом при температуре 60<sup>0</sup>С в течение 2 часов.

Данный способ позволяет получить чистый кристаллический литийалюминийгидрид с выходом 93-97% с содержанием основного вещества 95-96%.

### ***Список литературы***

1. Finholt A.E., Bond A.L., Shlesinger H.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 1199.
2. Патент US № 2567972
3. Патент US № 905985

# ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОЛИГБУТАДИЕНЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ С БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

**Минеева Н.С.<sup>1</sup>, Хмелевская Ю.А.<sup>1</sup>, Малафеева Э.В.<sup>2</sup>, Михайлова К.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия  
150023, Ярославская область, г. Ярославль, Московский просп., д. 88*

<sup>2</sup>*Ярославский государственный медицинский университет, Ярославль, Россия  
150000, Ярославская область, г. Ярославль, ул. Революционная, д. 5  
khmelevskaya.july@yandex.ru*

Полимерные материалы (ПМ) находят все более широкое применение в различных областях техники, быту, а так же в медицине. В связи с этим, актуальными являются проблемы создания экологически полноценных полимерных композиционных материалов (ПКМ) с регулируемым сроком эксплуатационных свойств и способных к биодegradации под влиянием факторов окружающей среды, а также разработка биологически активных полимерных систем медико-биологического назначения. В этом плане научный и практический интерес представляют полифункциональные олигобутадиены (ПОФБД), получение которых базируется на применении отечественных каучуков регулярного строения СКДН-Н (ТУ- 38.1035 15-94) и смешанной микроструктуры ПБ-Н (ТУ -38. 1036 41-98). Наличие в олигомерной цепи ПФОБД эпокси-, amino-, гидроксигрупп и двойных связей, обуславливает их способность к отверждению под воздействием тепла или структурирующих агентов кислотного типа, способных взаимодействовать с функциональными группами. Наибольший интерес для вышеуказанных целей представляют борная (БК) и молочная (МК) кислоты, которые находят применение в качестве антикоррозионных негорючих покрытий, антисептиков, масел, а также шовных материалов и т.д. Водорастворимые полимерные системы на основе ПФОБД (ВПФОБД) с кислотами получали в условиях, позволяющих переводить их в водорастворимое состояние, а именно с определенной степенью нейтрализации, вязкостью, рН среды и другими факторами [1]. Методами химического анализа и ИК-спектроскопии показано, что под влиянием ускоренных методов испытаний: УФ-облучения, высокой температуры, воздействия щелочных и нейтральных сред в образцах ВПФОБД с МК наблюдаются уменьшение ненасыщенности, появляются кислородсодержащие соединения в виде пероксидов, гидропероксидов и сложных эфиров. Это подтверждает протекание деструктивных процессов, что, вероятно, может указывать на склонность препаратов к биодegradации. Проведены поисковые экспериментальные исследования опытных образцов ВПФОБД с МК и БК на биологическую активность в присутствии различных видов микроорганизмов. Показано, что борсодержащий препарат обладает антимикробным действием и может быть рекомендован в качестве лекарственной формы для наружного применения, а препарат с МК имеет ярко выраженные противогрибковые свойства и обладает способностью к биодegradации [2].

Таким образом, показана возможность получения новых ПКМ на основе ПФОБД с МК и БК, обладающих склонностью к биодegradации и биологической активностью, которые могут быть использованы для создания эффективных антимикробных лекарственных форм.

## ***Список литературы***

1. Абрамова Т.Е., Баженов И.А, Минеева Н.С., Туров Б.С.. *Изв. вузов. Хим. и хим. технология*, **2012**, 55, 82-86.
2. Mineeva N.S., Malafeeva E.V., Khmelevskaya Yu.A., Michailova K.V., Danilova A.S.. *Strategies of Modern Science Development: Proceedings of the XIII International scientific-practical conference*, **2017**, 18-20.

# МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ

**Минеева Н.С., Индейкин Е.А., Пырова М.А., Филатов А.В., Данилова А.С.,  
Иванов П.А.**

*Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия  
150023, Ярославская область, г. Ярославль, Московский просп., д. 88  
pyrovamarija@rambler.ru*

В последние годы в связи с развитием нанотехнологий особое внимание уделяется получению полимерных систем, содержащих частицы металлов. В этом плане наибольшей практической ценностью обладают водорастворимые полимеры (ВП) с комплексообразующими группами, способными образовывать устойчивые хелатные комплексы соединения с ионами металлов. Такие соединения содержат два типа электродонорных центров с подвижными атомами водорода: А (-COOH, -ОН и др.) и Б (нейтральная группа -NH<sub>2</sub>). Особый интерес в этом плане представляют такие металлы, как цинк и медь, а также их соединения. Медь является доступной, обладает хорошей электро- и теплопроводностью, не токсична и обладает биологическими свойствами. Известно, что медь и цинк склонны к комплексообразованию и при взаимодействии с аминокислотами, этиленгликолем, глицерином могут входить в полимерную матрицу по хелатному типу, за счет ковалентного связывания кислородом гидроксигрупп и координационно с атомом азота. Частицы металлов при введении в полимерные матрицы придают новые свойства полимерным композитам. Методы получения металлосодержащих систем различны: эмульсионная полимеризация, золь-гель метод, полимераналогичные превращения и другие. Водорастворимые полифункциональные олигобутадиины (ВПФОБД), содержащие в цепи amino-, гидрокси-, эпоксигруппы и двойные связи представляют интерес для получения на их основе металлосодержащих систем. [1] Такие системы получали в результате электрохимических реакций, протекающих при введении электродов в водные растворы. Изучена кинетика анодного растворения меди и цинка, а также свойства получения металлосодержащих систем. Методами химического анализа, ИК-, УФ-спектроскопии и электронной микроскопии показана возможность получения на основе ВПФОБД металлосодержащих полимерных комплексов. На основе полученных экспериментальных данных проведены расчеты с использованием законов Фарадея и Арениуса, также были определены количества образующихся полимерных компонентов, их размер, молекулярные массы. [2]

Предложен научный подход к созданию водных металлополимерных систем с оптимальными свойствами в зависимости от областей применения и характеристик проведения процесса.

## ***Список литературы***

1. Абрамова Т.Е., Баженов И.А, Минеева Н.С., Туров Б.С.. Изв. вузов. Хим. и хим. технология, **2012**, 55, 82-86.
2. Н.С. Минеева., Шевадина Ю.М., Хмелевская Ю.А., Пырова М.А., Михайлова К.В., Малафеева Э.В. Научное знание современности, Казань, **2017**, 305 -307.

# ТЕРМОХИМИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЭНДОФУЛЛЕРЕНА $\text{Li}^+@C_{60}$ С ТРИФЛАТ-ИОНОМ

**Михайлов Г.П.**

*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия  
450000, Россия, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12  
gpmihailov@mail.ru*

В последнее время проявляется значительный интерес к супрамолекулярной системе  $\text{Li}^+@C_{60}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ , которая имеет высокую ионную проводимость и в сочетании с неполярным растворителем интересна как перспективная компонента для проводящих электролитов, которые могут быть использованы в литиевых перезаряжаемых батареях, электрохимических устройствах и сенсорах [1]. Ранее установлено, что наиболее устойчивой конфигурацией координированного трифлат-иона в неводных растворах электролитов, содержащих соль  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , является его бидентатная координация с катионом лития в ионной паре  $\text{Li}^+\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  [2]. Цель работы – расчет термодинамических характеристик комплексообразования  $\text{Li}^+@C_{60}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  в сравнении с ионной парой  $\text{Li}^+\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  в вакууме и среде хлорбензола и анализ квантово-топологических характеристик электронной плотности в критических точках (КТ) (3, -1) связей между атомами  $\text{Li}^+@C_{60}$  и трифлат-ионом.

Расчеты оптимальной геометрии методом теории функционала плотности в приближении M06-2X/6-31G(d, p) проведены с использованием программного пакета GAUSSIAN 09. Нахождение стационарной точки при оптимизации геометрии контролировалось тем, чтобы все рассчитанные колебательные частоты оказывались действительными. Учет неспецифической сольватации проводился в рамках континуальной модели непрерывного поляризуемого диэлектрика (IEFFCM). Энергия связывания аниона с  $\text{M}^+@C_{60}$  рассчитывалась как разность полных энергий комплекса и суммарной энергии его компонент. Расчет молекулярных графов комплексов и анализ функции распределения электронной плотности в рамках метода QTAIM проводились с использованием программного комплекса AIMAll. Установлено, что в вакууме возможен устойчивый комплекс  $\text{Li}^+@C_{60}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  в результате образования между фуллереном  $C_{60}$  и атомом кислорода трифлат-иона ионно-ковалентной связи, обладающей высокой динамической устойчивостью. Термодинамические характеристики  $\text{Li}^+@C_{60}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  значительно меньше по сравнению с ионной парой  $\text{Li}^+\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Рассчитанные значения изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{298}$  показывают, что в вакууме возможен устойчивый комплекс  $\text{Li}^+@C_{60}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ . Значения  $\Delta G_{298}$  имеют положительный знак при расчетах в среде хлорбензола, следовательно, присоединение аниона  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  в хлорбензоле невыгодно и при нормальных условиях образование комплекса  $\text{Li}^+@C_{60}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  в растворе маловероятно.

## ***Список литературы***

1. Hiroshi O., Matsuo Y. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **2014**, 22 (1-3), 262-268.
2. Михайлов Г.П. *Журн. прикл. спектр.*, **2015**, 82, 2, 165–168.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России № 16.1969.2017/4.6

# С-Н/С-Li СОЧЕТАНИЕ ПЕНТАФТОРФЕНИЛЛИТИЯ С 1,2,4-ТРИАЗИНАМИ – АТОМ-ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПОЛИФТОРЗАМЕЩЕННЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ

Мосеев Т.Д.<sup>1</sup>, Горлов Д.А.<sup>1</sup>, Никифоров Е.А.<sup>1</sup>, Вараксин М.В.<sup>1,2</sup>, Чарушин В.Н.<sup>1,2</sup>, Чупахин О.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский Федеральный Университет, ул. Мира 19., 620002

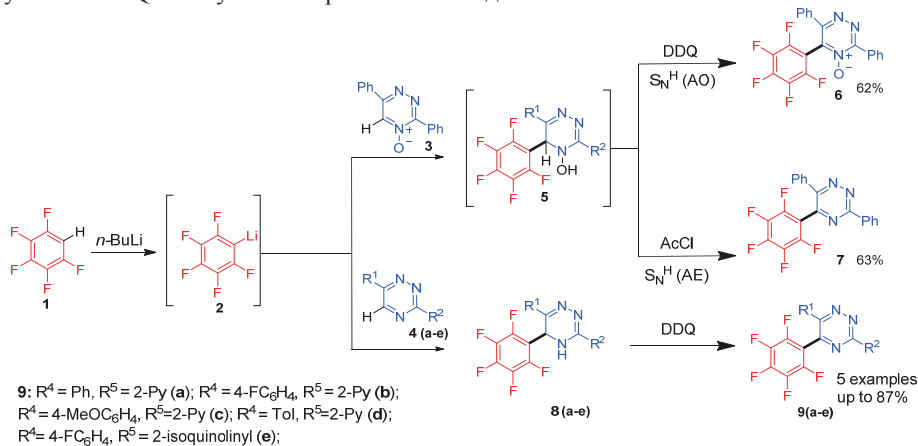
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт Органического синтеза, Уральское отделение российской академии наук, ул. С. Ковалевской 22, 620041 Екатеринбург, Россия  
chupakhin@ios.uran.ru

Полифторсодержащие ароматические соединения представляют особое внимание благодаря широким возможностям применению этих веществ в медицинской химии, сельском хозяйстве, молекулярной электронике и материаловедении.

Среди известных методов построения С-С связи методология нуклеофильного замещения водорода в 1,2,4-триазилах ( $S_N^H$ ) при использовании пентафторфениллития **2** в качестве нуклеофила (полученного из пентафторбензола **1** и *n*-BuLi) является наиболее привлекательной с точки зрения соответствия базовым принципам зеленой химии и атомной экономии.

Было обнаружено, что 3,6-дизамещенные триазины и их N-оксиды **3**, **4** вступают в реакцию нуклеофильного замещения водорода ( $S_N^H$ ) с пентафторфениллитием **2** с образованием  $\sigma^H$ -аддуктов **5**, **8 (a-e)**, которые под действием окислителя (DDQ) могут быть превращены в новые пентафторфенил-содержащие триазины **9 (a-e)**. Напротив, реакция с N-оксидом 3,6-бифенил-1,2,4-триазина проходит по механизму присоединения-отщепления ( $S_N^H$  AE) с получением триазина **7** или по механизму присоединения-окисления ( $S_N^H$  AO) в присутствии DDQ и получением триазин-N-оксида **6**.



В результате были синтезированы новые, ранее неизвестные, 5-пентафторфенил-замещенные производные 1,2,4-триазинов разнообразного строения, представляющие интерес в области медицинской химии, органических полимеров и координационной химии.

## Список литературы

1. Varaksin M.V., Moseev T.D., Charushin V.N., Chupakhin O.N. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.020>.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-33-00226.



## SYNTHESIS OF DITHIOCARBAMATES OF HETEROCYCLIC AMINES

**Mukanova M.S.<sup>1</sup>, Sycheva Ye.S.<sup>1</sup>, Asylkhanov Zh.S.<sup>2</sup>, Yerzhanov K.B.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*A.B. Bekturov Institute of chemical sciences, Almaty, Kazakhstan  
050010, Republic of Kazakhstan, Almaty, Sh. Ualikhanov str., 106*

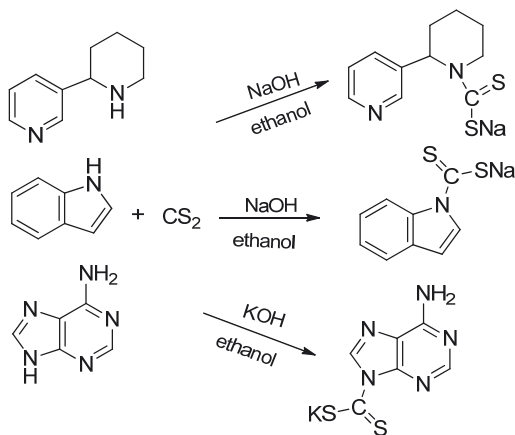
<sup>2</sup>*Center physical and chemical methods of the study and analysis,  
Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
050012, Republic of Kazakhstan, Almaty, Karasai batyr str., 95a  
chem\_mukan@mail.ru*

One of the attractive classes of organic sulfur compounds are dithiocarbamates and their derivatives. Dithiocarbamates have a broad spectrum of biological activity and practical application in various fields of activity. As flotoreagents-collectors, dithiocarbamates are used in the enrichment of non-ferrous sulfide ores, as vulcanizing agents in the production of rubber. In analytical chemistry dithiocarbamates are known as extractants for the separation and quantitative determination of metals. Dithiocarbamates having radioprotective and antibacterial action find application in medicine. In agriculture, dithiocarbamates are known as effective fungicides and pesticides.

In view of the prospects of the class of sulfur compounds purpose of our research was the creation of new biologically active dithiocarbamates based on natural heterocyclic amines. As the starting heterocyclic amines, indole and adenine are taken, which are the basis of natural phytohormones of the auxin and cytokinin series, as well as the anabesine alkaloid. It is known that natural phytohormones are highly effective natural plant growth stimulants, and anabesine sulfate is used as an insecticide for spraying fruit and vegetable crops.

In this connection, the synthesis of dithiocarbamates based on indole, adenine and anabesine with the aim of developing of new plant growth regulators is promising.

The conditions of the synthesis of potassium (sodium) dithiocarbamates based on indole, adenine and anabesine have been developed. Synthesis of dithiocarbamates was carried out by reacting of heterocyclic amines with carbon disulphide in ethyl alcohol in the presence of potassium (sodium) hydroxide.



Structures of the synthesized compounds were established based on  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic data.

The work was carried out with financial support of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan within the framework of the scientific and technical program № BR05236420 ««Green» technologies based on supercritical media».

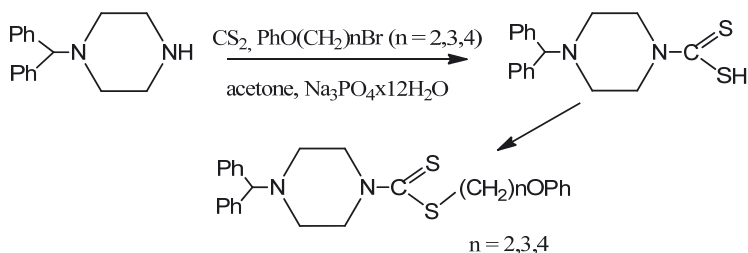
# СИНТЕЗ ФЕНОКСИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИФЕНИЛМЕТИЛПИПЕРАЗИНДИТИОКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Муканова М.С., Ю В.К.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан  
050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Уалиханова, 106  
chem\_mukan@mail.ru

Химия органических соединений серы привлекает внимание изучением реакций и синтезом органических веществ с различными осерняющими реагентами. Одним из распространенных осерняющих реагентов является сероуглерод, применяемый в синтезе дитиокарбаматов, дитиокарбаминовых кислот и их производных. Производные тио- и дитиокарбаминовых кислот находят широкое практическое применение в химической технологии, обогащении полезных ископаемых, сельском хозяйстве и медицине. В аналитической химии дитиокарбаматы, как комплексообразователи, используют для обнаружения р- и d-элементов, имеющих сродство к сере, для разделения, маскировки и экстракционного фотометрического определения многих металлов [1]. Производные тио- и дитиокарбаминовых кислот, а также их соли с различными металлами используют как гербициды и фунгициды [2] и в качестве флотореагентов собирателей во флотационном обогащении полиметаллических сульфидных руд [3].

Разработаны условия трехкомпонентного одностадийного синтеза феноксиалкиловых производных дифенилметилпиперазиндитиокарбаминовой кислоты. Реакцию взаимодействия 1-(дифенилметил)пиперазина с сероуглеродом и алкилгалогенидами проводили в среде ацетона в присутствии фосфата натрия при комнатной температуре в течение 1,5 - 2 часов. В результате синтезированы феноксиэтиловый, феноксипропиловый и феноксибутиловый эфиры дифенилметилпиперазиндитиокарбаминовой кислоты с выходами 90.2, 78.7, 82.8 %, соответственно.



Структура синтезированных соединений подтверждена данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

## Список литературы

1. Бырько В.М. *Дитиокарбаматы*, Наука, Москва, **1984**, 342 с.
2. Мельников Н.Н. *Пестициды, Химия, технология и применение*, Химия, Москва, **1987**, 710 с.
3. Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К. *Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья*, Недра, Москва, **1990**, кн. 1, 400 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по проекту № AP05131025 «Направленный дизайн превентивных средств и/или адаптогенов для растений в ряду элементоорганических систем».

## ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ $\alpha$ -АМИНОФОСФОНИРОВАНИЯ АНИЛИНОМ

**Никитин Е.Н., Шуматбаев Г.Г., Теренжев Д.А., Синяшин К.О.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»», Казань, Россия  
420088, Россия, Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8  
G-shumatbaev@mail.ru*

Одна из наиболее важных задач повседневности является защита от коррозии. На сегодняшний день существует множество способов защиты от коррозии. Наиболее распространенной является применение ингибиторов коррозии.

Несмотря на обширную номенклатуру существующих ингибиторов, существует проблема расширения их ассортимента за счёт создания новых соединений с более высокими защитными характеристиками и низкой себестоимостью.

Нами получена композиция поверхностно-активных веществ в качестве ингибитора коррозии по реакции  $\alpha$ -аминофосфонирования с неонилфосфитом, параформом и анилином, изучена его ингибирующая активность по отношению к марке мягкой стали в смешанной углекислотной и сероводородной высокоминерализованной среде.

Полученная композиция охарактеризована методами  $^{31}\text{P}$  ЯМР, ИК спектроскопии и элементного анализа. По данным спектров  $^{31}\text{P}$  ЯМР основным соединениями в составе композиции являются  $\alpha$ -аминофосфонат (64%),  $\alpha$ -гидроксифосфонат (12%), исходного фосфита (8%).

Определение защитного эффекта продукта проводили гравиметрическим методом. Было установлено, что ингибитор коррозии, полученный на основе реакции  $\alpha$ -аминофосфонирования обладает высокими антикоррозионными свойствами.

| Дозировка,<br>ppm | Защитный эффект, Z, %.   |   |
|-------------------|--|---|
|                   | $\text{CO}_2$ - 200 г/м <sup>3</sup> , $\text{H}_2\text{S}$ -20 г/м <sup>3</sup> | $\text{CO}_2$ - 250 г/м <sup>3</sup> , $\text{H}_2\text{S}$ -200 г/м <sup>3</sup> |
| 25                | 74   | 70  |
| 50                | 90   | 83  |

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 17-73-10273.

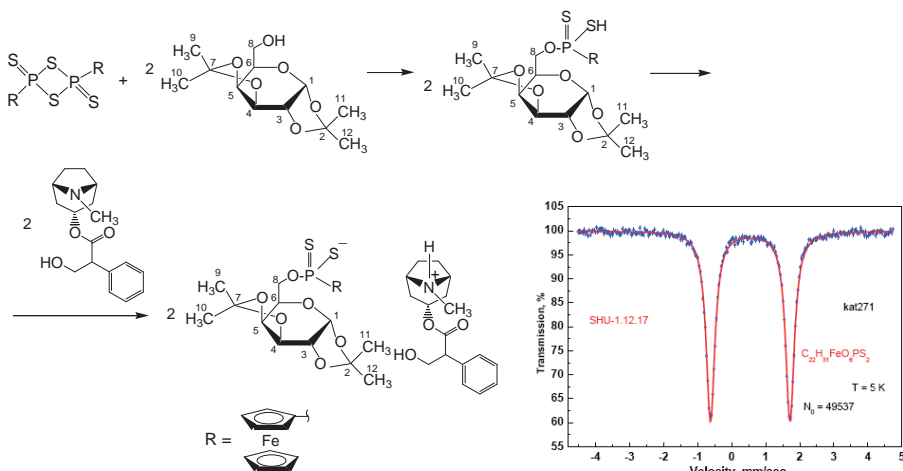
# СИНТЕЗ И МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫХ ДИТИОФОСФОНАТОВ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТОНИДА $\alpha$ -D-ГАЛАКТОПИРАНОЗЫ

**Никитин Е.Н.<sup>2</sup>, Шуматбаев Г.Г.<sup>1</sup>, Салихов Р.З.<sup>1</sup>, Низамов И.Д.<sup>1</sup>, Батыева Э.С.<sup>2</sup>,  
Низамов И.С.<sup>1</sup>, Черкасов Р.А.<sup>1</sup>, Вагизов Ф.Г.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
berkutru@mail.ru

Органические производные ферроцена находят практическое применение в качестве антиоксидантных присадок к топливам, термостабилизирующих добавок в полимеры, противораковых препаратов и лекарственных средств при лечении железодефицитной анемии. Введение дитиофосфорильных групп к дициклопентадиенилжелезу(III) может стать научной основой при создании новых антиоксидантных, цитотоксичных и антиканцерогенных препаратов, которые могут обладать избирательным действием в результате использования хиральных гидроксилсодержащих органических соединений. В качестве природного источника хиральности в этой работе применена  $\alpha$ -D-галактопираноза в виде ее диацетонидного производного, взаимодействие которого с 2,4-диферроценил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидом позволило получить оптически активную кристаллическую дитиофосфоновую кислоту. Полученная дитиофосфоновая кислота в реакциях с *n*-гексадециламином и атропином дает хиральные аммонийдитиофосфонаты.



**Рис. 1.** Мессбауэровский спектр дитиофосфоновой кислоты

С целью получения информации о распределении электронной плотности и характере химических связей по сдвигам резонансных сигналов ядер атомов записаны мессбауэровские спектры ферроцена, 2,4-диферроценил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфида и дитиофосфоновой кислоты на основе диацетонида  $\alpha$ -D-галактопиранозы при температуре 5-295К (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00983 mol\_a, 18-415-160012-р.

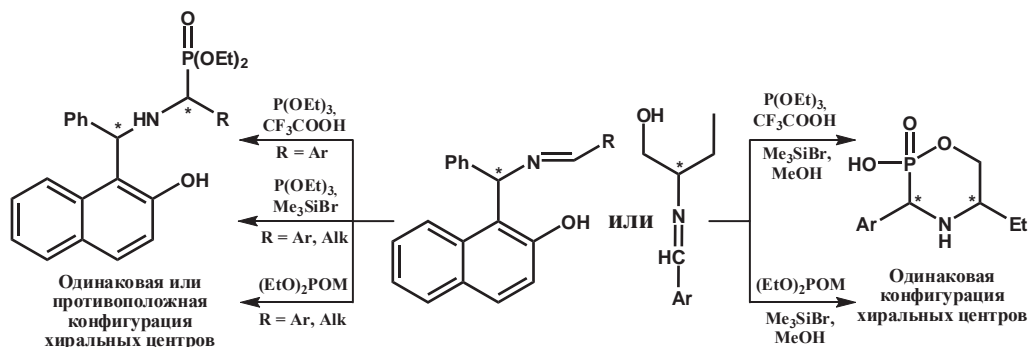
# СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОСФИТОВ С ХИРАЛЬНЫМИ ИМИНАМИ

**Никитина К.А., Метлушка К.Е., Садкова Д.Н., Катаева О.Н., Альфонсов В.А.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»», Казань, Россия  
420088, Россия, Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8  
nikitina@iopc.ru*

$\alpha$ -Аминофосфоновые кислоты, являющиеся аналогами природных аминокислот, а также их эфиры проявляют широкий спектр биологической активности [1]. Кроме того, представители этого класса соединений находят всё большее применение в качестве строительных блоков при создании новых биоактивных молекул [2]. По этой причине изучение закономерностей строения и разработка методов синтеза  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот, в том числе, в энантиомерно чистом виде, является принципиальной задачей.

В последние годы нами были изучены реакции иминов, содержащих в своём составе свободную гидроксильную группу, с производными трёхвалентного фосфора в присутствии различных со-электрофилов [3-5].



Показано, что в большинстве случаев, исследованные процессы протекают с высокой стереоселективностью, а строение конечных продуктов и стереохимический результат реакций зависит, как от выбранного субстрата, так и от используемого со-электрофила.

## Список литературы

1. *Aminophosphonic and aminophosphinic acids: chemistry and biological activity*, Eds V. P. Kukhar and H. R. Hudson, John Wiley & Sons, New York, **2000**, 634 pp.
2. Orsini F., Sello G., Sisti M. *Curr. Med. Chem.*, **2010**, *17*, 264-289.
3. Metlushka K.E., Kashemirov B.A., Zheltukhin V.F., Sadkova D.N., Büchner B., Hess C., Kataeva O.N., McKenna Ch.E., Alfonsov V.A. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 6718-6722.
4. Метлушка К.Е., Садкова Д.Н., Шаймарданова Л.Н., Никитина К.А., Туфатуллин А.И., Катаева О.Н., Альфонсов В.А. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2014**, 1390-1394.
5. Nikitina K.A., Metlushka K.E., Sadkova D.N., Shaimardanova L.N., Alfonsov V.A. *Mendeleev Commun.*, **2016**, *26*, 395-396.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-43-160018-р\_а.

# НОВЫЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ 2,2'-БИПИРИДИЛОВ И 1,2,4-ТРИАЗИНОВ В ДИЗАЙНЕ МАРГАНЦЕВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

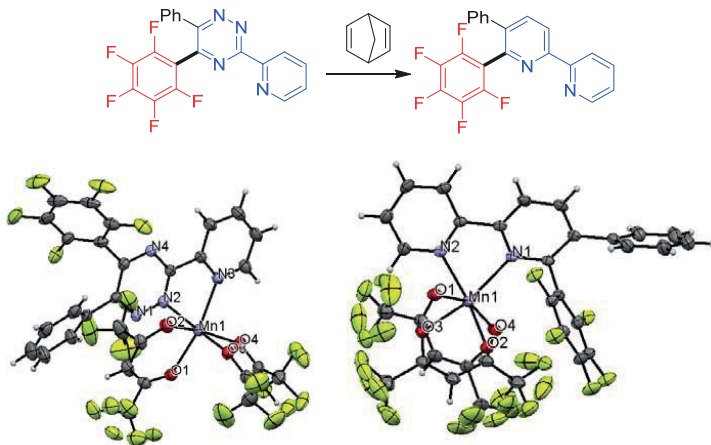
**Никифоров Е.А.<sup>1</sup>, Горлов Д.А.<sup>1</sup>, Мосеев Т.Д.<sup>1</sup>, Вараксин М.В.<sup>1,2</sup>, Копчук Д.С.<sup>1,2</sup>,  
Чарушин В.Н.<sup>1,2</sup>, Чупахин О.Н.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Уральский Федеральный Университет, ул. Мира 19., 620002  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт Органического синтеза, Уральское отделение российской академии наук,  
ул. С. Ковалевской 3, 620041 Екатеринбург, Россия  
chupakhin@ios.uran.ru

Полициклические азотсодержащие лигандные системы на основе 2,2'-бипиридинов и 1,2,4-триазинов представляют повышенный интерес в координационной и супрамолекулярной химии. Это обстоятельство обусловлено тем, что введение атомов фтора или фторсодержащих групп в органические молекулы приводит к существенному изменению физико-химических характеристик веществ по сравнению с их нефторированными аналогами.

Для получения 6-(пентафторфенил)-5-фенил-2,2'-бипиридина была использована реакция аза-Дильса-Альдера с обратными электронными требованиями, соответствующего 5-(пентафторфенил)-6-фенил-3-(пиридил-2-ил)-1,2,4-триазина с 2,5-норборнадиеном. Также в настоящей работе было проведено исследование комплексообразующей способности синтезированных пентафторфенилсодержащих бидентатных лигандов на основе 2,2'-бипиридина и 1,2,4-триазина с гексафторацетилацетонатом марганца (II). Строение синтезированных металлокомплексов было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (РСА).



Таким образом, был предложен эффективный путь синтеза к 2,2'-бипиридиновым и 1,2,4-триазиновым лигандам, содержащим пентафторфенильный фрагмент и изучена их комплексообразовательная способность на примере марганца. Полученные вещества представляют потенциальный интерес в области координационной и супрамолекулярной химии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-33-00226.

# НОВЫЕ АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КРЕМНИЯ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С 1-МЕТИЛПИПЕРАЗИН-2,5-ДИОНО-4- МЕТИЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

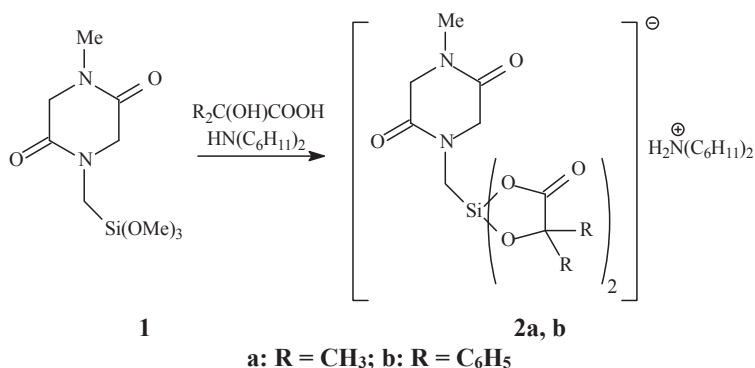
**Николин А.А.<sup>1</sup>, Архипов Д.Е.<sup>2</sup>, Корлюков А.А.<sup>2</sup>, Бауков Ю.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова,  
117869 Москва, ул. Островитянова, 1.

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28  
nikson111@rambler.ru

Хелатные комплексы кремния привлекают постоянный интерес исследователей своей высокой реакционной способностью, биологической активностью, структурными особенностями и стереохимической нежесткостью [1-2].

С целью получения новых гиперкоординированных соединений кремния на основе широко представленных в природе  $\alpha$ -гидроксикислот нами было изучено взаимодействие N-триметоксисилметильного производного 1-метилпиперазин-2,5-диона **1** с диметилгликолевой и дифенилгликолевой кислотами в присутствии дициклогексиламина. В результате были синтезированы новые пентакоординированные анионные комплексы **2a, b**.



Строение полученных анионных комплексов подтверждено элементным анализом, данными ИК и ЯМР спектроскопии. Структура соединения **2a** установлена рентгеноструктурным исследованием.

На пентакоординацию атома кремния в растворах соединений **2a, b** указывают химические сдвиги в спектрах ЯМР <sup>29</sup>Si (для **2a** –95,7 м.д. и для **2b** –94,2 м.д.), близкие к описанным для родственных по строению соединений.

По данным РСА в комплексе **2a** присутствует координационный узел SiCO<sub>4</sub>. Атом кремния пентакоординирован и имеет тригонально-бипирамидальную (ТБП) конфигурацию с аксиальным расположением координирующих атомов кислорода карбоксильных групп.

## Список литературы

1. Kost D., Kalikhman I. *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, **1998**, 2, 1339-1445.
2. Негребецкий В.В., Тандура С.Н., Бауков Ю.И. *Успехи химии*, **2009**, 78 (1), 24-55.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-33-60168 и № 17-03-01211.



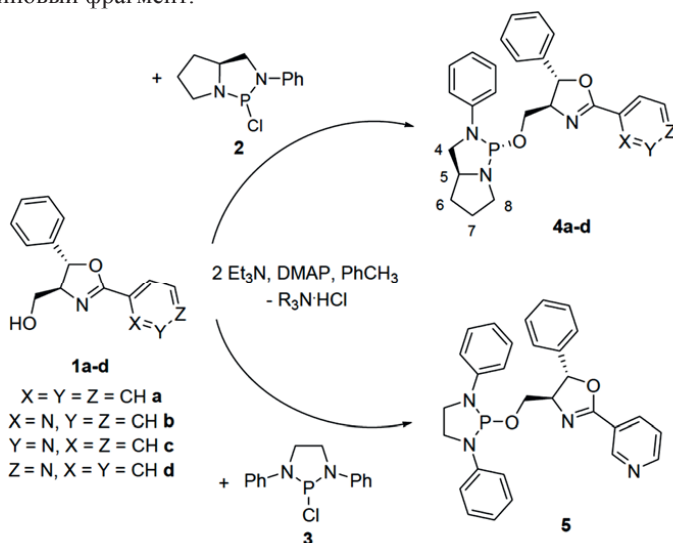
# ДИАМИДОФОСФИТНЫЕ ИНДУКТОРЫ ХИРАЛЬНОСТИ В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ АСИММЕТРИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

**Новиков И.М., Зимарев В.С., Фирсин И.Д.**

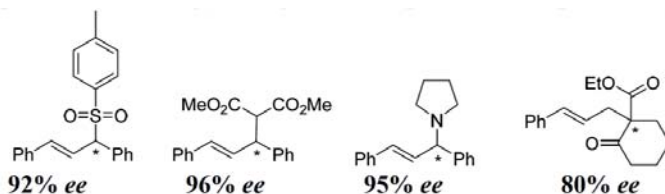
Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия  
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.  
new\_ikar@mail.ru

Хиральные диамидофосфиты являются весьма перспективными и эффективными фосфорсодержащими лигандами для асимметрического металлокомплексного катализа. Следует отметить высокую стабильность и устойчивость к гидролизу, а также простоту получения путем не сложных синтетических процессов.

Мы разработали и синтезировали библиотеку легко доступных P,N,N-диамидофосфитных лигандов оксазолинового ряда, содержащих 1,3,2-диазафосфолидиновые кольца и пиридиновый фрагмент.



Новые диамидофосфиты успешно использованы в качестве асимметрических индукторов в Pd-катализируемых реакциях (предкатализатор – [Pd(allyl)Cl]<sub>2</sub>).



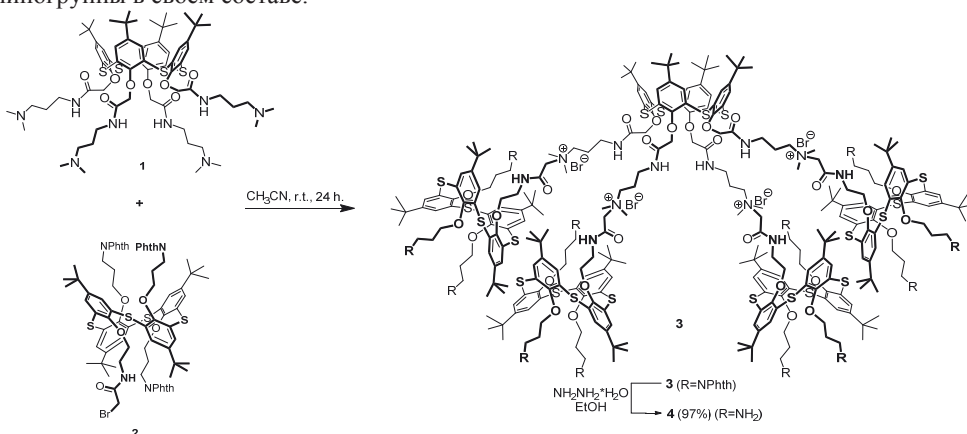
# СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МУЛЬТИТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ

**Носов Р.В., Стойков И.И.**

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008  
Казань, Кремлевская 18, Российская Федерация,  
romanosow@mail.ru*

Дендримеры представляют собой разветвленные полимеры, с четко определенной структурой и размерами молекулы. Варьируя поверхностные функциональные группы дендримеров возможно создавать наноразмерные частицы, с различными функциональными свойствами. Синтезировано огромное разнообразие дендримеров, с различными ядрами, ветвями и поверхностными функциональными группами. Среди всего разнообразия синтезированных дендритных макромолекул, одним из интересных классов дендримеров является дендримеры на основе макроциклических производных. Возможность образовывать комплексы включения, полифункциональность производных, возможность использовать пространственную предорганизацию для создания 3-д ориентированных сложных наноразмерных систем привлекает исследователей к созданию дендримеров на основе макроциклов. Одним из удобных макроциклических платформ для создания дендримеров является молекулярная платформа тиакаликсарена. Возможность образовывать соединения включения, легкодоступность моно, ди, три и тетразамещенных производных, а также существование пространственно предорганизованных конфигурационных изомеров (*конус*, *частичный конус*, *1,2* и *1,3-альтернат*) делает платформу тиакаликсарена привлекательной для получения полифункциональных дендримеров с четко ориентированной пространственной организацией.

В качестве удобного подхода для синтеза водорастворимых мультитиакаликс[4]аренов нами была предложена сборка структурных единиц мультитиакаликс[4]арена посредством образования четвертичных аммонийных производных. Так, в качестве ядра мультитиакаликс[4]арена был выбран макроцикл **1** в конфигурации конус с третичными аминогруппами по нижнему ободу. В качестве терминальных фрагментов был синтезирован монобром производное **2**. Реакция была проведена в ацетонитриле при комнатной температуре. В результате нами был выделен мультитиакаликсарен **3**. Дальнейшим гидразинолизом которого был получен мультитиакаликсарен **4**, содержащий первичные аминогруппы в своем составе.



Синтезированные макроциклы были охарактеризованы рядом методов, такими как: ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY, ИК спектроскопии, MALDI-TOF масс спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (17-73-10390).

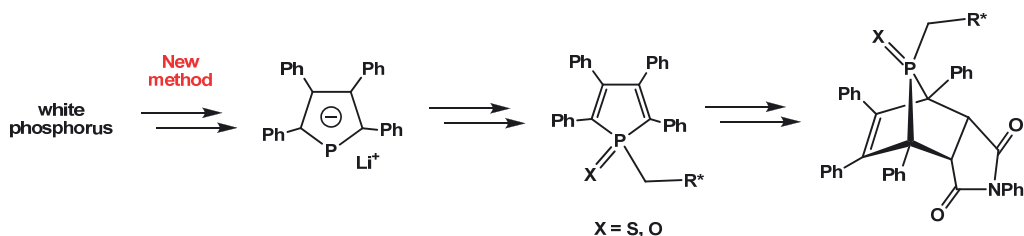
# SYNTHESIS AND CHEMICAL PROPERTIES OF ENANTIOPURE MONOPHOSPHOLES

**Oshchepkova E.S., Zagidullin A.A., Burganov T.I., Miluykov V.A., Katsyuba S.A., Sinyashin O.G.**

*A.E.Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan, Russia  
Arbusov str. 8, Kazan, 420088, Russian Federation  
oshchepkova@iopc.ru*

The interest of substances with stereogenic phosphorus atom has expanded from studies about phosphorus stereochemistry to the preparation of optically pure *P*-stereogenic substances as ligands in transition metal homogeneous catalysis, which eventually fell away because of the synthetic difficulties encountered [1, 2]. Moreover, rigid, cage phosphines found to be efficient ligands in asymmetric reactions. Thus, a way to prepare enantiopure tricyclic phosphines *via* cycloaddition reaction of chiral phospholes has been investigated. Phospholes possess unique electron structure because of low coordinated phosphorus atom.

Lithium monophosphacyclopentadienide was obtained via *one-pot* synthesis directly from white phosphorus, diphenylacetylene and lithium [3]. P-C bond formation directly from elemental phosphorus and organic substrate is preferable method leading to organophosphorus compounds. This new privilege preparative way allow to obtain phosphorus heterocycle using mild conditions, two step one-pot reaction and reaction products isolation simplicity. This novel convenient synthetic route has allowed an incorporation of various chiral and achiral substituents in 2,3,4,5-tetraaryl-1-mono-phospholes. The monophospholes easily undergo oxidation and sulfurization of phosphorus atom, what makes it more reactive in cycloaddition reactions giving enantiopure tricyclic phosphanorbornenes.



New chiral monophosphole derivatives demonstrate luminescent properties and may find applications in the field of luminescent chiral recognition. Furthermore, these monophospholes have been tested as ligands in Pd-catalysed allylic alkylation reaction of racemic 1,3-diphenylallylacetate with dimethylmalonate and amination of 1,3-diphenylallylacetate by pyrrolidine.

## References

1. Holz J., Gensow M-N., Zayas O., Börner A. *Curr. Org. Chem.*, **2007**, *11*, 61-106.
2. Kolodiazhnyi O.I. *Top Curr. Chem.*, **2014**, 161-236.
3. Oshchepkova E., Zagidullin A., Burganov T. I., Katsyuba S., Miluykov V., Lodochnikova O. *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 11521-11529.

This work was supported by the Council on Grants of the Russian Federation President MK-3105.2017.3

# СТРОЕНИЕ БИС(3-АМИНОФЕНИЛ)ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ И РАСТВОРАХ

Пасечник М.П.<sup>1</sup>, Матвеева А.Г.<sup>1</sup>, Артюшин О.И.<sup>1</sup>, Перегудов А.С.<sup>1</sup>,  
Царькова К.В.<sup>2</sup>, Бондаренко Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова  
Российской академии наук,

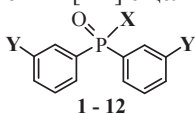
119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28

<sup>2</sup> Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,

107076, Россия, г. Москва, ул. Богородский Вал, д. 3

tsarok1991@mail.ru

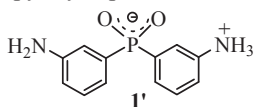
Полиимидные соединения, получаемые поликонденсацией диангидридов тетракарбонных кислот и производных арильных диаминов, являются превосходными материалами, применяемыми в производстве ионометрических мембран топливных элементов. Введение в полимерную цепочку модифицированных диаминов, содержащих в молекуле кислотные группы, позволяет заметно повысить протонную проводимость полиимидного материала. Ранее разработаны пути синтеза бис(3-аминофенил)фосфиновой кислоты **1** [1-2] с целью её использования в качестве прекурсора имидного полимера.



| Шифр | 1               | 2 | 3  | 4               | 5               | 6               | 7               | 8               | 9                            | 10               | 11                                | 12               |
|------|-----------------|---|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| X    | OH              | H | OH | OH              | OEt             | OBu             | OEt             | OBu             | OH                           | O <sup>+</sup> K | O <sup>+</sup> (H)Et <sub>3</sub> | O <sup>+</sup> K |
| Y    | NH <sub>2</sub> | H | H  | NO <sub>2</sub> | NO <sub>2</sub> | NO <sub>2</sub> | NH <sub>2</sub> | NH <sub>2</sub> | <sup>+</sup> NH <sub>3</sub> | Cl <sup>-</sup>  | NH <sub>2</sub>                   | H                |

1 - 12

Обычно диамины, в молекулах которых присутствуют одновременно кислотные и основные группы, используют в реакции поликонденсации в виде триэтиламмониевых солей. Поскольку в молекуле фосфиновой кислоты **1** существует возможность реализации бетаиновой структуры **1'**, методами ИК и ЯМР <sup>15</sup>N спектроскопии проведено исследование её строения в твердом состоянии и растворах в сравнении с её производными **7-11** и структурными аналогами **3, 12**, содержащими в молекулу либо кислотную, либо основную группу. Сравнительный анализ данных ИК и ЯМР и <sup>15</sup>N спектроскопии показал, что



кислота **1** в твердом состоянии имеет бетаиновое строение **1'**, её молекулы объединены межмолекулярными Н-связями различной прочности между N- и P-содержащими группами [2], тогда как в

растворах в диметилсульфоксиде и *N,N*-диметилформамиде кислота **1** находится в молекулярной форме со свободными NH<sub>2</sub>-группами [3], т.е., её можно использовать в реакции поликонденсации без дополнительной стадии превращения в аммониевую соль **11**. Кроме того, в растворах соли **11** обнаружено равновесие ионной и молекулярной форм; доля последней составляет ~20% (ДМСО) и ~10% (ДМФА).

## Список литературы

1. Tsarkova K.V., Artyushin O.I., Bondarenko N.A. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **2016**, *191*, 1520-1522.
2. Пасечник М.П., Матвеева А.Г., Артюшин О.И., Царькова К.В., Бондаренко Н.А. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2018**, 382-384.
3. Пасечник М.П., Матвеева А.Г., Клеменкова З.С., Артюшин О.И., Царькова К.В., Бондаренко Н.А. *ЖОХ*, **2018**, *88*, 1076-1080.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в соответствии с Соглашением о предоставлении субсидии № 14.625.21.0037 от 03.10.2016, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI62615X0037.

# THE PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF IRON SCHIFF-BASE COMPLEXES

**Peregudova A.S.<sup>1,2</sup>, Borisova N.B.<sup>1</sup>, Khodakov A.Y.<sup>2</sup>, Ordonsky V.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia  
GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, Russia, 119991

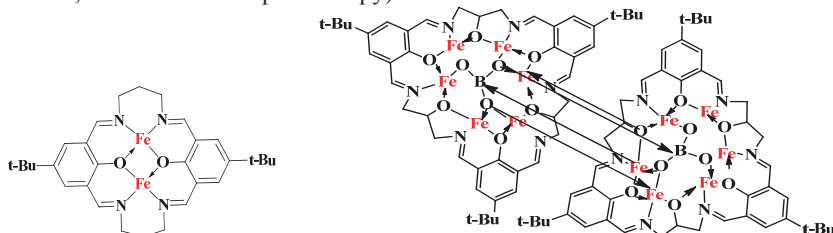
<sup>2</sup> Lille University of Science and Technology, Villeneuve d'Ascq,  
UCCS, Cité Scientifique, Villeneuve d'Ascq, France, 59655  
a.s.per@mail.ru

At the present time Schiff base complexes of the transition metals have been attracted extensive attention of scientists because of their wide variety. In addition, many Schiff base complexes of metal ions show high catalytic activity in different reactions.

In this abstract, we report the methods of the synthesis of two macrocyclic complexes: dinuclear iron complex and coupled dimeric dodecanuclear iron complex, as well as the study of their catalytic activity.

The dinuclear iron complex (Fig. 1) was prepared from a Schiff base by condensation reaction [1]. A ligand 2,6-diformyl-4-(t-Bu)-phenol and 1,3-diaminopropane in the presence of the iron nitrate (III), were reacted at reflux in dry methanol. And the dimeric dodecanuclear iron complex (Figure 1) was derived by reaction under the same conditions between 2,6-diformyl-4-(t-Bu)-phenol and 1,3-diamino-2-hydroxypropane in the presence of the iron salt, boric acid and triethylamine (TEA) [2].

The structure of the complexes confirmed and characterized by spectroscopic methods of analysis (<sup>1</sup>H NMR-, IR- and UV-vis spectroscopy).



**Fig. 1.** Structures of dinuclear iron complex (left) and dodecanuclear iron complex (right)

For activity test two catalysts were prepared based on the iron complexes (*cat-1-Fe-CNT* from the dinuclear iron complex and *cat-2-Fe-CNT* from the dodecanuclear iron complex) by method impregnation on the multi-walled carbon nanotubes (CNT). The total metal loading was ~5 wt. % Fe. The catalysts characterization was by the method X-ray diffraction patterns (XRD) and the <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy.

Catalytic activity was tested in the condition of Fischer–Tropsch reaction [3]. The catalytic test was performed in a fixed-bed reactor at 10 bar, at 350 °C with syngas (H<sub>2</sub>/CO = 1), GHSV = 8,7 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

Results from the catalytic data for the catalysts (*cat-1-Fe-CNT* and *cat-2-Fe-CNT*): CO conversion for the both catalysts is fairly high, 30 % and 60 % accordingly. Methane, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> light olefins, C<sub>5+</sub> hydrocarbons, carbon dioxide and water were the products of syngas conversion over the iron catalysts.

## References

1. Thompson L., Mandal S. and Tandon S. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3117-3125.
2. Tandon S., Bunge S. and Toth S. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 6873-6884.
3. Ordonsky V. V., Legras B., Cheng K., Paula S. and Khodakov A. Y. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 1433-1437.

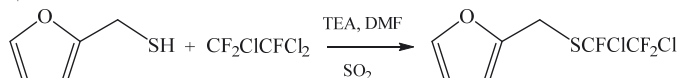
# СИНТЕЗ НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ ФУРФУРИЛМЕРКАПТАНА

**Пилюгин А.В.<sup>1</sup>, Матюхин А.Ю.<sup>1</sup>, Шерстюк А.В.<sup>1</sup>, Дьячков А.В.<sup>1</sup>**

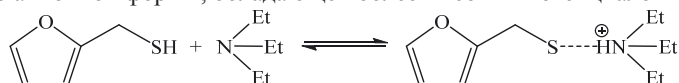
<sup>1</sup>Военная академия РХБ защиты им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко,  
Кострома, Россия  
156015, Россия, г. Кострома, ул. Горького, д. 16.  
varhbz@mil.ru

Полифторалкилфурфурилсульфиды могут служить исходными реагентами в химическом синтезе, а некоторые их производные используются как гербициды. Исходя из схожести химических свойств бензилмеркаптана и фурфурилмеркаптана, нами было предположено, что способы синтеза бензилсульфидов будут применимы и в случае синтеза фурфурилсульфидов. К таким способам относится синтез через тозилтные производные фторированных спиртов [1], реакции меркаптанов с фторсодержащими олефинами [2], а также реакции с фторированными галогеналканами (в частности, с фреонами) [3].

В результате было установлено, что в определенных условиях фурфурилмеркаптан реагирует с фреоном 113. Причем сульфид образуется в количествах, достаточных для препаративных целей.

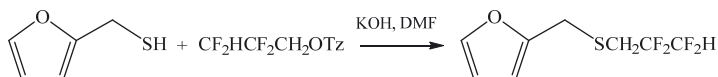


Активация фурфурилмеркаптана в реакции осуществляется добавлением в систему органического азотистого основания, в частности, триэтиламина, способного образовывать комплекс с субстратом за счет водородной связи, что способствует повышению электронодонорной способности нуклеофила вследствие сдвига равновесия в сторону образования его анионной формы, обладающей более высоким потенциалом ионизации:



Диоксид серы, проявляющий в электрохимических и химических процессах с пер- и полифторгалогеналканами высокую эффективность в качестве медиатора переноса электрона, необходим для переноса электрона от образуемого комплекса «фурфурилмеркаптан - триэтиламин» на 1,2,2-трихлор-1,1,2-трифторэтан (фреон 113).

Реакция фурфурилмеркаптана с тозиллатом 2,2,3,3-тетрафторпропан-1-ола в ДМФА с добавлением эквимолярных количеств калиевой щелочи также приводит к желаемому полифторалкилфурфурилсульфиду с выходом более 60 % [4]:



## Список литературы

1. Bunyagidj C., Piotrowska H., Aldridge M.H. *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 3335–3336.
2. Гальперин Г.Д. *Синтез сульфидов, тиофенов и тиолов типа соединений, встречающихся в нефтях*, **1988**, 207 с.
3. Koshechko V.G., Kiprianova L.A., Fileleeva L.I., Kalinina L.I. *J. Fluor. Chem.*, **2007**, 128, 1376–1378.
4. Сазонов И.А., Гуцалюк М.В., Бабкин И.Ю. Патент РФ № 2478102, **2010**.

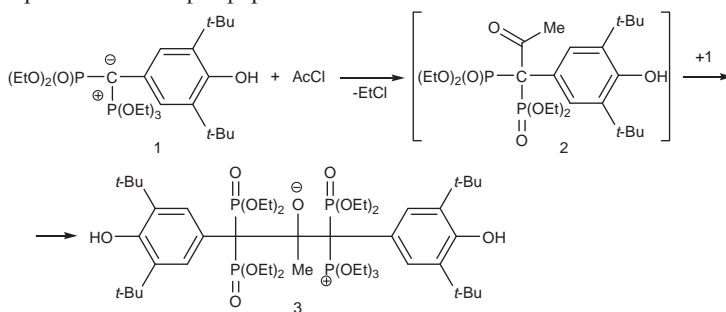
## О РЕАКЦИЯХ ФОСФОРИЛИРОВАННОГО ИЛИДА С ХЛОРАНГИДРИДАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

**Писцова А.Л., Исмагилов Р.К., Газизов М.Б., Иванова С.Ю., Каримова Р.Ф.**

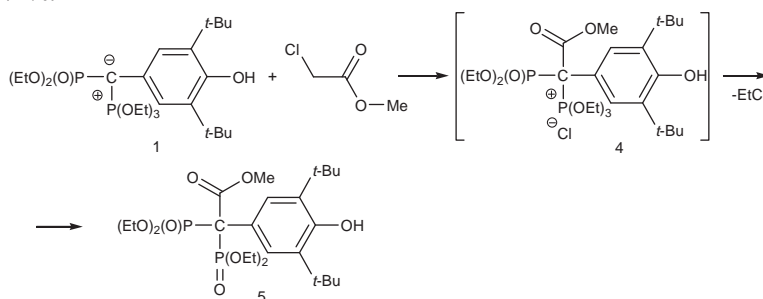
ФГБОУ ВО «КНИТУ» 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул.К.Маркса, 68, mukattisg@mail.ru

Ранее нами был разработан простой метод синтеза фосфорилированных илидов с выходом 85% взаимодействием эфиров кислот Р (III) с фосфорилированными метиленихинонами [1, 2] и изучены их основные свойства [2].

В развитие этих исследований нами исследованы реакции фосфорилированного илида **1** с хлорангидридами органических кислот: ацетилхлоридом и О-метилхлороформиатом. Кипячение бензольного раствора эквимолярных количеств илида **1** и ацетилхлорида в течение 1,5 ч. сопровождается с выделением этилхлорида. Соединение **3**, выделенное после отгонки летучих в вакууме и перекристаллизации остатка из изооктана с выходом 66%, является продуктом двух последовательных реакций: образование продукта ацетилирования **2** и присоединение им по карбонильной группе второй молекулы илида с образованием бетаина с четырьмя атомами фосфора **3**.



Взаимодействие илида **1** и О-метилхлороформиата в аналогичных условиях протекает по схеме метоксикарбонилирования С-анионного центра илида **1** с последующей стабилизацией промежуточной квазифосфолиевой соли **4** по Арбузову. Выход продукта **5** составляет 74%.



Строение соединений **3** и **5** подтверждается данными ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H- и ЯМР <sup>31</sup>P-спектроскопии.

### Список литературы

1. Газизов М.Б., Исмагилов Р.К., Шамсутдинова Л.П., Каримова Р.Ф., Замалетдинова Р.Б., Синяшин О.Г. *Журн. общ. химии*, **2009**, 79 (1), 159-161.
2. Шамсутдинова Л.П., Газизов М.Б., Исмагилов Р.К., Лаврова О.М., Бикмухаметова А.Р. *Вест. Казан. Техн. ун-та*, **2011**, 11, 139-141.



# СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМОГО ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ПРОИЗВОДНОГО ПОРФИРИНА ТРИТОЗИЛАТА

Пригорелов Г.А.<sup>1</sup>, Семейкин А.С.<sup>2</sup>, Дао Зань Ха<sup>1</sup>, Богдашев Н.Н.<sup>1</sup>

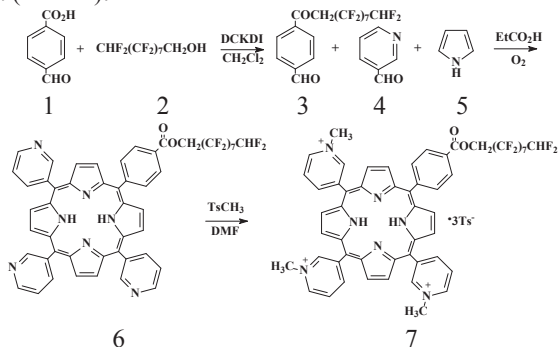
<sup>1</sup>Военная академия радиационной, химической и биологической защиты  
имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко,

156015, Россия, г. Кострома, ул. Горького, д. 16, [quarz44@yandex.ru](mailto:quarz44@yandex.ru)

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Россия, г. Иваново, просп. Шереметевский, д. 7

Заметной тенденцией последних лет стало введение фтора в известные биологически активные соединения. К таким соединениям относятся и порфирины, ряд производных которых имеет жизненно важное значение [1]. Порфирины и их металлокомплексы, не содержащие в своей структуре ионогенных групп, обычно не растворимы в водных средах [1, 2]. Однако во многих случаях, особенно для медико-биологических целей, требуются вещества, хорошо растворимые в воде.

Нам удалось получить с выходом 64 % растворимый в воде 5-[4-(1,1,9-Н-перфторонилокси)карбонилфенил]-10,15,20-трис(Н-метилпирид-3-ил)порфин тритозилат. Методика синтеза заключалась в N-метилировании 5-[4-(1,1,9-Н-перфторонилокси)карбонилфенил]-10,15,20-трис(Н-метилпирид-3-ил)порфина (6) метиловым эфиром 4-толуолсульфокислоты (TsCH<sub>3</sub>) в N,N-диметилформамиде (DMF) при температуре кипения. Последний был получен с выходом 8 % «смешанноальдегидной» конденсацией 3-пиридилкарбоксальдегида (4) и 4-(1,1,9-Н-перфторонилокси)карбонилбензальдегида (3) с пирролом (5) в кипящей пропионовой кислоте при пропускании воздуха. Полученную смесь порфиринов разделяли колоночной хроматографией на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исходный 4-(1,1,9-Н-перфторонилокси)карбонилбензальдегид (3) был синтезирован с выходом 87 % ацилированием 1,1,9-Н-перфторонилового спирта (2) 4-карбоксибензальдегидом (1) в хлористом метилена в присутствии активатора N,N'-дициклогексилкарбодиимида (DCKDI) и основания 4-N,N-диметиламинопиридина (DMAP):



Строение полученных промежуточных и конечных продуктов было подтверждено ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией.

## Список литературы

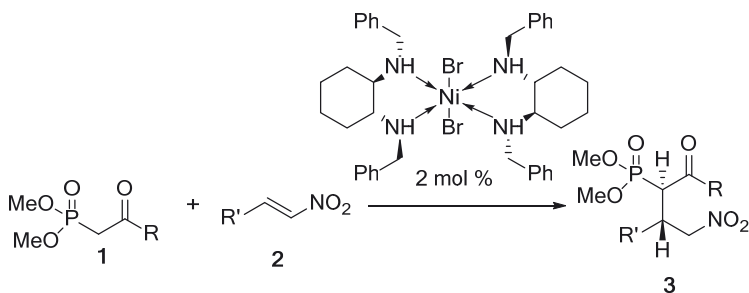
1. Бартон Д., Оллис У.Д. *Общая органическая химия. Азотсодержащие гетероциклы* М.: Химия, **1985**, 8, 388 - 418.
2. Авласевич Ю.С. *Порфириносодержащие полимеры*. В кн. «Успехи химии порфиринов» / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ, **2004**, 4, 304 - 326.

# $\beta$ -KETO PHOSPHONATES IN THE Ni(II) CATALYZED ASYMMETRIC MICHAEL ADDITION. CONVENIENT ROUTE TO THE CHIRAL POLYSUBSTITUTED TETRAHYDROPYRANES

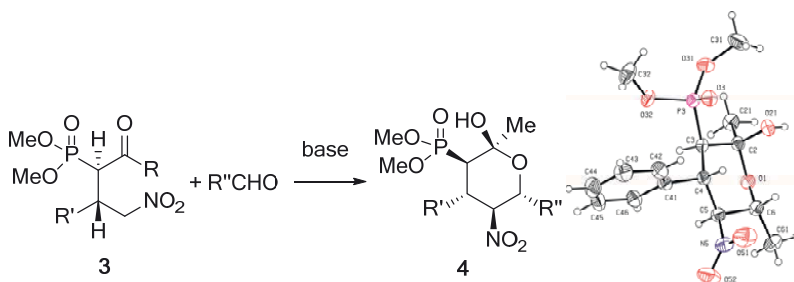
**Reznikov A.N., Nikerov D.S., Sibiryakova A.E., Klimochkin Yu.N.**

Samara state technical university, Russia  
443100, Russia, Samara, Molodogwardeyskaya str., 244.  
orgphosphorus@yandex.ru

Ni(II)-Catalyzed asymmetric Michael addition of  $\beta$ -keto phosphonates **1** to a variety of nitroalkenes **2** has been developed. The effects of ligand structure and solvent on the reaction are described. Ni(II)-bis[(1*R*,2*R*)-*N,N'*-dibenzylcyclohexane-1,2-diamine]Br<sub>2</sub> was found to be an effective catalyst for this reaction. The corresponding adducts **3** were obtained in the presence of this complex in good yields with excellent enantioselectivity (upto 99 % *ee*). Absolute configuration of reaction products were determined by X-ray diffraction.



A highly stereoselective Henry-hemiacetalization cascade reaction of keto nitrophosphonates **3** with aldehydes leads to chiral phosphorylated tetrahydropyrans **4**:



## References

1. Reznikov A.N., Sibiryakova A.E., Rybakov V.B., Klimochkin Yu.N. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2015**, 26, 1050-1057.
2. Reznikov A.N., Sibiryakova A.E., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2014**, 84, 2280-2282.
3. Sibiryakova A.E., Reznikov A.N., Rybakov V.B., Klimochkin Yu.N. *Russ. J. Org. Chem.*, **2017**, 53, 153-156.

This work is supported by the Russian Science Foundation (grant 18-13-00447) and Russian Foundation for Basic Research (grant 17-43-630304 r\_Povolzhje\_a).

# LIGAND EXCHANGE AS PRELIMINARY STEP IN CATALYTIC HYDRATION OF NITRILES WITH PLATINUM HYDROPHOSPHORYL CATALYST

Savchenko V.G.

Far Eastern Federal University, 8 Sukhanova St. Vladivostok 690090 Russia  
savchenko.vg@dvfu.ru

The platinum (II) complex with bidentate hydrophosphoryl ligand and a third phosphine oxide ligand **1** (see fig.1) is widely used as an active catalyst for the hydrolysis of nitriles to amides. The proposed reaction mechanism involves the formation of a cationic species as a preliminary step of the reaction [1]. It is suggested that on coordination to the cation the nitrile becomes susceptible to nucleophilic attack.

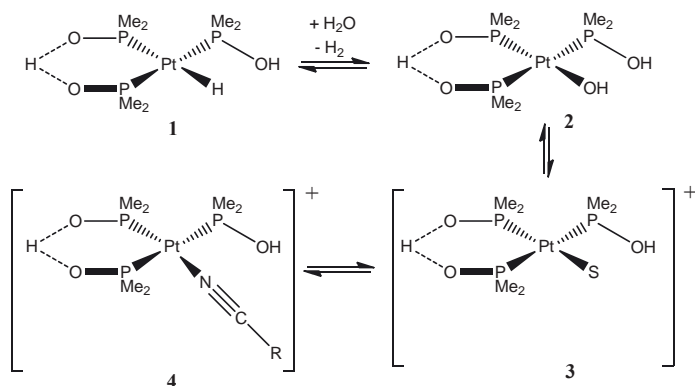


Fig. 1. Formation of active cationic complex after hydride ligand cleavage

It was found by using the high-level quantum chemistry calculations that the formation of the cationic complex **3** is the only way to achieve the nitrile coordination. There is no stable pyramidal-like structure to coordinate nitrile without prior cleavage of anionic hydride ligand, so there can not be the pyramidal – square planar swapping mechanism which has been found for the ethylene hydroformylation reaction with this type of catalyst [2]. Quantum chemical calculations of the reaction profiles have been carried out by using density functional theory at the BP86/def2-TZVPP level. Hydrolysis starting from the hydride precursor **1** is entropy controlled process. The formation of **2** is slightly endothermic by 2.3 kcal mol<sup>-1</sup>. S could be water or nitrile complex after the first turnover of catalytic cycles. The water ligand cleavage requires 17.9 kcal mol<sup>-1</sup> and the CH<sub>3</sub>CN addition (**4**) is exothermic by 27.3 kcal mol<sup>-1</sup>.

## References

1. Gaffar T., Parkins A.W., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, *160*, 249-261
2. Ustynyuk Yu.A., Babin Yu.V., Savchenko V.G., Myshakin E.M., Gavrikov V.A., *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.*, **2010**, *59*, 686-694

# МОДИФИКАЦИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

**Садыков Р.А.<sup>1</sup>, Рахматуллина А.П.<sup>1</sup>, Войлошников В.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия  
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

gonzil22007@yandex.ru

<sup>2</sup>ООО «Веста», Казань, Россия

420057, Россия, г. Казань, ул. Гагарина, 26-35

vesta-vr@mail.ru

Рост мирового потребления продуктов на основе низкомолекулярных силоксановых каучуков обусловлен их ценными свойствами (высокая термо- и морозостойкость, устойчивость к УФ- и радиационному излучению, биоинертность). В то же время изделия на их основе имеют некоторые недостатки, которые в большинстве случаев ограничивают области применения кремнийорганических герметиков, мастик и компаундов. К недостаткам можно отнести: низкие прочностные характеристики вулканизатов, посредственные показатели относительного удлинения при разрыве, плохая адгезия к металлам.

Нами разработана полифункциональная добавка на основе продуктов деструкции отходов силоксановых резин [1, 2], введение которой в состав огнезащитных силиконовых композиций холодного отверждения позволяет существенно повысить прочностные показатели вулканизатов (таблица). Улучшение физико-механических свойств герметиков, возможно, связано с наличием в добавке наночастиц наполнителя (преимущественно CaCO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>), имеющих размерность от 1 до 70 нм [3].

**Таблица 1.** Состав и технические характеристики вулканизатов огнезащитных силиконовых герметиков с различным содержанием полифункциональной добавки

| Наименование компонентов               | Содержание, мас. ч.  |      |      |     |
|--|----------------------|------|------|-----|
| Низкомолекулярный силоксановый каучук  | 28,0                 |      |      |     |
| Полиметилсилоксан                      | 15,0                 | 12,5 | 10,0 | 7,5 |
| Гидроксид алюминия                     | 50,0                 |      |      |     |
| Интумесцентная добавка                 | 5,0                  |      |      |     |
| Полифункциональная добавка             | 0                    | 2,5  | 5,0  | 7,5 |
| Отвердитель                            | 2,0                  |      |      |     |
| Наименование показателей               | Результаты испытаний |      |      |     |
| Твердость по Шору А, усл. ед.          | 37                   |      |      |     |
| Коэффициент вспучивания                | 5,8                  |      |      |     |
| Условная прочность при разрыве, МПа    | 1,5                  | 1,8  | 2,3  | 2,1 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 165                  | 160  | 155  | 150 |

## ***Список литературы***

1. Войлошников В.М., Тарамасова Д.Р., Ежов М.В., Шмелёв И.Г., Войлошников А.В. Пат. 2572786 РФ.
2. Садыков Р.А., Рахматуллина А.П., Войлошников В.М. *Вестник технологического университета*, **2015**, 18, 104-106.
3. Садыков Р.А., Рахматуллина А.П., Бескровный Д.В., Войлошников В.М. *Вестник технологического университета*, **2016**, 19, 45-48.

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА ВЫСОКОВЯЗКУЮ НЕФТЬ

**Салахов Р.Х., Бодыков Д.У., Сейтжанова М.А.**

*Институт проблем горения, 480012, Казахстан, г. Алматы, ул. Боғенбай батыра, 172  
d.bodykov@mail.ru*

В основу способа переработки и утилизации нефтешламов, высоковязких и высокозастывающих нефтей положен электрогидравлический эффект с целью найти пути повышения выхода светлых и средних нефтяных фракций за счет более глубокой переработки тяжелых фракций с помощью высоковольтных электроимпульсных разрядов в водной среде без использования органических растворителей [1-2].

Анализ газовой фракций проводился на двух газовых хроматографах «ХРОМОС-1000». Состав нефти до и после электрогидравлического воздействия анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии с масс-спектрометрическим детектором 6890N/5973N (Agilent, США).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  образцов нефти снимали при  $25^\circ\text{C}$  в дейтерированном хлороформе на спектрометре JNM-ECA 400 (400 и 100 МГц на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ). Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного хлороформа.

Анализировали состав нефти до и после электрогидравлического воздействия. При воздействиях электрогидравлического эффекта происходит выделение газа. В составе газовой фракций обнаружены  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$  и метанол. Состав жидкой фракций составляет парафины, изопарафины, ароматические углеводороды, нафтены и эфирные соединения.

По данным спектров анализа светлой фракций обработанные электрогидравлическими ударами сильно отличается от анализов полученной светлой фракций без обработки электрогидравлическими ударами и по количеству, и по составу. Например, из обработанного электрогидравлическими ударами нефтешлама получили светлую фракцию, которые в составе находится 171 видов углеводородов, в то же время, полученной светлой фракций из нефтешлама необработанным электрогидравлическими ударами получили 161 видов углеводородов. Здесь необходимо отметить, что по составу полученные светлые фракций существенно отличаются. Эфирных соединений в пробе светлой фракций обработанной электрогидравлическими ударами 2 раза больше, чем в пробе без обработки. Ко всему этому нужно добавить, что при обработке электрогидравлическими ударами дополнительно получили различные углеводороды в газообразных состояниях, а также после обработки выделяется больше светлой фракций.

Методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  изучен фрагментный состав нефти месторождения Каражанбас. Методом вычисления интегральных интенсивностей сигналов ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  нефти месторождения Каражанбас представлены фрагментные составы изучаемого сырья.

Таким образом, показана возможность переработки высоковязких нефтей с использованием электрогидравлического эффекта.

### ***Список литературы***

1. Салахов Р.Х., Хамидуллин Р.Ф., Мансуров З.А., Бодыков Д.У., Сейтжанова М.А. *Ж. Инженерно-Физический Журнал*, **2018**, *91*, 1106-1114.
2. Bodykov D.U., Abdikarimov M.S., Seitzhanova M.A., Nazhipkyzy M., Mansurov Z.A., Kabdoldina A.O., Ualiyev Zh.R. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, **2017**, *90*, 1155-1161

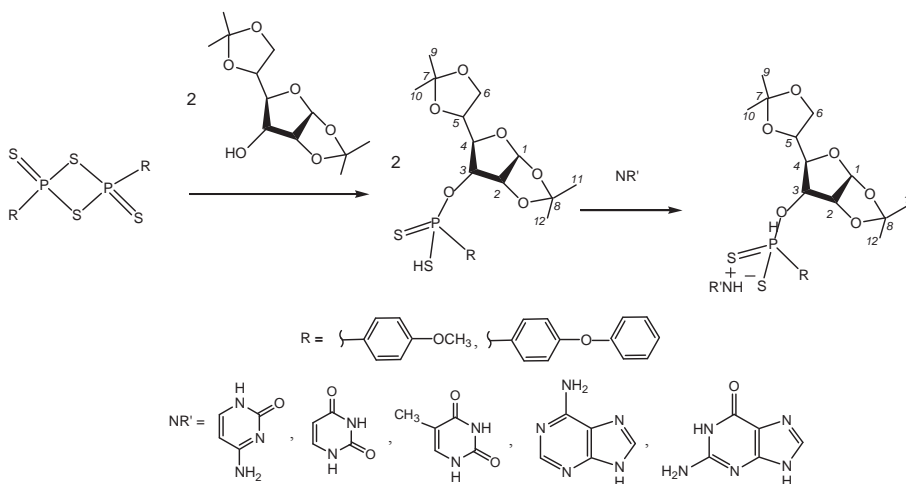
# СИНТЕЗ И БАКТЕРИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ПИРИМИДИНОВЫХ И ПУРИНОВЫХ СОЛЕЙ ДИТИОФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТОНИДОВ $\alpha$ -D-АЛЛОФУРАНОЗЫ И $\alpha$ -D-ГЛЮКОФУРАНОЗЫ

**Салихов Р.З.<sup>1</sup>, Шуматбаев Г.Г.<sup>1</sup>, Низамов И.Д.<sup>1</sup>, Батыева Э.С.<sup>2</sup>, Низамов И.С.<sup>1</sup>, Черкасов Р.А.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
BigDaddyHusk@gmail.com

Работа направлена на создание новых дитиофосфорилированных производных моносахаридов, перспективных в качестве бактерицидных препаратов. В работе предложен новый подход к хиральным фосфорсероорганическим соединениям ионной структуры, основанный на использовании природного доступного сырья такого, как моносахариды в виде их производных с защищенными гидроксильными группами. Часть гидроксильных групп моносахаридов защищена ацетоновыми защитными группами, при этом одна гидроксильная группа, оставшаяся свободной, может вступать во взаимодействие с сульфидами фосфора. В качестве дитиофосфорилирующих агентов использованы 2,4-диорганил-1,3,2,4-дитадифосфетан-2,4-дисульфиды, содержащие прохиральные атомы фосфора, что позволило синтезировать на их основе диастереомерные дитиофосфорилированные производные моносахаридов. Полученные из 2,4-диорганил-1,3,2,4-дитадифосфетан-2,4-дисульфидов, 1,2:5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-аллофуранозы и 1,2:5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-глюкофуранозы, стереоизомерные оптически активные дитиофосфоновые кислоты, в реакциях с цитиозином, урацилом, тимином, аденином и гуанином дают пиримидиновые и пуриновые соли дитиофосфоновых кислот.



Методом лунок установлено, что пиримидиновые и пуриновые соли дитиофосфоновых кислот, полученные на основе  $\alpha$ -D-аллофуранозы и  $\alpha$ -D-глюкофуранозы, обладают бактерицидной активностью в отношении *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00983 mol\_a, 18-415-160012-р.

## ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГЛИКОЛУРИЛА

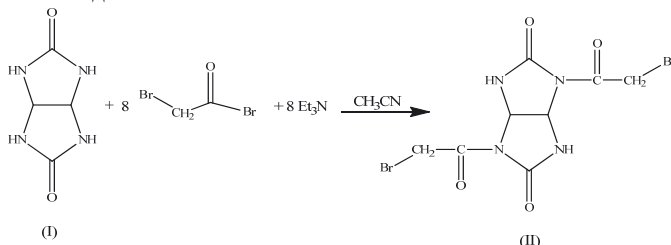
Салькеева Л.К.<sup>1</sup>, Тайшибекова Е.К.<sup>1</sup>, Минаева Е.В.<sup>1</sup>, Жусупов С.<sup>1</sup>, Олжабаева А.К.<sup>1</sup>,  
Муратбекова А.А.<sup>1</sup>, Салькеева А.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан  
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28.

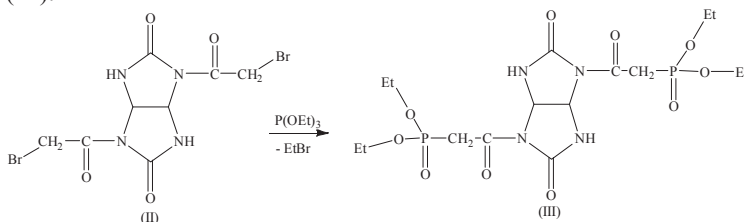
LSalkeeva@mail.ru

<sup>2</sup>Карагандинский государственный технический университет, Караганда, Казахстан  
100027, Казахстан, г. Караганда, Бульвар Мира 56.

В настоящее время синтез, а также исследование свойств производных гликолурила (I), являющегося представителем класса бициклических бисмочевин, остается одной из интенсивно развивающихся областей современной химии гетероциклических соединений [1-3]. Нами впервые исследовано взаимодействие (I) с 1-бромацетилбромидом. Учитывая бицикличность (I), было показано, что в ходе реакции с 1-бромацетилбромидом в среде ацетонитрила в присутствии органических оснований в инертной атмосфере образуется ранее неизвестное бис-ацетилбромпроизводное гликолурила - 1,4-бис(бромацетил)тетрагидроимид-азо[4,5-*d*]имидазол-2,5(1*H*,3*H*)-дион (II) с удовлетворительным выходом.



Реакцию фосфорилирования (II) проводили нагреванием с эквимольным количеством триэтилфосфита в атмосфере аргона при температуре 90-100°C в течение 2 часов. По окончании реакции реакционную смесь перегоняли в вакууме, в результате был получен [(2,5-диоксогексагидроимидазо[4,5-*d*]имидазол-1,4-диил)бис(2-оксо-этан-2,1-диил)]бис(диэтилфосфонат) (III).



Структура полученного диэтилфосфоната (III) доказана данными ИК-, ЯМР- и масс-спектров.

### Список литературы

1. Кравченко А.Н., Сигачев А.С., Максарева Е.Ю. и др. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2005**, 3, 680.
2. Бакибаев А. А., Горшкова В. К., Яговкин А. Ю., Филимонов В.Д., Саратиков А.С. *Хим.-фарм. журн.*, **1994**, 28(8), 15.
3. Wu F., Mandadapu V., Day A.I. *Tetrahedron*, **2013**, 69 (47), 9957.



# СИНТЕЗ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ФОСФОРНЫХ АНАЛОГОВ АМИНОКИСЛОТ

**Сергунова В.Э.<sup>1</sup>, Шувалов М.В.<sup>1</sup>, Подругина Т.А.<sup>1</sup>, Махаева Г.Ф.<sup>2</sup>, Деревянко И.А.<sup>1</sup>**

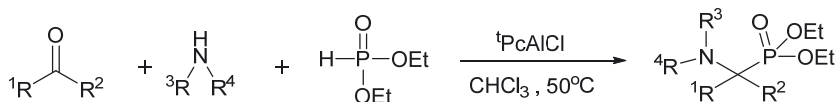
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, Москва, Россия.

<sup>2</sup>Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка, Россия.

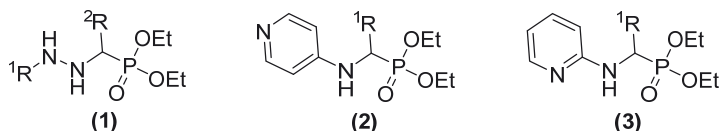
ViktoriyaSergunova1995@gmail.com

$\alpha$ -Аминофосфоновые кислоты являются биоизостерами природных аминокислот. Благодаря хорошей растворимости в воде, низкой токсичности и устойчивости к ферментативному гидролизу они нашли широкое применение в медицинской, органической и сельскохозяйственной химии.  $\alpha$ -Аминофосфонаты проявили себя как хорошие гербициды, регуляторы роста растений, пестициды, активаторы иммунной системы, а также как противогрибковые, противоопухолевые, противовирусные и антибактериальные соединения [1].

Ранее нами был разработан универсальный каталитический метод синтеза фосфорных пептидомиметиков с использованием тетра-*трет*-бутилфталоцианида алюминий хлорида ( $t\text{PcAlCl}$ ) в качестве катализатора трехкомпонентной реакции гидрофосфорилирования (реакции Кабачника-Филдса) и двухкомпонентной (реакции Пудовика) [2]. Катализатор показал высокую эффективность в синтезе фосфонатов, содержащих фрагменты алкил- и пиридиламинов, гидразина, гидроксилamina и семикарбазина. В настоящем исследовании мы расширили спектр аминных компонент реакции на вторичные циклические амины, в том числе биогенные, и получили серию  $\alpha$ -аминофосфонатов на их основе.



Другой задачей настоящей работы был поиск соединения лидера среди  $\alpha$ -аминофосфонатов различной структуры. Мы исследовали собственную антиоксидантную активность серии синтезированных  $\alpha$ -аминофосфонатов двумя способами, оценивая способность связывать свободные радикалы и способность восстанавливать железо. Из протестированных образцов наибольшую активность показали соединения, содержащие гидразиновый фрагмент (1) [3].



## Список литературы

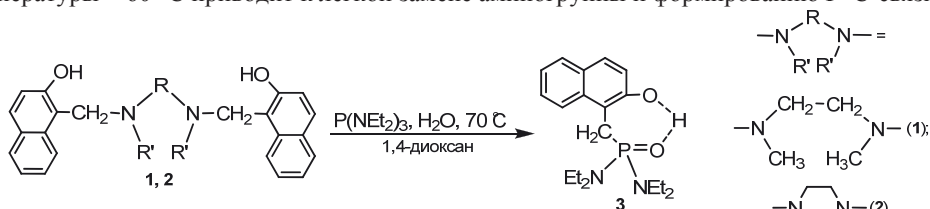
1. Orsini F., Sello G., Sisti M. *Current Med. Chem.*, **2010**, *17*, 264-289.
2. Matveeva E.D., Shuvalov M.V., Podrugina T.A., Proskurnina M.V., Zefirov N.S. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2015**, *190*, 2, 220-231.
3. Шувалов М.В., Маклакова С.Ю., Рудакова Е.В., Н.В.Ковалева, Г.Ф.Махаева, Подругина Т.А. *Журн. орг. химии*, **2018**, *88* (9), 1410-1425.

# АМИНОФОСФОНАТ 2-НАФТОЛА: СОСТОЯНИЕ В РАСТВОРЕ И КРИСТАЛЛЕ

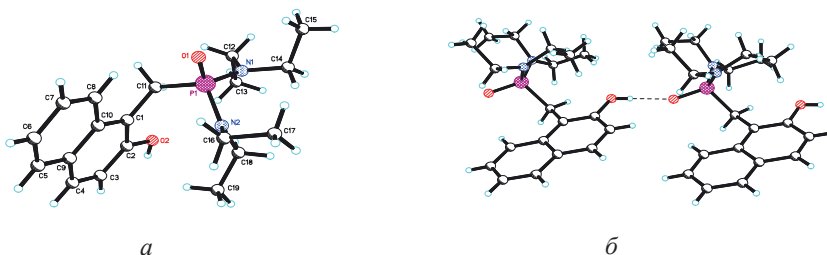
Слитиков П.В., Болдырев В.С.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана  
105005, Россия, Москва ул. 2-ая Бауманская, д. 5, стр. 1  
pavlasiy@mail.ru

Наличие водородной связи между  $\beta$ -ОН-группой и аминотетильным фрагментом в  $\alpha$ -положении дигидроксинафталинов позволяет проводить селективное фосфорилирование при комнатной температуре, тогда как нагревание до 60 °С разрушает водородные связи, что позволяет получить перфосфорилированные продукты [1,2]. Однако увеличение температуры > 60 °С приводит к легкой замене аминогруппы и формированию Р-С-связи:



Продукт реакции **3** представлял собой кристаллическое вещество, строение которого было установлено по данным спектроскопии ИК, ЯМР  $^{31}P$ ,  $^{13}C$  и  $^1H$ . Так, в спектре ЯМР  $^1H$  в области слабых полей был зафиксирован синглетный сигнал с  $\delta_H = 11$  м.д., соответствующий ОН-группе, связанной внутримолекулярной водородной связью. В спектрах ЯМР  $^{31}P$  фосфоната **3** наблюдалось влияние растворителя:  $\delta_P$  от 39.2 ( $CHCl_3$ ) до 42.0 (ДМСО) м.д., что свидетельствовало об ослаблении или усилении связи  $=O \cdots H-O$ . Однако в ИК-спектрах кристаллов диамидофосфоната **3** имелись широкие полосы средней интенсивности в области 3400–3200  $cm^{-1}$ , что указывало на наличие межмолекулярных водородных связей. Выводы, полученные из ИК-спектров, были подтверждены данными PCA, согласно которым молекулы в кристалле были попарно соединены водородной связью  $=O \cdots H-O$  (рис. 1).



**Рис. 1.** Молекулярная структура 2-гидрокси-1-(тетраэтилдиамидофосфо)-метилнафталина **3** (а) и образования межмолекулярных водородных связей (б).

Таким образом установлено, что фосфорилирование аминотетилированных производных 2-нафтола ГЭТА при температуре выше 70 °С приводит к формированию Р-С-связи с заменой остатка диамина в исходной молекуле. В зависимости от агрегатного состояния в образующимся диамидофосфонате **3** имеют место водородные связи  $=O \cdots H-O$ : внутримолекулярная в растворе и межмолекулярная в кристалле.

### Список литературы:

1. Слитиков П.В., Расакина Е.Н. *Журн. общ. химии*, **2016**, 86, 401–407.
2. Слитиков П.В., Расакина Е.Н. *Журн. орг. химии*, **2016**, 52, 1442–1445.

# СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ С РЕДОКС-АКТИВНЫМ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

**Соколов В.Г., Копцева Т.С., Додонов В.А., Федюшкин И.Л.**

ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49, office@iomc.ras.ru

Аценафтендииминовые комплексы непереходных металлов могут моделировать некоторые аспекты реакционной способности комплексов переходных металлов. Так, нами было показано, что дигаллан  $[(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})]$  ( $\text{dpp-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-диизопропилфенил)имино}]аценафтен$ ) способен претерпевать двухэлектронное окислительное присоединение аллилхлорида, аллилбромид [1] и циклоприсоединение изотиоцианатов [2]. В продолжение этой работы были исследованы реакции аналога дигаллана  $[(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})]$  – диалана  $[(\text{dpp-bian})\text{Al-Al}(\text{dpp-bian})]$  в отношении изотиоцианатов. По аналогии с дигалланом возможно образование продуктов **1** и **2** (Схема 1). Диалан действительно реагирует с фенил-, аллил-, бензоилизотиоцианатами, однако образуются неразделимые смеси продуктов, а в случае реакции с аллилизотиоцианатом выделен комплекс **3** (Схема 1).

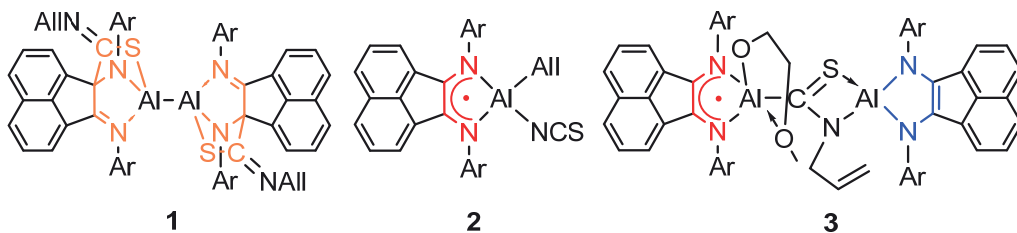


Схема 1.

Основываясь на высоком родстве гидридов галлия и алюминия к ненасыщенным субстратам мы предположили, что гидридные комплексы галлия и алюминия на основе  $\text{dpp-bian}$  лиганда за счет реализации редокс-активных свойств последнего будут активировать ненасыщенные соединения, давая ценные органические продукты. В рамках этой идеи были получены следующие комплексы:  $[(\text{dpp-bian})\text{AlH}(\text{THF})]$ ,  $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\text{H})_2\text{Li}(\text{THF})_3]$ ,  $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\text{H})\text{Cl}]$ ,  $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\text{H})(\text{OC}_6\text{H}_2-2,6\text{-Bu}^t_2-4\text{-Me})][\text{Li}(\text{THF})_4]$ ,  $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\text{H})(\text{OCHPh}_2)\text{Li}(\text{THF})_2]$ ,  $[(\text{dpp-bian})\text{AlBu}^t(\text{Et}_2\text{O})]$  [3],  $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{H})\text{Cl}]$ ,  $[(\text{dpp-bian})\text{GaH}_2]$ ,  $[(\text{dpp-bian})\text{Ga}(\text{H})\text{Py}]$ . Все полученные комплексы выделены с хорошими выходами и охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов анализа.

## Список литературы

1. Fedushkin I.L., Dodonov V.A., Skatova A.A., Sokolov V.G., Piskunov A.V., Fukin G.K. *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 1877-1889.
2. Zhang W., Dodonov V.A., Chen W., Zhao Y., Skatova A.A., Fedushkin I.L., Roesky P.W., Wu B., Yang X.-J. *Chem. Eur. J.*, **2018**. Doi:10.1002/chem.201802469
3. Соколов В.Г., Копцева Т.С., Москалев М.В., Пискунов А.В., Самсонов М.А., Федюшкин И.Л. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2017**, *9*, 1569-1579.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-01057 мол\_а.

# МИЦЕЛЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ КЛАСТЕРЫ НА ОСНОВЕ БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛА (BODIPY): ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

**Соломонов А.В.<sup>1</sup>, Марфин Ю.С.<sup>1</sup>, Бумагина Н.А.<sup>2</sup>, Антина Е.В.<sup>2</sup>, Румянцев Е.В.<sup>1,3</sup>**

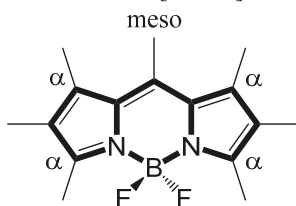
<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
153000, Россия, г. Иваново, просп. Шереметевский, 7.

<sup>2</sup>Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия  
153037, Россия, г. Иваново, ул. 8 Марта, 20.

<sup>3</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия  
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, 1.  
Deus-Lex@yandex.ru

Борфторидные комплексы дипирролилметена (bodipy) представляют большой интерес для исследователей. Отличительными особенностями данных металлоорганических соединений является сочетание основных оптических характеристик с высокой фотохимической и термической устойчивостью соединений, а также широких возможностей химической модификации люминофоров для конкретных практических задач. Bodipy находят применение в биохимии, в качестве маркеров, в аналитической химии и др. Однако значительную роль в проявлении соединениями их оптически свойств играет молекулярное окружение, вариации которого можно рассматривать как фактор направленного изменения спектральных характеристик. Новым направлением исследования борфторидных комплексов является использование их в составе различных скраммолекулярных систем.

Ранее нами с применением метода самосборки были получены и охарактеризованы новые мицеллярные координационные кластеры (МКК) путем внедрения гидрофобного хелатора (батофенантролин, BPhen) на интерфейс неионогенного ПАВ Тритона X-100/114 с последующей комплексацией («сшивкой») получаемых структур ионами переходных металлов вследствие образования комплекса  $M[BPhen]_3$ .



Ранее также были получены структуры bodipy, имеющие различные гидрофобные заместители (нафтил-, бифенил-, антрил- и пиренил-) по мезо-положению, а также тетрафенил- и тетраметил-замещенные bodipy. В дальнейшем нами установлено, что данные структуры, за исключением тетраметил-замещенного bodipy, также способны образовывать МКК, «мимикрируя» комплексы батофенантролина, традиционно использующимся в процессе кластеризации. Кроме того, показано, что данные bodipy обладают достаточными гидрофобными свойствами, чтобы обеспечивать стабилизацию кластеров с дополнительно инкапсулированными соединениями (билирубин, кумарин 6), аналогично МКК на основе  $M[BPhen]_3$ . Показано, что варьирование типа и bodipy позволяет управлять механизмом синтеза МКК. Исследованы оптические и флуоресцентные свойства данных супрамолекулярных систем. Показано, что в процессе образования МКК в процессе коалесценции степень ассоциации мезо-замещенных bodipy, в отличие от тетрафенил- и тетраметилзамещенных, меняется, что приводит к изменению цвета и флуоресценции кластеров, не влияя на их стабильность.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-2124.2017.3 (2017-2018).

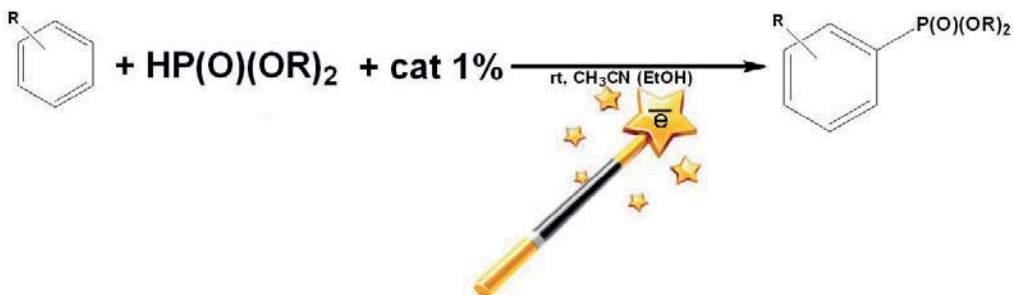
# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

**Стрекалова С.О., Хризанфоров М.Н., Гриненко В.В., Будникова Ю.Г.**

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
so4nar36@yahoo.com

Синтез арилфосфонатов прямым фосфорилированием ароматических С-Н связей в электрохимических мягких условиях является одним из важных подходов, так как соответствует общепринятым критериям зеленой химии по сравнению с традиционными методами синтеза [1-3].

Мы провели серию экспериментов для получения различных фосфорилированных ароматических соединений в электроокислительных и электровосстановительных условиях с использованием комплексов переходных металлов ( $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{bpy}$ ,  $\text{MnCl}_2\text{bpy}$ ,  $\text{CoCl}_2\text{bpy}$ ) в качестве катализаторов [1-3].



Электрохимические свойства всех комплексов в присутствии фосфорилирующего реагента были исследованы методом ЦВА, и был предложен механизм электрокаталитического фосфорилирования ароматических субстратов.

## Список литературы

1. Khrizanforov M., Strekalova S., Khrizanforova V., Dobrynin A., Kholin K., Gryaznova T., Grinenko V., Gubaidullin A., Kadirov M.K., Budnikova Y.H. *Top. Catal.*, **2018**, <https://doi.org/10.1007/s1124>.
2. Khrizanforov M.N., Strekalova S.O., Kholin K.V., Khrizanforova V.V., Kadirov M.K., Gryaznova T.V., Budnikova Y.H. *Catal. Today*, **2017**, *279*, 133-141.
3. Strekalova S.O., Khrizanforov M.N., Gryaznova T.V., Khrizanforova V.V., Budnikova Y.H. *Russ. Chem. Bull.*, **2016**, *65*, 1295-1298.
4. Khrizanforov M.N., Strekalova S.O., Gryaznova T.V., Khrizanforova V.V., Budnikova Y.H. *Russ. Chem. Bull.*, **2015**, *64*, 1926-1932.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 14-23-00016.

**БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВЕДЕНИЙ О КОНФЕРЕНЦИЯХ ПО ХИМИИ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В БАЗЕ ДАННЫХ  
ВСЕРОССИЙСКОГО ИНСТИТУТА НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**Сухоручкина И.Н.<sup>1</sup>, Сухоручкина А.А.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук,  
Москва, Россия*

*125190, Россия, г. Москва, А-190, ул. Усиевича, д. 20, insukhoruchkina@mail.ru*

*<sup>2</sup>Московский государственный лингвистический университет, Москва, Россия  
119034, Россия, г. Москва, ул. Остоженка, д. 38 стр. 1, aasukhoruchkina@mail.ru*

Библиометрический анализ сведений о конференциях по химии элементоорганических соединений в Базе данных «Химия» Всероссийского института научной и технической информации Российской академии наук проведен с целью выявления перспективных, стратегических и критических научных направлений химии элементоорганических соединений, химических технологий и методов исследования в России и в мире, включая физико-химические методы исследования реакционной способности, реагенты в элементоорганическом синтезе, новые материалы, исследование квантово-химических и динамических процессов в элементоорганических соединениях, трехмерный корреляционный анализ эффектов заместителей в химии элементоорганических соединений, механизмы химической связи в координационных соединениях, изомерию, таутомеризацию, химико-технологические процессы, физическую химию формирования супрамолекулярных структур и координационных соединений, органических производных переходных металлов, элементоорганических соединений в растворах, кристаллах и живых системах. Для систематизации материалов конференций по химии элементоорганических соединений применялись такие библиометрические методы, как анализ публикаций авторов; пристатейных списков источников; кластерный анализ библиографических сочетаний и библиографических ссылок с учетом изменений во времени направлений; картирование передовых исследований и исторического развития химии; создание карт, атласов развития химии, перспективных направлений и междисциплинарных связей; анализ вклада стран в развитие химии в мире и направлений химии в странах; прогнозирование и планирование химических технологий. Использовались методы семантического анализа материалов конференций по химии, включая контент-анализ, смысловой анализ текстов, тематическое и дистрибутивное моделирование, семантические сети понятий, иерархии онтологий, аксиоматику терминов. Проводился сравнительный, структурный, дисциплинарный, когнитивный, кластерный, дискурсивный, квантитативный лингвистический, тематический и терминологический анализ и анализ совместной встречаемости терминов и ключевых слов, а также анализ терминосистем, цитирования и цитируемости, импакт-факторов, индексов Хирша, коэффициентов самоцитирования; анализ коцитирования с учетом концептуальной близости публикаций; алгоритмическое классифицирование и кластеризация на основе коцитирования. В реферативных базах данных ВИНТИ «Химия», SCOPUS (Elsevier) и Chemical Abstracts Service (CAS) отражено сопоставимое количество конференций по химии, наукам о материалах, химическим технологиям, методам физико-химического анализа, но в БД ВИНТИ отражены конференции, проходящие в РФ и СНГ. ВИНТИ РАН как базовая организация государств – участников СНГ по международному обмену научно-технической информацией и крупнейший в мире центр научной и технической информации предоставляет информацию о конференциях по химии из БД ВИНТИ «Химия» для развития международного сотрудничества в сфере химических исследований, коммерциализации их результатов, образования на глобальном, региональном, межгосударственном, международном, многостороннем и двустороннем уровнях.

## **ИНФОРМАЦИЯ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В БАЗАХ ДАННЫХ СИСТЕМЫ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ЯПОНИИ**

**Сухоручкина И.Н.<sup>1</sup>, Сухоручкина А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук,  
Москва, Россия*

*125190, Россия, г. Москва, А-190, ул. Усиевича, д. 20, insukhoruchkina@mail.ru*

<sup>2</sup>*Московский государственный лингвистический университет, Москва, Россия  
119034, Россия, г. Москва, ул. Остоженка, д. 38 стр. 1, aasukhoruchkina@mail.ru*

Базы данных (БД) отраслевых, префектурных и региональных органов научно-технической информации (НТИ) Японии Национальной системы научно-технической информации, университетов, научно-исследовательских институтов и центров под руководством Министерства просвещения, науки и технологий предоставляют информацию по химии элементоорганических соединений для реализации долгосрочных стратегических национальных программ развития промышленности, внешней торговли и международного научно-технического сотрудничества. Управление по науке и технике Японии, Институт физико-химических исследований, НИИ атомной энергии Министерства просвещения, науки и технологий реализуют проекты по распространению информации по химии через БД научных исследований и разработок (НИОКР) по химическим соединениям и биоинформатике, БД НИОКР материалов и информационных технологий, БД веществ (влияющих на живые тела; ингредиентов продуктов питания; анализ поверхностей на основе нанотехнологий), БД библиографии по науке и технологиям, БД знаний, БД интегрированных систем распределенных цифровых данных. Управление по науке и технике ведет сбор информации о НИОКР из 50 стран и формирует БД научно-технических документов, ежегодно вводится 888 000 документов. В информационном обеспечении научных исследований и разработок химических технологий важна роль БД научных обществ и ассоциаций в области химии: Японского химического общества, Японского общества катализа, Спектроскопического общества, Общества исследования поверхностей, Общества взрывчатых веществ, Общества тепловой обработки, Общества прочных и хрупких материалов, Керамического общества, Общества клеящих материалов, Общества неорганических материалов, Общества цветных материалов, Японской ассоциации криогенных веществ, Японского общества гистохимии и цитохимии. БД специализированных информационных центров – Японского центра патентной информации, Японского информационного центра по фармакологии, Центра информации об окружающей среде. Для совершенствования химико-технологических и производственных систем Институт физико-химических исследований создал интегрированные системы БД объемного автоматизированного проектирования с отражением в форме цифровых данных физических и химических свойств объектов (внутреннего строения, плотности, температуры, эластичности). Такие системы повышают эффективность новых производственных технологий при моделировании автоматизированного производства новых материалов и продуктов, совершенствовании технологий измерений и оценок (автоматизированного контроля, микроэлектроники, микроизмерений). К БД НИОКР промышленных и химико-технологических технологий предоставляют доступ национальные исследовательские лаборатории: Исследовательская лаборатория связи Министерства внутренних дел, почты и связи, Электротехническая лаборатория, Национальная аэрокосмическая лаборатория, Лаборатории пожарной безопасности, Лаборатория технологий материалов Университета Васэда, технологические лаборатории Японской корпорации теле- и радиовещания NHK. Международная сеть НТИ создана Японским центром НТИ, Центром США Chemical Abstracts Service (CAS) и информационным центром Германии Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ Karlsruhe) для обеспечения доступа к 108 БД НТИ Японии за рубежом.



# СИНТЕЗ (1R,2R)-1-АРИЛ-2-[ПРОП-2-(ИН)ЕН-ИЛОКСИ)МЕТИЛ]СПИРО[2,4]-ГЕПТА-4,7-ДИОНОВ ПУТЕМ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОГО ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ

Талыбов Г.М.

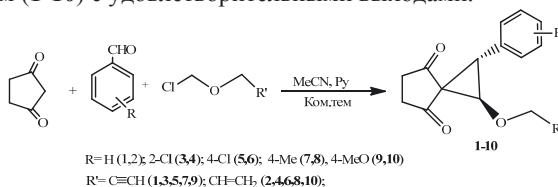
*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева*

*Национальной академии наук Азербайджана*

*AZ 1025, Баку, пр.Ходжалы,30; ahmed\_adna@rambler.ru*

Производные циклопропана привлекли большое внимание из-за их разнообразной фармакологической активности, в частности в качестве противоопухолевого средства [1,2], Они также широко встречаются в натуральных продуктах [3] и используются как универсальные промежуточные продукты для получения природных и синтетических соединений [4,5].

Ранее нами было показано, что при реакции хлорметилпропаргилового эфира с карбонильными соединениями образуются эфиры оксиранола [6]. Применение в этой реакции третьего компонента-циклопентан-1,3-диона с удовлетворительным выходом приводит к стереоселективному синтезу (1R,2R)-1-арил-2-[проп-2(ин)енилокси)метил]спиро[2,4]-гепта-4,7-дионам (**1-10**) с удовлетворительными выходами.



В ИК-спектрах соединений **1-10** четко видно полосы деформационных колебаний C-H связи циклопропанового кольца в области  $\sim 1441$  см<sup>-1</sup>. Расположение пропаргил-(аллил)окси- и арильные заместителей в *транс*-положении свидетельствуют данные <sup>1</sup>H ЯМР спектры полученных продуктов **1-10** реакции, где вицинальных циклопропановых протонов наблюдаются в виде двух дублетных сигналов с константам спин-спинового взаимодействия равных  $\sim J$  6.7 Гц при  $\sim 3.97$  и  $\sim 4.07$  м.д. соответственно. Данные анализа химического строения с помощью <sup>13</sup>C ЯМР также подтверждают высказанное и позволили однозначно идентифицировать структуру полученных соединений, в том числе образование циклопропанового кольца. Из-за высокой накопления электронов вокруг малого цикла сигналы углерода циклопропана проявляются около  $\sim 29.31$ – $36.85$  м.д.

Синтезированные соединения представляют прозрачные жидкости темно-желтого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях и не растворимы в воде, стабильные при хранении при комнатной температуре.

Состав и структуры соединений **1-10** подтверждены на основании ИК и <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии, а также данными элементного анализа.

## Список литературы

- Gopal, B., Karin, B., Patrick, J. B., Michael, L., Peter, L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *14*, 4694.
- Frederick, R. K. Jr., Run-Ming, W., William, E. B., Kenneth, W. B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, *6*, 1029.
- McMorris, T. C., Kelner, M. J., Wang, W., Yu, J., Ectec, L. A., Taetle, R. *J. Nat. Prod.* **1996**, *59*, 896.
- Cordero, F. M., Picanecchi, F., Calvati, M., Pacchetta, V., Ollivier, J., Calaun, J., Brandi A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3271.
- Voce G., Langer P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3861.
- Талыбов Г.М., Джафарова Н.В., Байрамова С.Т. *Журн. орг. химии*, **2015**, *51* (7), 1045.



# МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ДОБАВКА ДЛЯ СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

**Тарамасова Д.Р.<sup>1</sup>, Рахматуллина А.П.<sup>2</sup>, Войлошников В.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Общество с ограниченной ответственностью «Весто», Казань, Россия  
420057, Россия, г. Казань, ул. Гагарина, 26-35*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
Казань, Россия  
420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 68  
kdr85@mail.ru*

Силоксановые полимеры используются повсеместно: в различных отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине, в быту, и не только. Силоксановые каучуки и вулканизаты на их основе сохраняют эластичность в широком интервале температур, имеют хорошие диэлектрические показатели, высокую газопроницаемость. Однако для всех ненаполненных вулканизатов на основе силоксановых эластомеров характерна очень низкая механическая прочность [1]. Введение большого количества наполнителей в состав силиконовых резиновых смесей крайне ограничено в связи с ухудшением физико-механических показателей. Однако для придания термо- и теплостойкости, стойкости к истиранию, трекинговой стойкости и удешевления резиновых смесей применяют некоторые способы дополнительного ввода наполнителей [2]. В настоящее время считается общепризнанным, что возможности улучшения свойств за счёт синтеза новых силоксановых каучуков уже во многом исчерпаны. В этой связи важная роль в создании силоксановых резин принадлежит модификаторам химического и физического типа, а также наполнителям и пластификаторам, использование которых позволяет не только улучшить свойства резин, но также и снизить их стоимость [2]. Перспективный способ получения модификаторов и пластификаторов для силоксановых резин – это отходы производства резиновых технических изделий из силиконов [3]. Предприятием ООО «Весто» разработан способ переработки отходов силоксановых резин [4], который включает стадию их предварительного измельчения до размера не более 2 см<sup>2</sup> и химического разложения в растворе класса этоксисиланов с температурой кипения не выше 80°C раствором щелочи с разделением образующихся продуктов на жидкую олигомерную смесь и твердый остаток. Олигомерная смесь является самостоятельным продуктом и носит рабочее название «деструктат». Нашей фирмой создана технологическая добавка на основе деструктата для силоксановых резиновых смесей. Добавка легко вводится и распределяется в массе силоксановой резиновой смеси, позволяя создавать высоконаполненные композиции, упрощая технологию переработки, понижая температуру стеклования и удешевляя стоимость смеси до 25% за счет возможности большего введения наполнителя.

## **Список литературы**

1. Давыдова В.П., Южелевский Ю.А. *Привитые сополимеры силоксанов виниловыми мономерами*, Москва: ЦНИТЭнефтехим, 1983, 40 с.
2. Гадельшин Р. Н. *Модифицированные силоксановые резины высокого наполнения: дис. ...канд. тех. наук*, Казань, 2013, 113 с.
3. Хаснуллин М.М. *Разработка технологии переработки отходов силиконового производства и композиционные материалы на их основе: дис. ...канд. хим. наук*, Казань, 1998, 132 с.
4. Войлошников В.М., Шмелёв И.Г., Каримова Д.Р. Патент РФ, 2011, № 2412219.

## ГИБРИДНЫЕ ФАРМАКОФОРЫ НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ N-СУЛЬФИНИЛАНИЛИНА С НОРБОРНАДИЕНОМ

Тевс О.А.<sup>1</sup>, Веремейчик Я.В.<sup>1</sup>, Лодочникова О.А.<sup>2,3</sup>, Племенков В.В.<sup>3</sup>, Литвинов И.А.<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>Балтийский федеральный университет им. И.Канта, ул. Университетская, 2, Калининград, 236040 Россия;

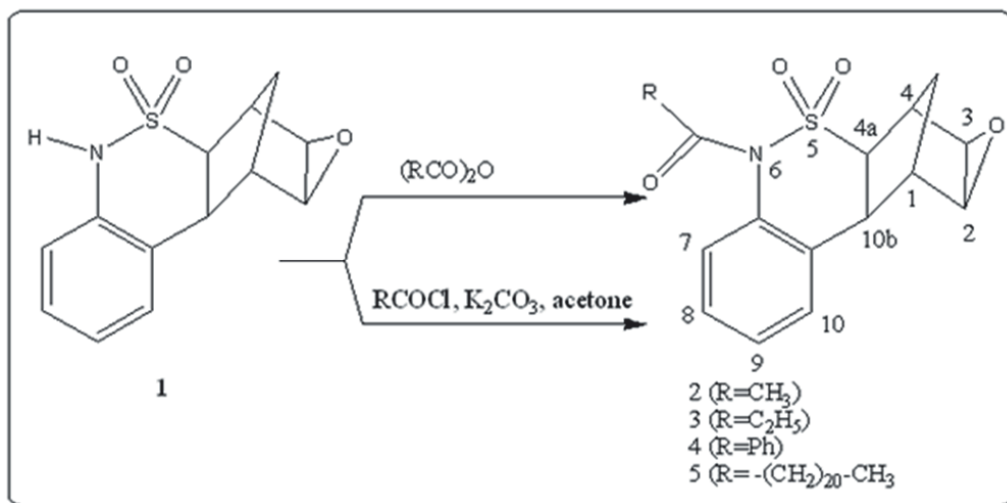
<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, Казань;

<sup>3</sup>Химический институт им. А. М. Бутлерова Казанского федерального университета, Российская Федерация, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18;

<sup>4</sup>ФГБОУВО "Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ" г. Казань, ул. К.Маркса, 10

В последнее время сульфонидам уделяется повышенное внимание в связи с проявлением ими большого разнообразия фармакологической активности, в том числе противовирусной, бактерицидной и др. Представляет особый интерес образование новых фармакофорных групп на основе сульфонидаминых субстанций. Примером таких соединений могут служить вещества с ацилсульфонидаминым фрагментом, проявившие активность при борьбе с гепатитом С - asunaprevir, danoprevir, simeprevir и их производные.

Бензотиазинсульфонидамы, полученные окислением аддуктов N-сульфиниланилина с норборнадиеном, были ацилированы хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот. В результате этих реакций были получены N-ацилпроизводные по сульфонидаминой функции, определённые как гибридные фармакофоры. Молекулярная и кристаллическая структура двух продуктов ацилирования установлена методом рентгеноструктурного анализа.



Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно - образовательных центров.

# СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 2-ГИДРОКСИАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

**Терехова Н.В.<sup>1</sup>, Татаринов Д.А.<sup>1,2</sup>, Миронов В.Ф.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН,

420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8;

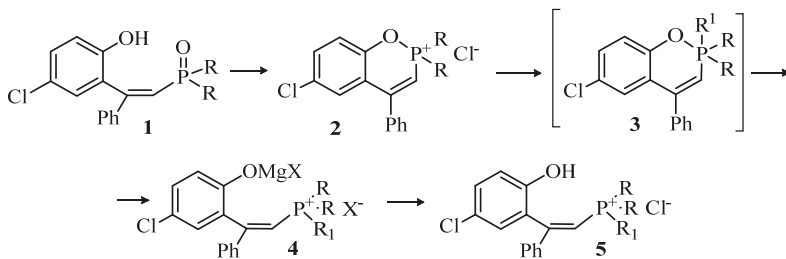
<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,

420008, Казань, ул. Кремлёвская, 18

nataliia.terek@gmail.com

Фосфониевые соли в настоящее время привлекают всё больше внимания в связи с широким спектром их биологической активности, в частности антибактериальной и противоопухолевой [1].

В данной работе представлен синтез 2-гидроксиарилзамещенных фосфониевых солей из соответствующих фосфиноксидов [2] на основе разработанного ранее метода [3]. Метод заключается во взаимодействии циклических квазифосфониевых солей (2), получаемых при обработке 2-гидроксиарилзамещенных фосфиноксидов (1) тионилхлоридом и последующего взаимодействия с реактивом Гриньяра. В результате образуется новая Р-С связь с формированием фосфоранов (3). Однако цикл образующегося соединения (3) нестабилен в присутствии кислот Льюиса ( $MgCl_2$ ) и раскрывается с образованием солей (4), гидролиз которых приводит к четвертичным фосфониевым солям (5) (Схема).



a.  $SOCl_2$ ; б.  $R^1MgX$ ; в.  $MgX_2$ ; г.  $H_2O, HCl$ ; R,  $R_1 = Ar, Alk$ ;

Полученные фосфониевые соли проявляют от умеренной до высокой антибактериальную активность в отношении грамм-положительных бактерий. При этом бактериостатического действия в отношении грамм-отрицательных отмечено не было. Отдельные представители также активны против грибка *Candida albicans*.

## Список литературы

1. Egorova K.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P., *Chemical Reviews*, **2017**, 117, 7132-7189.
2. Миронов В.Ф., Татаринов Д.А., Варакина Е.Н., Баронова Т.А., Загидуллина И.Я., Мустафина А.Р. Патент РФ, **2008**, № 2329271.
3. Tatarinov D.A., Kuznetsov D.M., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Strobykina A.S., Mukhitova F.K., Polyancev F.M., Mironov V.F. *Tetrahedron*, **2016**, 72, 8493-8501.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (14-50-00014).

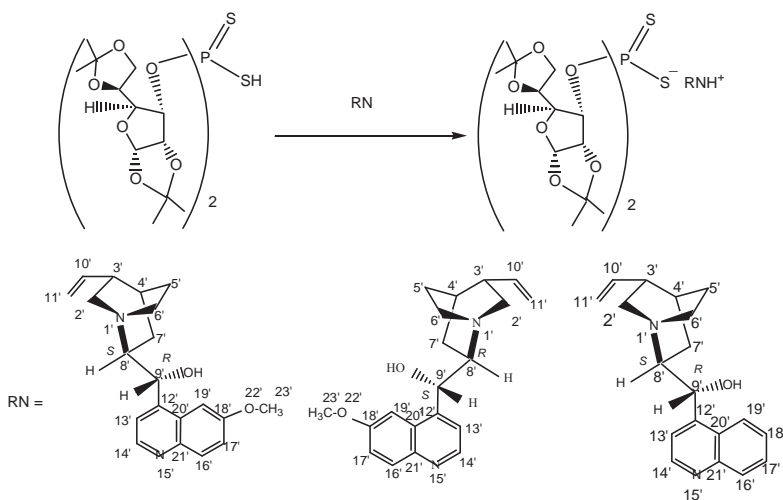
# ДИАЦЕТОНИД $\alpha$ -D-ГЛЮКОФУРАНОЗЫ В СИНТЕЗЕ ХИРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

**Тимушев И.Д.<sup>1</sup>, Шуматбаев Г.Г.<sup>1</sup>, Салихов Р.З.<sup>1</sup>, Низамов И.С.<sup>1</sup>, Батыева Э.С.<sup>2</sup>,  
Низамов И.Д.<sup>1</sup>, Черкасов Р.А.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
ildys\_@mail.ru

К настоящему времени примеров хиральных фосфорсероорганических производных моносахаридов известно немного, представляющих интерес в качестве бактерицидных препаратов. В то же время для создания новых структур на основе фосфорсероорганических производных моносахаридов можно использовать дешевое природное сырье, в качестве которого в данной работе использована  $\alpha$ -D-глюкофураноза. Работа включает проведение реакций тетрафосфордекасульфида с диацетонидным производным  $\alpha$ -D-глюкофуранозы и синтез оптически активной дитиофосфорной кислоты в соответствии с методом [1] и ее хиральных солей.



Цинхоновые алкалоиды такие, как 8*S*,9*R*-хинин, 8*R*,9*S*-хинидин и 8*S*,9*R*-цинхонидин реагируют с оптически активной дитиофосфорной кислотой, полученной из 1,2:5,6-ди-*O*-изопропилиден- $\alpha$ -D-глюкофуранозы, с образованием хиральных солей дитиофосфорной кислоты.

Установлена бактерицидная активность в отношении *Bacillus cereus* хининовой и цинхонидиновой солей дитиофосфорной кислоты на основе  $\alpha$ -D-глюкофуранозы.

## Список литературы

1. Nizamov I.S., Nikitin Ye.N., Nizamov I.D., Belov T.G., Voloshina A.D., Batyeva E.S., Cherkasov R.A. *Heteroatom Chem.* **2016**, *27*, 345-352.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00983 mol\_a, 18-415-160012-р.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА И БРОМОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ДИФТОРИДА БОРА

**Тихонов С.А.<sup>1</sup>, Самойлов И.С.<sup>2</sup>, Крауклис И.В.<sup>2</sup>, Борисенко А.В.<sup>3</sup>, Вовна В.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия  
690950, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, д. 8.

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9.

<sup>3</sup>Владивостокский филиал Российской таможенной академии, Владивосток, Россия  
690034, Россия, г. Владивосток, ул. Стрелковая, д. 16в.  
allser@bk.ru

Ацетилацетонат  $F_2B(O-C(Me)-C(H)-C(Me)-O)$  и бромацетилацетонат  $F_2B(O-C(Me)-C(Br)-C(Me)-O)$  дифторида бора – это простейшие из  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Подробное изучение электронной структуры хелатных комплексов бора открывает возможности для направленного синтеза новых оптических материалов. Совместное применение методов ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и квантовой химии позволяет получать однозначную информацию об электронном строении химических соединений [1]. Метод внешневалентных функций Грина (OVGF) [2] является приближением 3-го порядка и представляет собой узко специализированный подход для расчета энергий переходов в катионные состояния, которые хорошо описываются в терминах одноэлектронной ионизации для верхних валентных орбиталей (до 18 эВ). С помощью метода OVGF получены новые электронные параметры ацетилацетоната и бромацетилацетоната дифторида бора, которые сопоставлены с данными УФЭС.

УФЭС спектры паров исследованных соединений зарегистрированы на модифицированном электронном спектрометре ES-3201 с полусферическим электростатическим анализатором и монохроматическим источником излучения He I ( $h\nu = 21,2$  эВ). Все расчеты осуществлялись с помощью программного пакета GAUSSIAN 16. При задании первоначальной геометрии комплексов использовались данные рентгеноструктурного анализа. Оптимизация геометрии в состоянии  $S_0$  проводилась в приближении DFT с использованием базиса атомных функций Def2-SVP и гибридного функционала B3LYP. При моделировании процессов ионизации методом OVGF использовался базис cc-pVTZ.

Для ацетилацетоната дифторида бора показано, что при энергиях ионизации более 12 эВ данные метода OVGF (энергии и порядок следования электронных уровней, локализация электронной плотности) значительно отличаются от результатов DFT расчетов [3]. Теоретические значения энергий ионизации с молекулярных орбиталей с преимущественными вкладами атомных орбиталей F 2p на 1,6-2,2 эВ больше, чем соответствующие энергии Кона-Шама, сдвинутые на величину поправки к орбитальной энергии. Для всех рассмотренных электронных уровней обоих соединений наблюдаются близкие теоретические значения спектральных интенсивностей и хорошее согласие результатов расчетов с экспериментальными данными метода фотоэлектронной спектроскопии.

## Список литературы

1. Hüfner S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer, Berlin, **1996**, 5-511.
2. Niessen W. Schirmer J., Cederbaum L.S. *Comp. Phys. Rep.*, **1984**, 1, 57-125.
3. Tikhonov S.A., Svistunova I.V., Samoilov I.S., Osmushko I.S., Borisenko A.V., Vovna V. I. *J. Mol. Struct.*, **2018**, 1160, 92-100.

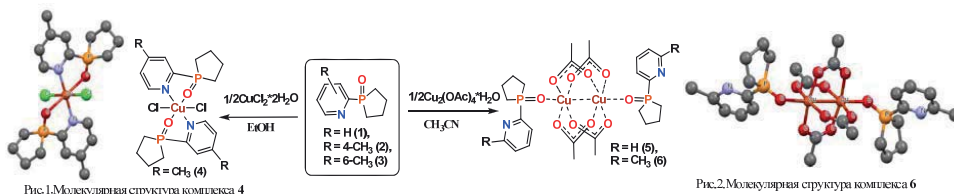
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00197\18.

# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Р-ПИРИДИЛСОДЕРЖАЩИХ ФОСФОЛАНОВ

**Тригулова К.Р., Шамсиева А.В., Мусина Э.И.**

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8 kamtri95@mail.ru*

Комплексы пиридилсодержащих фосфиноксидов находят широкое применение в качестве окисляющих агентов в реакциях эпоксирирования олефинов [1], радиофармацевтических препаратах [2], а также эмиттеров для органических свето-эмиссионных диодов [3]. Несмотря на высокий потенциал этих соединений, комплексы данного класса лигандов представлены единичными примерами на разных металл-ионах комплексообразователях. Целью данной работы было расширение библиотеки металлокомплексов пиридилсодержащих фосфиноксидов путем синтеза новых комплексов Cu(II) на основе оксидов Р-пиридилсодержащих фосфоланов.



**Схема 1.** Получение комплексов Cu(II) на основе лигандов 1-3.

Взаимодействием лигандов 1-3 с соединениями меди (II) были выделены водорастворимые комплексы 4-6 (Схема 1), состав и структура которых были установлены набором физико-химических методов анализа (Рис. 1, 2). В зависимости от природы исходного металлокомплекса на основе данных лигандов можно конструировать как моноядерные N,O-хелатные комплексы 4, так и биядерные структуры с исключительно O-монодентатной координацией лиганда 5, 6. Для комплекса 4 была протестирована каталитическая активность реакции окисления бензильного спирта до бензальдегида перекисью водорода или кислородом воздуха в присутствии TEMPO (Таблица 1).

**Таблица 1.** Результаты исследования каталитической активности комплекса 4

| Катализатор (1% моль)                   | Сокатализатор (5% моль) | Окислитель                    | Температура, °С | Время, ч | Селективность (по бензальдегиду), % | Степень конверсии, % |
|---|-------------------------|-------------------------------|-----------------|----------|-------------------------------------|----------------------|
| [L <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ] (4) | -                       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 60              | 0,5      | 100                                 | 14                   |
| [L <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ] (4) | -                       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 60              | 1,5      | 100                                 | 98                   |
| CuCl <sub>2</sub> [4]                   | -                       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 80              | 1,5      | 82                                  | 71                   |
| [L <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ] (4) | TEMPO                   | O <sub>2</sub> (возд.)        | 80              | 1,5      | 100                                 | 16                   |
| [L <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> ] (4) | TEMPO                   | O <sub>2</sub> (возд.)        | 80              | 2        | 100                                 | 93                   |
| [5]                                     | TEMPO                   | O <sub>2</sub> (возд.)        | 80              | 5        | >99,9                               | 97                   |

Комплекс 4 проявляет хорошую каталитическую активность в обоих выбранных условиях, с высокой степенью конверсии субстрата и селективным образованием бензальдегида. Результаты сравнимы с литературными данными.

## Список литературы:

1. Damiano J.-P., Munyejabo V., Postel M. *Polyhedron*, **1995**, 14, 1229–1234.
2. Machura B., Jankowska A. et al. *Polyhedron*, **2006**, 25, 2663–2672.
3. Sun W., Zhang Q. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4009–4017.
4. Ahmad J.U., Raisanen M.T. et al. *Applied Catalysis A:General*, **2012**, 180, 411–412.
5. Ahmad J.U., Raisanen M.T. et al. *Applied Catalysis A:General*, **2012**, 449, 153–162.

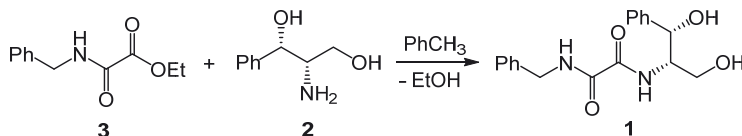
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ мол\_а № 18-33-00190.

# P\*,P\*-БИСДИАМИДОФОСФИТНЫЕ ЛИГАНДЫ С ОКСАЛАМИДНЫМ ФРАГМЕНТОМ В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОМ АСИММЕТРИЧЕСКОМ АЛКИЛИРОВАНИИ

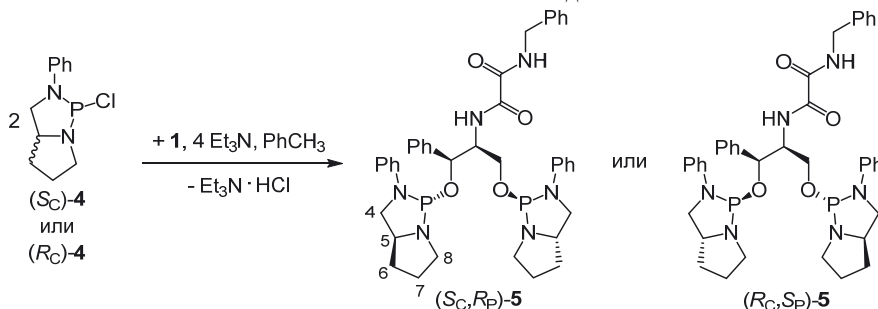
**Трунина В.М.<sup>1</sup>, Гаврилов В.К.<sup>1</sup>, Зимарев В.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия  
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.  
lera-leruska98@mail.ru*

В настоящей работе описаны синтез и применение в энантиоселективном катализе диастереомерных бисдиамидофосфитов 1,3,2-диазафосфолидинового ряда на платформе 1,3-диола **1**, удобно получаемого введением защитной оксаламидной группы в молекулу коммерчески доступного двухатомного аминспирта **2**. Путем прямого фосфорилирования **1** реагентами (*S<sub>C</sub>*)-**4** или (*R<sub>C</sub>*)-**4** в среде толуола в присутствии избытка Et<sub>3</sub>N как основания были синтезированы диастереомерные P\*,P\*-бисдиамидофосфитные лиганды 1,3,2-диазафосфолидинового ряда с оксаламидным фрагментом (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>P</sub>*)-**5** и (*R<sub>C</sub>*,*S<sub>P</sub>*)-**5**.

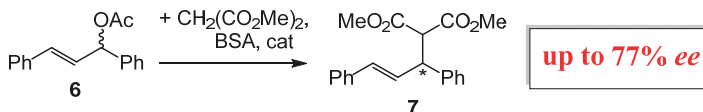


**Схема 1.** Синтез оксаламида **1**.



**Схема 2.** Получение лигандов (*S<sub>C</sub>*,*R<sub>P</sub>*)-**5** и (*R<sub>C</sub>*,*S<sub>P</sub>*)-**5**.

Полученные лиганды были протестированы в Pd-катализируемом асимметрическом алкилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата.



**Схема 3.** Pd-катализируемое асимметрическое аллилирование с участием (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (**6**).

### **Список литературы**

1. Гаврилов К.Н., Чучелкин И.В., Жеглов С.В., Гаврилов В.К., Зимарев В.С., Максимова М.Г., Ширяев А.А. *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2018**, *8*, 1376-1382.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (НИР, государственное задание № 4.9515.2017/БЧ).



# Rh(I) COMPLEXES WITH CHIRAL SULFUR-CONTAINING TERPENOIDS AS CATALYTIC SYSTEMS FOR KETONE HYDROSILYLATION

Uvarov V.M.<sup>1</sup>, Il'ina M.A.<sup>2</sup>, de Vekki D.A.<sup>2</sup>

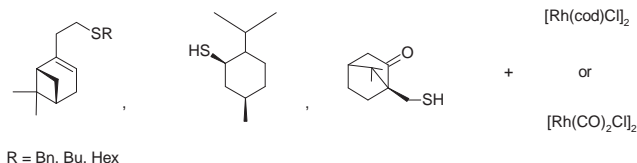
<sup>1</sup>Taros Chemicals GmbH, Emil-Figge-Str. 76a, 44227 Dortmund, Germany

<sup>2</sup>Saint-Petersburg State Institute of Technology,  
Moskovsky prospect, 26, 190013 Saint-Petersburg, Russia,  
ilina\_masha@list.ru

Chiral alcohols are important building blocks for many classes of compounds and materials. Hydrosilylation of prochiral ketones is a valuable synthetic method owing to a number of advantages such as mild reaction conditions, use of relatively safe reagents, and direct synthesis of silylated (protected) alcohols. However most of the existing catalytic systems are based on organic ligands requiring laborious syntheses that increase their costs and undermine availability [1].

In order to address this problem and improve the availability of catalytic systems we used a "chiral pool" approach for the synthesis of chiral ligands in a few simple steps starting from readily available natural chiral compounds – mono- and bicyclic terpenes.

We synthesized a number of chiral thiolate and sulfide ligands and metal complexes for new rhodium-based catalytic systems and studied their efficiency in hydrosilylation of acetophenone as a model reaction. In addition to activity, chemo- and enantioselectivity, we investigated the influence of the catalytic systems on formation of 1,1,3,3-tetraphenyldisiloxane – a competitive process during hydrosilylation [2].



Among the thiolate systems [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> with camphor thiol added *in situ* showed the highest chemoselectivity (89%), but gave only racemic mixture of alcohols. Use of [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> instead of carbonyl complex provided (*R*)-1-phenylethanol with 17% *ee*. Pre-synthesized carbonyl complexes with thiolate ligands [Rh(CO)<sub>2</sub>RS]<sub>2</sub> showed moderate activity and chemoselectivity and somewhat lower enantioselectivity.

We carried out a systematic study of acetophenone hydrosilylation in the presence of alkynopyl sulfides. It was shown that the reaction proceeds with much higher rate than in the case of amine [3] and thiolate ligands (50-80% conversion in ≤60 min). No reduction of reaction rate and chemoselectivity as compared to unmodified catalyst was observed at room temperature, while at 0-5°C structure and concentration of alkynopyl sulfides affected the reaction outcome. In all cases (*R*)-enantiomer of 1-phenylethanol was obtained with *ee* varying within 17-22%.

Despite the modest initial results we have shown that *in situ* addition of the simple terpene-based ligands as chiral auxiliaries under proper conditions does not impair catalytic properties of rhodium complexes while facilitating asymmetric induction making this a promising approach.

## References

1. Arena G.C. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, **2008**, 6, 159-167.
2. Uvarov V.M., de Vekki D.A., Reshetilovskii V.P., Skvortsov N.K. *Rus. J. Gen. Chem*, **2010**, 80, 35-46.
3. Uvarov V.M., Borovinskaya E.S., de Vekki D.A., Reshetilovskii V.P. *Rus. J. Gen. Chem*, **2010**, 80, 2263-2273.

The work is supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation, (11.5362.2017/8.9) and the integrated program for the development of high tech production of the Ministry of Science and Education of the Russian Federation (contract no. 03.G25.31.0237).

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF DIANIONIC TITANYL PHTHALOCYANINE SALTS

**Faraonov M.A.<sup>1</sup>, Krylova A.A.<sup>2</sup>, Fatalov A.M.<sup>1</sup>, Kuzmin A.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia  
142432, Russia, Chernogolovka, Russian Academician Semenov avenue 1*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia  
142432, Russia, Chernogolovka, Academician Ossipyan str. 2  
maksimfaraonov@yandex.ru*

Titanyl phthalocyanine is a well-known organic photoconductor which shows very good photoconductivity and photostability, wide absorption in the visible region with high absorbance [1-3]. In this study, the titanyl and vanadyl phthalocyanine (Pc) salts  $(\text{Bu}_4\text{N}^+)_2[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{4-})_2]$   $(\text{Bu}_3\text{MeP}^+)_2[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{4-})_2]$  with  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{4-})_2]$  dianions and  $(\text{PPN}^+)_2\{\text{O}=\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PcCl}_8^{4-})\}^{2-}$  were synthesized and characterized.

Reduction of  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{2-})$  carried out with an excess of sodium fluorenone ketyl in the presence of  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  or  $\text{Bu}_3\text{MeP}^+$  is exclusive to the phthalocyanine centers, forming  $\text{Pc}^{4-}$  species. During reduction, the metal +4 charge did not change, implying that Pc is a non-innocent ligand. Salts contain one independent  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{2-})$  dianion and two independent cations. The Pc negative charge increase caused the C-N(pyr) bonds to elongate and the C-N(imine) bonds to alternate, thus increasing the distortion of Pc. Jahn–Teller effects (JT) are significant in the  $[e(\pi^*)]^2$  dianion ground state and can additionally distort the Pc macrocycles. Blueshifts of the Soret and Q-bands were observed in the UV/Vis/NIR when  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{2-})$  was reduced to  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{3-})]^-$  and  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{4-})]^{2-}$ . From magnetic measurements,  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{4-})]^{2-}$  was found to be diamagnetic.

Crystalline anionic salts of titanyl macrocycles with acceptor substituents or extended  $\pi$ -system have been obtained for the first time:  $(\text{PPN}^+)_2\{\text{O}=\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PcCl}_8^{4-})\}^{2-}$ . Salt was obtained at the reduction of parent titanyl macrocycles by fluorenone ketyl in the presence of an excess of PPNCl in *o*-dichlorobenzene with following precipitation of crystals by *n*-hexane. Reduction of is accompanied by the appearance of intense NIR bands in the solid spectra. Also, it has been found that extended  $\pi$ -system provides the shift of the NIR band to smaller energies in comparison with those in the spectra of  $\{\text{O}=\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{Pc}^{3-})\}^{\cdot-}$ . Reduction of Pc macrocycles leads also to the alternation of C-N(imine) bonds due to JT interactions and partial disruption of their aromaticity. One-dimensional  $\pi$ - $\pi$  stacking chains and layers are formed in  $(\text{PPN}^+)_2\{\text{O}=\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PcCl}_8^{4-})\}^{2-}$  with diamagnetic  $\{\text{O}=\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PcCl}_8^{4-})\}^{2-}$  dianions, respectively.

### References

1. Law K.-Y., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 449.
2. Tanaka M. In: *High Performance Pigments*, Eds. E.B. Faulkner, R.J. Schwartz, *Wiley-VCH: Weinheim*, **2009**, 275.
3. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. *Macroheterocycles*, **2012**, 5, 191.

This work was partially supported by the Russian Foundation for Fundamental Research, grant 18-33-00731.

# РЕАКЦИИ N-ИЗОПРОПИЛ- $\alpha$ -ХЛОРОКЕТИМИНОВ С P(IV) ДИТИОКИСЛОТАМИ

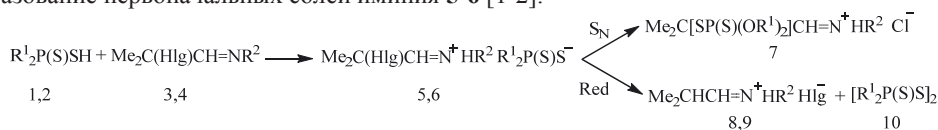
**Хайруллин Р.А.<sup>1</sup>, Газизов М.Б.<sup>1</sup>, Кириллина Ю.С.<sup>1</sup>, Иванова С.Ю.<sup>1</sup>, Газизова К.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань, Россия

420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

khairullin\_rafail@mail.ru

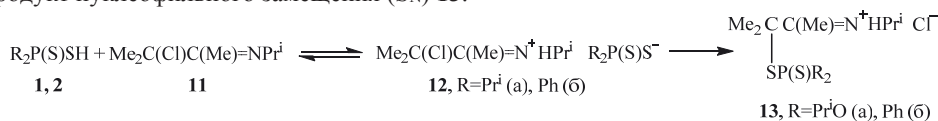
Дитиоокислотам P(IV), в частности, *O,O*-диалкилдитиофосфорным **1** и дифенилдитиофосфиновой **2** свойственна высокая способность присоединяться к иминам. Ранее было показано, что при любых комбинациях реагентов **1-2** и **3-4** происходит образование первоначальных солей иминия **5-6** [1-2].



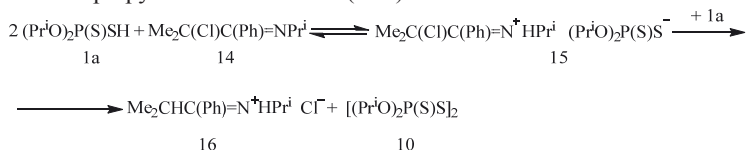
1, R<sup>1</sup>=i-PrO (а), EtO (б); 2, R<sup>1</sup>=Ph; 3, Hlg=Cl, R<sup>2</sup>=t-Bu (а), R<sup>2</sup>=i-Pr (б); 4, Hlg=Br, R<sup>2</sup>=t-Bu (а), R<sup>2</sup>=i-Pr (б);

5, Hlg=Cl; 6, Hlg=Br; 8, Hlg=Cl; 9, Hlg=Br; 10, R<sup>1</sup>=i-PrO (а), EtO (б), Ph (в)

При взаимодействии кислоты **1** с альдимидами **3** при соотношении 1:1 первичная соль **5** трансформируется в новую соль иминия **7** в результате нуклеофильного замещения атома хлора (S<sub>N</sub>) на дитиофосфорную группу. При соотношении 2:1 параллельно с нуклеофильным замещением обнаруживается новый маршрут реакции – восстановление катиона соли **5** по связи С-Cl (Red). В случае бромимидов **4** реализуется лишь маршрут восстановления [1-2]. В литературе отсутствовали сведения о взаимодействии кислот **1-2** с *N*-алкил- $\alpha$ -галогенкетимидами. Мы нашли, что в реакциях кислот **1-2** с *N*-изопропил- $\alpha$ -хлорокетимидами **11,14** маршрут взаимодействия в основном определяется природой заместителя у иминного атома углерода. Из кислот **1** и **2** и кетимида **11** сначала образуются промежуточные соли кетимида **12**. Они лабильны и при стоянии в растворах превращаются в продукт нуклеофильного замещения (S<sub>N</sub>) **13**.



При замене у иминного атома углерода донорного малообъемного метила (соед. **11**) на электроноакцепторный и более объемный фенил (соед. **14**) в реакции с кислотой **1** реализуется лишь маршрут восстановления (Red).



## Список литературы

1. Gazizov M.B., Khairullin R.A., Aksenov N.G., Sinyashin O.G. *Tetrahedron Lett*, **2015**, 56, 1175-1178.
2. Gazizov M.B., Khairullin R.A., Aksenov N.G., Musin R.Z. *Tetrahedron Lett*, **2015**, 56, 4993-4996.

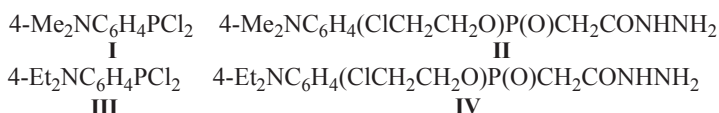
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, выполняемой в рамках базовой части госзадания в сфере научной деятельности по проекту № 4.5348.2017/8.9.

## СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ [4-(ДИЭТИЛАМИНО)ФЕНИЛ]ДИХЛОРФОСФИНА

**Хайруллина О.Д., Ибрагимов Ш.Н., Газизов М.Б.,  
Иванова С.Ю., Газизова К.С., Хайруллин Р.А., Кириллина Ю.С.**

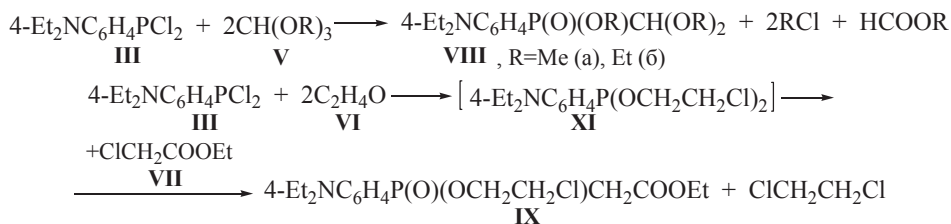
*ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия  
Россия, 420015, г. Казань, ул. К. Марса, 68  
mukattisg@mail.ru*

В литературе описан [4-(диметиламино)фенил]дихлорфосфин **I** [1], который был использован в синтезе гидразида [4-(диметиламино)фенил](2-хлорэтокси)фосфонилуксусной кислоты – препарата "КАПАХ" **II**, обладающего ноотропным действием [2]. Является актуальным синтез [4-(диэтиламино)фенил]дихлорфосфина **III**, из которого можно синтезировать новый аналог "КАПАХа" – [4-(диэтиламино)фенил](2-хлорэтокси)фосфонилэтангидразид **IV**.



Нами впервые синтезирован [4-(диэтиламино)фенил]дихлорфосфин с почти количественным выходом. Состав и строение дихлорфосфина **III** подтвердились элементным анализом, спектрами ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ .

Мы нашли, что он легко реагирует с триалкилортоформатами **V** и оксидом этилена **VI** в присутствии хлоруксусного эфира **VII** с образованием фосфорилированных формалей **VIII** и этилового эфира [4-(диэтиламино)фенил](2-хлорэтокси)фосфонилуксусной кислоты **IX**, соответственно. Последний является прекурсором гидразида **IV**.



При этом мы ориентировались на методику синтеза эфиров [4-(диметиламино)фенил](2-хлорэтокси)фосфонилуксусных кислот **4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)CH<sub>2</sub>COOR X**, описанную в патенте [2], внося в нее существенные изменения. Главными из них являются использование жидкого оксида этилена вместо газообразного и осуществление изомеризации промежуточного фосфонита **XI** при комнатной температуре.

### Список литературы

1. Пурдела Д., Вылчану Р. *Химия органических соединений фосфора*, М.: Химия, **1972**, 752 с.
2. Тарасова Р.И., Семина И.И., Павлов В.А., Москва В.В. Патент РФ, **1999**, № 214961.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 4.5348.2017/8.9 в рамках базовой части Государственного задания в сфере научной деятельности).

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЙ ВИДА ЭХ<sub>3</sub> НА ОСНОВЕ ИОННОЙ МОДЕЛИ

Халитов К.Ф., Новиков В.Ф., Халитов Ф.Г.

Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия  
420066, Россия, г. Казань ул. Красносельская, д.51  
khalitovfar@mail.ru

В работах [1-5] на базе экспериментальных данных были получены количественные соотношения между величинами разности ( $\Delta E$ ) первых потенциалов ионизации (ПИ) атомов Э и молекул ЭХ<sub>3</sub>, валентными углами ( $\alpha$ ), дипольными моментами ( $\mu$ ), длинами связей (R), для рядов соединений ЭХ<sub>3</sub> (Э=N, P, As, Sb; X=F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SiH<sub>3</sub>). В рядах молекул ЭНlg<sub>3</sub> для дипольных моментов ионов Э<sup>3+</sup> ( $\mu_{Э^3}$ ) от  $\Delta E$  при варьировании Э наблюдаются экспоненциальные, а при замещении X - линейные зависимости. Все уравнения характеризуют относительную величину пространственного смещения электронов валентной оболочки иона Э<sup>3+</sup> при варьировании как центральных атомов Э, так и заместителей X. Аналогичные зависимости наблюдаются между R и  $\Delta E$ .

Расчитаны изменения дипольных моментов ( $\Delta\mu$ ) в колебательно-возбужденных состояниях. Используя полученные значения  $\Delta\mu$  оценены величины интенсивностей симметричных колебаний ИК-полос всех соединений рядов ЭНlg<sub>3</sub>.

В качестве меры отклонения четырех электронных пар валентной оболочки от шаровой симметрии (J) использовано отношение ПИ иона Э<sup>3+</sup> при равновесной структуре к ПИ молекулы  $E_H^3$ . Величины J и  $\mu_{Э^3}$  для молекул ЭХ<sub>3</sub>, описывающие степень отклонения от шаровой симметрии электронов валентной оболочки иона Э<sup>3+</sup>, характеризуют способность экранировать положительно заряженное ядро. Общей экспоненциальной зависимостью между константами квадрупольного взаимодействия  $e^2Qq$  и J описывается весь ряд рассматриваемых ЭХ<sub>3</sub> (Э = N, As, Sb, Bi; X = F, Cl, Br, J, Ph, H, Me). Различия наблюдаемых зависимостей  $e^2Qq$  от дипольных моментов  $\mu_{Э^3}$  для молекул в газовой (МВС) и твердой фазах (ЯКР) объясняются дополнительным влиянием поля кристаллической решетки. Исследованы зависимости значений ЯКР частот  $\nu$  от дипольных моментов ионов Э<sup>3+</sup>.

Величины  $\Delta E$  для рядов соединений ЭХ<sub>3</sub> могут служить критерием относительных донорных и акцепторных свойств. Для соединений ЭAlk<sub>3</sub> при образовании водородных и донорно-акцепторных связей с соединениями элементов III группы величины  $\Delta E$  имеют положительные значения и увеличиваются в ряду Sb < As < P < N. Для производных ЭНlg<sub>3</sub> величины  $\Delta E$  находятся при отрицательных значениях и соответственно проявляются электроноакцепторные свойства относительно электронодонорных групп.

## Список литературы

1. Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф. *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*, **2014**, 95, 184- 203.
2. Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф. *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*, **2014**, 99, 137 - 148.
3. Khalitov K.F., Novikov V.F., Khalitov F.G. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2016**, 86 (10), 2288–2294.
4. Халитов К.Ф. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетик.*, **2016**, 9 – 10, 138 - 144.
5. Халитов К.Ф., Новиков В.Ф. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетик*, **2018**, 20 (1 – 2), 122 - 127.

## RESEARCH OF COMPLEXATION OF VANADIUM (V) WITH RUTIN IN WATER – ETHANOL SOLUTIONS

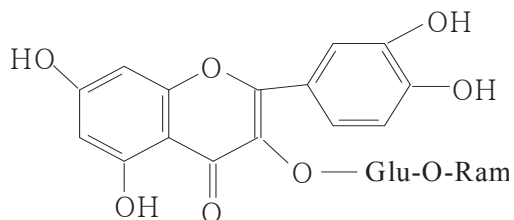
**Khalitova A.I., Kenzhetaeva S.O., Sarsenbekova A.Zh., Abulyaissova L.K.**

*E.A. Buketov Karaganda State University, Universitetskaya str. 28, Karaganda, 100028, Republic of Kazakhstan  
khalfiya2212@inbox.ru*

As it is known, vanadium is widely used in various branches of modern technology and industry [1]. The main consumer of vanadium is ferrous metallurgy, where it is used as an alloying element in the melting of special steel grades. To create the various grades of low alloy carbon steels the vanadium is combined with chromium, nickel, manganese, boron, tungsten and other elements. Metallic vanadium and its alloys are of interest for the development of industries such as rocket building, nuclear industry. Vanadates are used in the manufacture of phosphors, in the ceramics and as catalysts.

Therefore, the determination of vanadium in alloys of different composition is an important task of analytical chemistry. In this regard, there is necessity to develop sufficiently sensitive, selective and simple methods for determining of this element. For this problem solution, the spectroscopic and, in particular, spectrophotometric methods are expediently used.

Application of organic reagents as ligands is perspective because the potential useful complex should have enough acidic and basic groups located for formation of steady five- and six-membered chelate cycles with metal ions. In this connection, complexes of vanadium with phenolic compounds are of great interest. A numerous group of natural polyphenols are flavonoids, which are good complexing agents. A typical and easily accessible flavonoid is rutin [2]:



Many complexes of rutin with other metals have been described in literature. However information of vanadium (V) complexes with rutin is absent. Thus, the objective of this study is investigation of V (V) and rutin complexation in water – ethanol solutions.

Thus, as the result of complexation reaction between vanadium (V) and rutin a new compound was synthesized. Vanadium (V) reacted with rutin in water-ethanol solution to form a yellow colored compound, which is characterized by two absorption bands at 260 nm and 360 nm. The optimization of reaction conditions in water-ethanol medium was carried out. It was shown that the complex formation depended on time, rutin concentration and ethanol content in the system. It was also established that ethanol molecules could be included in the structure of the complex. The data obtained were used as a basis for the development of technique for determination of vanadium.

### ***References***

1. Muzgin V.N., Khamzina L.B., Zolotavin V.L., Bezrukov I.Y. *Analytical chemistry of vanadium*, M.: Nauka, **1981**, 215 p.
2. Kostuk V.A., Potapovich A.I. *Bioradicals and bioantioxidants*, Mn.: BSU, **2004**, 174 p.

## ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ 2-МЕТИЛ-1,4-НАФТОХИНОНА С РН-ФОСФОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

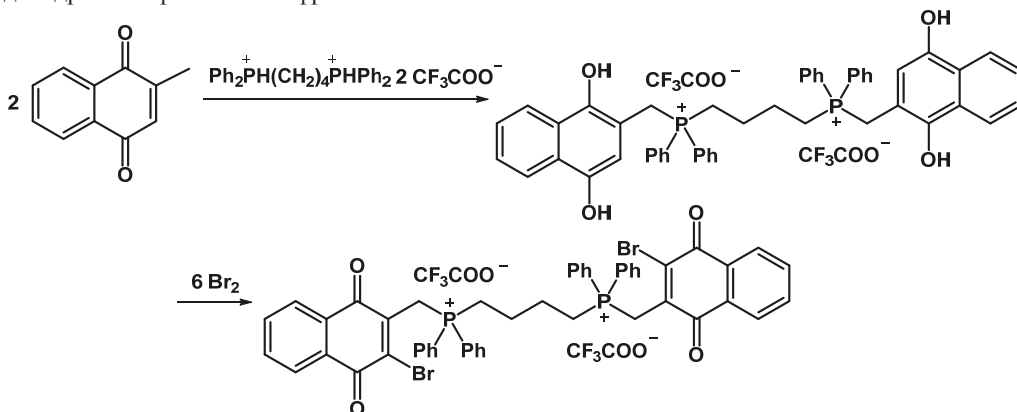
**Хасиятуллина Н.Р.<sup>1</sup>, Гумерова С.К.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>, Сапунова А.С.<sup>1</sup>, Миронов В.Ф.**

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

420088, Россия, г. Казань, ул. акад. Арбузова, 8  
nadya.ksu@mail.ru

Соли фосфония способны обеспечивать эффективную целевую доставку лекарственных или контрастных веществ для визуализации опухолевых клеток, благодаря способности легко проникать через мембраны клеток и митохондрий. Ранее нами был предложен метод получения солей фосфония, основанный на реакциях присоединения легко доступных Р–Н-фосфониевых солей к эпоксидам, 1,4-нафтохинону и его производным [1].

В данной работе нами показано, что синтетический результат реакции фосфорилирования сильно зависит от структуры исходного хинона. В отличие от 1,4-нафтохинона, взаимодействие которого с РН-фосфониевыми солями приводит к введению атома фосфора в нафталиновый фрагмент [2], в случае 2-метил-1,4-нафтохинона происходит фосфорилирование метильной группы. Использование в реакции с менадионом РН-фосфониевой соли, полученной на основе 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана, позволило получить в результате реакции дифосфониевую соль, содержащую два дигидроксинафталиновых фрагмента.



Дифосфониевая соль, полученная на основе менадиона, была подвергнута окислению избытком брома в мягких условиях. В результате окисления происходит образование *пара*-хинонных структур с сохранением дифосфониевого фрагмента. Помимо процесса окисления, наблюдается введение атома брома в третье положение нафталинового фрагмента.

### Список литературы

1. Миронов В.Ф., Карасева А.Н., Низамов И.С., Кедров И.С., Коновалов А.И. *Журн. орг. химии*, **2004**, *40*, 946.
2. Khasiyatullina N.R., Vazykhova A.M., Mironov V.F., Krivolapov D.B., Voronina J.K., Voloshina A.D., Kulik N.V., Strobykina A.S. *Mendeleev Commun.*, **2017**, *27*, 134-136.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00224 мол\_а.



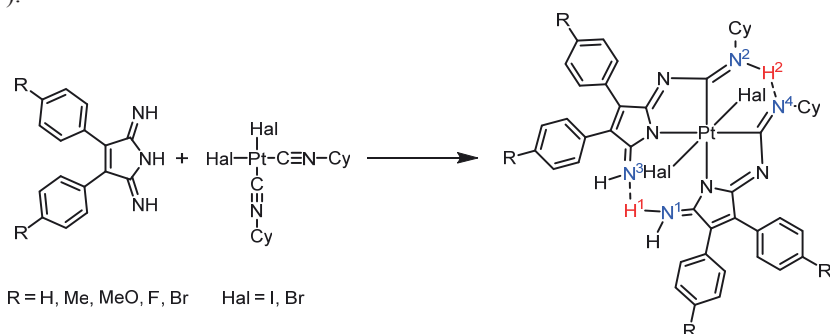
# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ C,N-ХЕЛАТНЫХ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV)

**Черепанова Н.Д., Чулкова Т.Г., Боярский В.П., Селиванов С.И.**

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д. 26.  
t.chulkova@spbu.ru

Диаминокарбеновые комплексы платины находят применение в качестве катализаторов реакций гидросилилирования и гидроаминирования непредельных соединений [1], а также могут проявлять высокую противораковую активность [2], поэтому синтез новых диаминокарбеновых комплексов платины является актуальной задачей.

Нами проведены реакции  $[PtHal_2(CNCy)_2]$  (Hal = Br, I) с 3,4-диарил-1Н-пиррол-2,5-дииминами на воздухе, в результате были получены новые C,N-хелатные комплексы платины(IV).



Продукты реакции были выделены и охарактеризованы с помощью методов масс-спектрометрии, ЯМР и ИК-спектроскопии, строение некоторых комплексов подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

Установлено, что 3,4-диарил-1Н-пиррол-2,5-диимины с донорными заместителями в фенильных кольцах (4-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O) проявляют более высокую реакционную способность в реакции с бисизоцианидными комплексами платины(II), чем 3,4-дифенил-1Н-пиррол-2,5-диимин, а 3,4-диарил-1Н-пиррол-2,5-диимины с акцепторными заместителями в фенильных кольцах (4-F, 4-Br) менее реакционноспособны, чем 3,4-дифенил-1Н-пиррол-2,5-диимин.

С помощью методов двумерной спектроскопии ЯМР было обнаружено, что протоны Н<sup>1</sup> и Н<sup>2</sup> в растворе находятся в динамическом равновесии и пребывают у пространственно близких атомов азота N<sup>1</sup>, N<sup>3</sup> и N<sup>2</sup>, N<sup>4</sup> равное количество времени. Таким образом, установлены таутомерные формы, в которых находятся полученные бисдиаминокарбеновые комплексы платины(IV) в растворе хлороформа.

## Список литературы

1. Cao P., et al. *Organometallics*, **2012**, 31, 921–929.
2. Chardon E., et al. *Organometallics*, **2012**, 31, 7618–7621.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00119). Физико-химические исследования были проведены в Образовательном ресурсном центре Института химии СПбГУ и в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

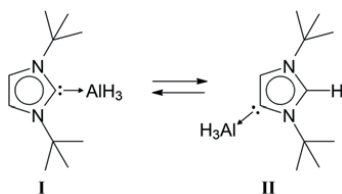
# ISOMERIZATION OF THE *t*Bu·AlH<sub>3</sub> COMPLEX

**Chernysheva A.M.<sup>1</sup>, Weinhart M.<sup>2</sup>, Timoshkin A.Y.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia  
198504, Russia, Petergof, St. Petersburg, Universitetskii pr., 26*

<sup>2</sup>*Institute of Inorganic Chemistry, University of Regensburg, Regensburg, Germany  
93040, Germany, Regensburg  
st040602@student.spbu.ru*

Over past two decades, N-heterocyclic carbenes (NHCs) have received exceptional attention due to their strong  $\sigma$ -donating properties that make them very efficient in the stabilization of various metal centers [1]. The derived NHC compounds are useful for multitude of applications, especially in homogeneous catalysis [2]. Since Crabtree and co-workers in 2001 showed that imidazol-2-ylidene-type NHCs may bind to a metal center through the C4 carbon, forming “abnormal” NHC species [3], several examples of NHC-main groups element adducts, where the coordination is achieved in an “abnormal” way, have been revealed. Isomerization of NHC usually occurs in the case of NHC adducts with bulky organoaluminum/gallium Lewis acids [4-6].



Here we report the structural and spectroscopic properties of NHC complex with not bulky Lewis acid AlH<sub>3</sub> in the 4-position of the imidazole ring. The reaction between LiAlH<sub>4</sub> and *t*Bu (*t*Bu – 1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidene) with subsequent filtering from LiH was carried out in order to form the adduct **I**. However, single crystals of “abnormal” adduct **II** were grown from THF/hexane solution. The molecular structure of this complex was determined by single crystal X-ray diffraction. Nevertheless, the NMR spectra in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, d<sub>8</sub>-THF and CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> show that isomer **I** prevails. NMR chemical shifts were confirmed by DFT computations (B3LYP/def2-TZVP level of theory). The computations also predict that the equilibrium constant of isomerization process **I** ⇌ **II** in the gas phase  $K_{298}$  equals 0.2, that points on the equilibrium between isomeric forms with slight respect to normal adduct **I**. According to computations in different solvents, the isomer **II** is lower in energy. With the increase of the polarity of the solvent the isomerization process becomes more thermodynamically favored.

## References

1. Nesterov V., Reiter D., Bag P., Frisch P., Holzner R., Porzelt A., Inoue S. *Chem. Rev.*, **2018**, Article ASAP, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00079>
2. Peris E., Crabtree R. H. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2239-2246.
3. Gründemann S., Kovacevic A., Albrecht M., Faller Robert J. W., Crabtree H. *Chem. Comm.*, **2001**, *4*, 2274-2275.
4. Schnee G., NietoFaza O., Specklin D., Jacques B., Karmazin L., Welter R., Dagorne S. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 17959-17972.
5. Schmitt A. L., Schnee G., Welter R., Dagorne S. *Chem. Comm.*, **2010**, *46*, 2480-2482.
6. Uzelac M., Hern A., Armstrong D.R., Kennedy A.R. *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 5719-5728.

Financial support from SPSU-DFG grant 12.65.44.2017, SPSU grants 12.42.719.2017 and 28213092 is gratefully acknowledged.

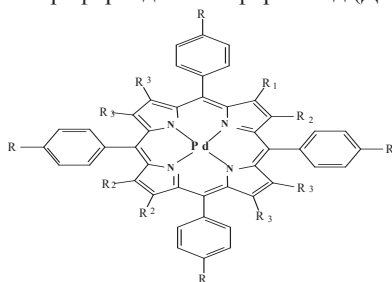
## БРОМИРОВАНИЕ $\beta$ -ПОЛОЖЕНИЙ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОВ Pd(II)

**Чицова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.**

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.  
nvc@isc-ras.ru*

Известно, что порфирины проявляют свои полезные свойства в составе комплексов с металлами. Особый интерес представляют комплексы порфиринов с палладием, которые находят применение в качестве сенсоров, оптических материалов и молекулярных переключателей.

С целью синтеза замещенных по пиррольным и фенильным кольцам палладийпорфиринов в настоящей работе исследованы реакции бромирования 5,10,15,20-тетрафенилпорфирината Pd(II) (**1**), 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)порфирината Pd(II) (**2**) и 5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирината Pd(II) (**3**) с помощью N-бромсукцинимид (NBS) в хлороформе и смеси хлороформ-диметилформамид (ДМФА).



R=H, OCH<sub>3</sub>, Cl, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H (**1-3**); R=H, OCH<sub>3</sub>, Cl, R<sub>1</sub>=Br, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H (**4, 7, 9**); R=H, OCH<sub>3</sub>, Cl,

R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Br, R<sub>3</sub>=H (**5, 8, 10**); R=H, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=Br (**6**).

Показано, что бромирование комплекса **1** с помощью NBS в смеси хлороформ-ДМФА (10:1) в зависимости от соотношения реагентов и времени реакции при комнатной температуре приводит к образованию 2-бром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирината Pd(II) **4** и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирината Pd(II) **6**. При мольном соотношении **1** к NBS равном 1:20 в кипящем хлороформе в течение 2 ч получен 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат Pd(II) **5**.

При введении в пара-положения фенильных колец соединения **1** электронодонорных метокси-групп время реакции сокращается (~ в 5-6 раз). В аналогичных условиях с **1** при мольном соотношении **2** к NBS равном 1:1.2 2-бром-5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)порфинат Pd(II) **7** образуется в течение 30 мин. При увеличении избытка N-бромсукцинимид до 5-кратного в течение 1 ч получен 2,3,12,13-тетра-(4-метоксифенил)порфиринат Pd(II) **8**. Исчерпывающее бромирование **2** N-бромсукцинимидом (мольное соотношение 1:12) приводит к образованию неустойчивого соединения (в процессе выделения из реакционной смеси образуется смесь бромзамещенных порфиринатов палладия).

Напротив, при введении атомов хлора в пара-положения фенильных колец макроцикла, бромирование пиррольных колец с помощью NBS протекает в более жестких условиях по сравнению с исходным соединением **1**. В зависимости от соотношения реагентов и времени реакции в кипящей смеси хлороформ-ДМФА синтезированы моно- и тетрабромзамещенные тетрафенилпорфиринаты Pd(II) (**9-10**).

Синтезированные соединения **1-10** охарактеризованы методами электронной абсорбционной, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №18-43-370001 p\_a.

# СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИЛСОДЕРЖАЩИХ ФОСФОЛАНОВ

Шамсиева А.В., Николаева Ю.А., Тригулова К.Р., Мусина Э.И., Карасик А.А.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8.

*nikolaeva@iopc.ru*

Пиридилсодержащие фосфоланы являются перспективным классом гибридных лигандов, в которых наличие двух близкорасположенных координационных центров позволяет конструировать металлокомплексы с разнообразной архитектурой [1]. При этом, данный класс соединений легко подвергается функционализации по двум направлениям: по атому фосфора фосфоланового фрагмента [2] и по атому азота в пиридильном фрагменте. Недавно протонированием пиридилсодержащих фосфоланов был получен ряд соответствующих пиридиний гидрохлоридов (Схема 1).

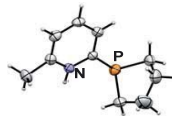
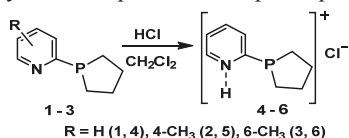


Рис. 1. Молекулярная структура катиона соединения 4

Схема 1. Окисление и протонирование фосфоланопиридинов.

Полученные соединения представляют собой белые кристаллические соединения. Отсутствие константы спин-спинового взаимодействия  $J_{P-N}$  в ЯМР-спектрах свидетельствует о сохранении трехкоординированного состояния атома фосфора и отсутствии его протонирования. Структура гидрохлорида 4 была установлена методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 1). Наличие и положение протона в данной молекуле было выявлено из разностных рядов Фурье и уточнено изотропно. Хлорид-анион в соединении 4 находится в коротком контакте с протоном пиридильного фрагмента, расстояние N-H...Cl составляет 2.114 Å.

Координационные свойства полученных соединений были изучены на примере иодида меди (I) (Схема 2).

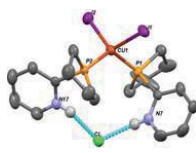
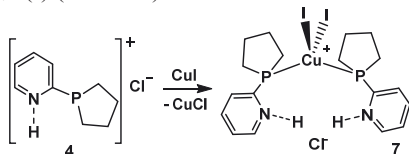


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса 7

Схема 2. Синтез моноядерного нейтрального комплекса 7.

Моноядерный комплекс 7 представляет собой ярко-оранжевый мелкокристаллический порошок, структура которого была установлена методом РСА (Рис. 2). В данном случае происходит замена хлорид-аниона одного из исходных лигандов на иодид-анион, который, координируя металлоцентр, формирует тетраэдрическое окружение иона меди. Оставшийся хлорид-анион в монокристалле располагается между протонированными пиридильными фрагментами и образует с обоими протонами короткие контакты Cl...H (2.15 и 2.20 Å). Полученный комплекс обладает ярко-выраженной люминесценцией в твердой фазе при комнатной температуре с максимумами испускания при 595 нм и 505 нм.

## Список литературы

1. Musina E.I., Shamsieva A.V., et al. *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 2250-2260.
2. Musina E.I., et al. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2015**, 190, 827-830.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ мол\_а № 18-33-00190.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИОРГАНИЛДИТИОФOSФОРНЫХ КИСЛОТ К ВИНИСИЛОКСАНАМ

**Шапкин Н. П., Славин Д. А., Хальченко И. Г.**

*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия  
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, 8.  
npshapkin@gmail.com*

Всё более важную роль приобретает создание новых наноматериалов на основе полиорганосилоксанов, которые используются для повышения износостойкости поверхностей трения, модификации поверхности носителей для получения сорбентов и катализаторов [1, 2]. Также известно, что фосфорсодержащие присадки в машинное масло, на основе солей тяжелых металлов, в частности дитиофосфорных кислот, значительно улучшают триботехнические свойства последних [3]. Следует ожидать, что использование для этих целей полиорганосилоксанов, содержащих фосфор, представляет значительный интерес и перспективу для улучшения триботехнических характеристик масел. При этом необходимо учесть, что наибольшую устойчивость к внешним воздействиям проявляют полимеры, в которых связь атома кремния с фосфором осуществляется через углеводородные мостики, содержащие не менее двух атомов углерода [4].

В данной работе было исследовано взаимодействие дибутилдитиофосфорных кислот с поливинилсилоксаном и октавинилсилесквиоксаном при УФ облучении. Исследование взаимодействия диэтил-, дибутилдитиофосфорных кислот с поливинилсилоксаном (ПВС) и октавинилсилесквиоксаном в растворе толуола под ультрафиолетовым воздействием при температуре 50 °С проводили в течение 18, 30 часов. Взаимодействие диорганилдитиофосфорных кислот с октавинилсилесквиоксаном протекает с последовательным присоединением к винильным группам. При проведении реакции в течение 30 часов получен продукт с высокой степенью присоединения. Состав и структура полученных фосфорзамещенных продуктов подтверждено элементным анализом, данными ИК спектроскопии, дифрактометрии и гель-хроматографии. Проведен расчет площади сечения молекулы октавинилсилесквиоксана и его фосфорзамещенного продукта. Рассчитанные площади сечения исходного и полученного продукта совпадают с данными дифрактометрии.

Исследование взаимодействия диорганилдитиофосфорных кислот с ПВС проводили в аналогичных условиях предыдущих синтезов, во всех случаях получены нерастворимые и растворимые продукты. Очистку конечных полимерных продуктов проводили методом осаждения гексаном из раствора в толуоле.

Сравнение данных гель-хроматографии исходного ПВС и конечных продуктов показало смещение пика в сторону больших молекулярных масс и образование низкомолекулярных продуктов. Состав полученных фосфорсодержащих полисилоксанов (ФПС) подтвержден элементным анализом, данными ИК спектроскопии и дифрактометрии. По данным дифрактометрии была рассчитана площадь сечения для фосфорсодержащих полимеров. Степень присоединения не превышала 50%.

## ***Список литературы***

1. Шапкин Н.П., Хальченко И.Г., Свистунова И.В., Токарь Э.А. *Булл. сообщ.*, **2015**, 41, 74-82.
2. Шапкин Н.П., Леонтьев Л.Б., Макаров В.Н., Хальченко И.Г., Короченцев В.В., Шкуратов А.Л. *Прикл. Химия*, **2014**, 87, 151-158.
3. Hunt M.W., Kennedy S. *Pat. US*, **1988**, N 4767551.
4. Жданов А.А., Курашова Н.А., Кутейникова Л.И. *Высокомолек. соед.*, **1984**, 26, 2588-2592.

## МЕТАЛЛ-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ 1,2-ДИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЛКЕНОВ

**Шарипов М.Ю.<sup>1,2</sup>, Василькова О.В.<sup>1</sup>, Карпов И.Д.<sup>1</sup>, Бурдейный М.Л.<sup>1</sup>, Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>**

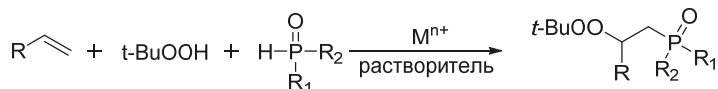
<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9*

<sup>2</sup> *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47  
sharipov@muctr.ru*

В последние десятилетия к органическим пероксидам возросло внимание специалистов по медицинской химии и фармакологии вследствие обнаружения у этих соединений, в особенности у озонидов и тетраоксанов выраженной антималярийной,[1,2] антигельминтной [3] и противоопухолевой активностей.[4] Ввиду своей доступности и высокой эффективности органические пероксиды широко используются в качестве инициаторов радикальной полимеризации в промышленном синтезе полимеров.

Прямая 1,2-дифункционализация алкенов постоянно привлекает к себе большое внимание как эффективная стратегия для получения функционализированных органических соединений. В ряду таких реакций металл-катализируемое окисление алкенов наиболее часто используется в органическом синтезе. Ранее нами было обнаружено, что стиролы с высокой степенью конверсии селективно биспероксируются под действием ТВНР и ацетата марганца (III) с образованием вицинальных биспероксидов.[5]

В настоящей работе найдены условия синтеза, при которых протекает селективное фосфорилирование-пероксидирование олефинов с образованием β-фосфорил пероксидов в присутствии комплексов переходных металлов (Схема 1).



**Схема 1.**

### **Список литературы**

1. Yadav N., Sharma C., Awasthi S.K. *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 5469–5498.
2. Терентьев А.О., Борисов Д.А., Яременко И.А. *ХТС*, **2012**, 60-63.
3. Ingram K., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Hofer L., Terent'ev A.O., Keiser J. *J. Med. Chem.*, **2012**, *55*, 8700–8711.
4. Kumar N., Sharma M., Rawat D.S. *Curr. Med. Chem.*, **2011**, *18*, 3889–3928.
5. Terent'ev A.O., Sharipov M.Yu., Krylov I.B., Gaidarenko D.V., Nikishin G.I. *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 1439 – 1445.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 039-2018.

## R-ПУЛЕГОН В РЕАКЦИИ С P-H ФОСФОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Шемахина М.Э.<sup>1,2</sup>, Немтарев А.В.<sup>1,2</sup>, Хасиятуллина Н.Р.<sup>1</sup>, Миронов В.Ф.<sup>1,2</sup>

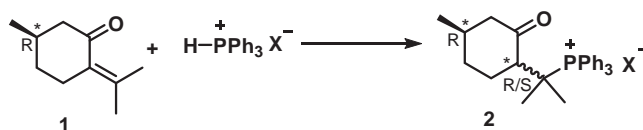
<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18  
masha-shem@mail.ru

Циклические монотерпеноиды, принадлежащие к производным *para*-ментана, пинана, карана, камфана и изокамфана, широко распространены в природе и являются удобными хиральными платформами для направленной химической модификации. Фосфорилированные производные хиральных циклических терпеноидов используются в качестве лигандов в металлокомплексном катализе [1,2], как промежуточные продукты в органическом синтезе [3], для синтеза физиологически активных веществ [4,5].

В докладе обсуждаются данные по реакционной способности природного пулегона в отношении P-H фосфониевых солей.

Пулегон **1** достаточно легко в мягких условиях взаимодействует с P-H-фосфониевыми солями (галогенидами, трифлатом и трифторацетатом трифенилфосфония) в среде хлористого метилена, давая четвертичные  $\gamma$ -кетоалкилфосфониевые соли **2** с выходами 82-97%.



X = Cl (a), Br (b), CF<sub>3</sub>COO (c), CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (d)

В спектрах ЯМР <sup>31</sup>P соединениям (2) соответствуют сигналы в области  $\delta$ р 41-42 м.д. Реакция протекает с преимущественным образованием одного из диастереомеров. Наибольшая стереоселективность наблюдается при проведении реакции пулегона с трифторацетатом трифенилфосфония при комнатной температуре, соотношение диастереомеров составляет 7 : 1 (соотношение диастереомеров приведено в соответствии с положением их сигналов в спектре ЯМР <sup>31</sup>P).

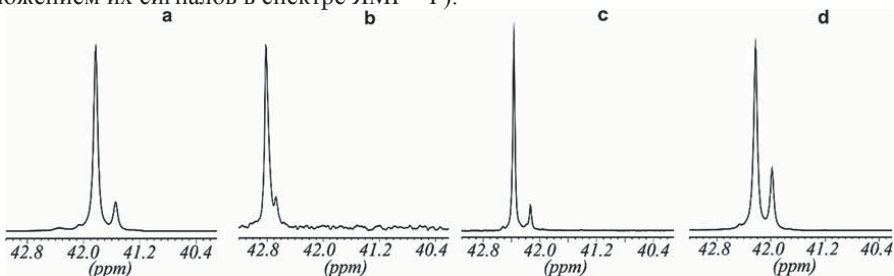


Рис. 1. Спектры ЯМР <sup>31</sup>P (162 МГц, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) фосфониевых солей **2a-d**.

### Список литературы

1. Wiese B. et. al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 15, 3246-3262.
2. Reznikov A.N. et. al. *Rus. J. Gen. Chem.*, **2008**, 78, 197-200.
3. Harwood L.A. et. al. *Synthesis*, **1980**, 6, 456-457.
4. Brocksom T. et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 15313-15325.
5. Yang P. et. al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 6964-6968.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00224 мол\_а.



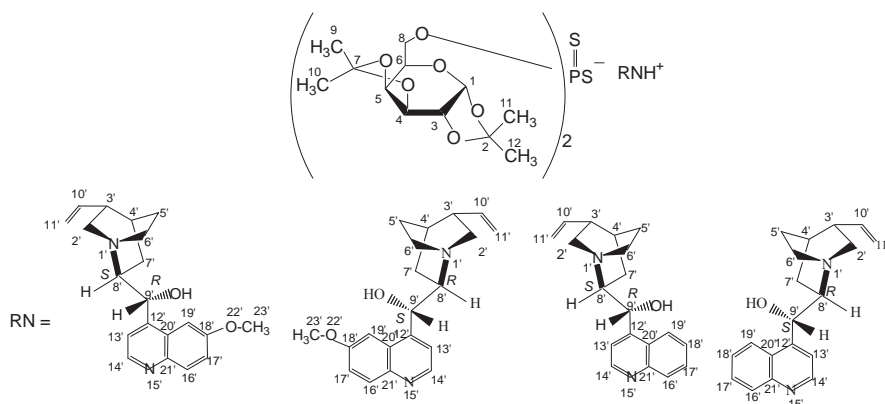
# ЦИНХОНИНОВЫЕ СОЛИ ДИТИОКИСЛОТ ФОСФОРА НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТОНИДА $\alpha$ -D-ГАЛАКТОПИРАНОЗЫ

**Шуматбаев Г.Г.<sup>1</sup>, Салихов Р.З.<sup>1</sup>, Низамов И.Д.<sup>1</sup>, Батыева Э.С.<sup>2</sup>,  
Низамов И.С.<sup>1</sup>, Черкасов Р.А.<sup>1</sup>**

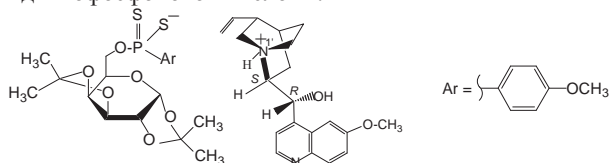
<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

<sup>2</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
g-shumatbaev@mail.ru

Использование ацетонидных защитных групп природных моносахаридов, содержащих несколько гидроксильных групп, является эффективным подходом к синтезу новых фосфорорганических соединений с потенциальной биологической активностью. Установлено, что 1,2:4,4-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-галактопираноза реагирует с тетрафосфордекасульфидом с участием свободной гидроксильной группы и образованием оптически активной О,О-ди[(2,2,7,7-тетрамилтетрагидро-3 $\alpha$ H-бис[1,3]диоксола[4,5-b:4',5'-d]пиран-6-метил)]дитиофосфорной кислоты, которая при обработке 8S,9R-хинином, 8R,9S-хинидином, 8S,9R-цинхонидином, 8R,9S-цинхонином и 8R,9S-гидрохинидином дает хинуклидиниевые соли дитиофосфорной кислоты.



Реагент Лоуссона в реакции с 1,2:3,4-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-галактопиранозой дает О-[(2,2,7,7-тетрамилтетрагидро-3 $\alpha$ H-бис[1,3]диоксола[4,5-b:4',5'-d]пиран-6-метил)-4'-метоксифенил]дитиофосфовую кислоту, которая при взаимодействии с 8S,9R-хинином образует хинидиниевую соль дитиофосфоновой кислоты.



Скрининг на антимикробную активность полученной дитиофосфорной кислоты и ее хинуклидиниевых солей методом лунок показал, что эти соединения проявляют антибактериальную активность против *Bacillus cereus* и антимикотическую активность в отношении *Candida albicans*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-00983 mol\_a, 18-415-160012-р.

# КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА N,N,N',N'-ТЕТРАКИС(О-ЭТИЛ-ГИДРОКСИФОСФОРИЛМЕТИЛ)-1,2-ДИАМИНОЭТАНА И -1,4-ДИАМИНОБУТАНА

**Шурыгин И.Д., Гарифзянов А.Р., Черкасов Р.А.**

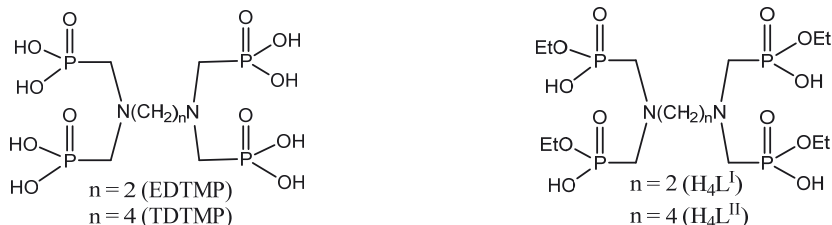
Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, 1/29

*idshurygin@gmail.com*

Этилендиаминотетрауксусная кислота (ЭДТА), как и ее фосфорорганический аналог этилендиаминтетрафосфоновая кислота (EDTMP), являются одними из наиболее распространённых хелатирующих агентов и используются как ингибиторы солеотложения и антикоррозионные агенты [1]. Комплекс EDTMP с  $^{153}\text{Sm}$  (Quadramet) применяется для диагностики раковых заболеваний [2]. Бутилендиаминтетрафосфоновая кислота (TDTMP) находит применение в синтезе полимерных материалов, в том числе включающих ионы переходных металлов [3-5].

Широкое применение фосфорорганических комплексонов требует точных данных о кислотно-основных и комплексообразующих свойствах для моделирования и предсказания их технологических и фармакокинетических характеристик. Методом pH-метрического титрования нами были изучены кислотно-основные и комплексообразующие свойства новых полифункциональных фосфорорганических кислот – N,N,N',N'-тетраakis(О-этил-гидроксифосфорилметил)-1,2-диаминоэтана ( $\text{H}_4\text{L}^{\text{I}}$ ) и -1,4-диаминобутана ( $\text{H}_4\text{L}^{\text{II}}$ ).



Константы устойчивости комплексов с d- и f-элементами закономерно уменьшаются при переходе от  $\text{H}_4\text{L}^{\text{I}}$  к  $\text{H}_4\text{L}^{\text{II}}$ , что связано с увеличением размера хелатного цикла, включающего ион металла и два атома азота.

**Таблица 1.** Значения констант устойчивости ( $\lg\beta$ ) для комплексов состава  $\text{ML}^{2-}$  и  $\text{LnL}^-$  при  $I = 0.2 \text{ M}$  ( $\text{KNO}_3$ )

|                                  | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{La}^{3+}$ | $\text{Nd}^{3+}$ | $\text{Sm}^{3+}$ | $\text{Gd}^{3+}$ | $\text{Tb}^{3+}$ | $\text{Er}^{3+}$ |
|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $\text{H}_4\text{L}^{\text{I}}$  | 6.29             | 8.16             | 9.20             | 11.11            | 8.75             | 8.99             | 9.66             | 10.07            | 10.38            | 11.29            | 11.34            |
| $\text{H}_4\text{L}^{\text{II}}$ | 3.49             | 4.29             | 4.42             | 6.85             | 4.61             | 4.88             | 5.42             | 5.71             | 5.94             | 5.86             | 6.31             |

## Список литературы

1. Svava J., Weferling N., Hofmann T. *Phosphorus Compounds, Organic*, **2006**, 1-46.
2. Anderson P. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*, **2006**, 7, 1475-1486.
3. Vivani R., Costantino F., Costantino U., Nocchetti M. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2388-2390.
4. Georgantas V., Menelaou M., Psycharis V., Raptopoulou C.P., Terzis A., Tangoulis V., Mateescu C., Salifoglou A. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 4963-4976.
5. Ying S.-M., Zeng X.-R., Fang X.-N., Li X.-F., Liu D.-S. *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 359, 1589-1593.

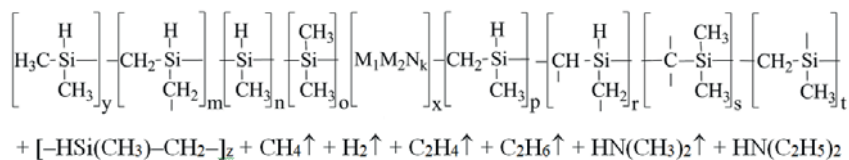
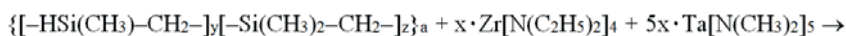
# ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ ЦИРКОНИЙТАНТАЛКАРБОСИЛАНЫ – ПРЕКУРСОРЫ SiC ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБИДАМИ ЦИРКОНИЯ И ТАНТАЛА

**Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В., Блохина М.Х., Королев А.П.**

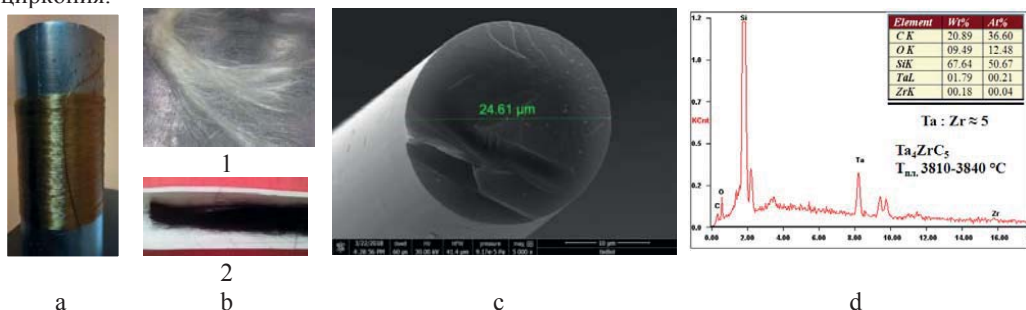
ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия  
105118, Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов, д. 38  
galina7479@mail.ru

Волокнообразующие цирконийтанталполикарбосиланы ( $M_1M_2$ ПКС:  $M_1 = Zr$ ;  $M_2 = Ta$ ) получают соконденсацией поликарбосилана-сырца (ПКС-сырец - основной продукт термической перегруппировки полидиметилсилана – первой стадии процесса получения ПКС) с алкиламидными соединениями циркония и тантала:  $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$  и  $Ta[N(CH_3)_2]_5$  [1].

Общая схема синтеза  $M_1M_2$ ПКС:



Волокнообразующие  $M_1M_2$ ПКС используют для изготовления (методом расплавленного формования) полимерных волокон (Рис. 1), после отверждения и карбидизации которых получают керамические волокна SiC, модифицированные смешанными карбидами тантала и циркония.



**Рис. 1.** Полимерные волокна (а), волокна после окислительного отверждения (1b), керамические SiC(Ta<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>C<sub>z</sub>) (2b), микрофотография СЭМ (с) и рентгеновский элементный микроанализ SiC(Ta<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>C<sub>z</sub>)(d).

Известно, что карбид циркония с монокарбидом тантала образует ряд твердых растворов, причем температуры плавления смешанных карбидов выше, чем для индивидуальных соединений [2]. Например, температура плавления Ta<sub>4</sub>ZrC<sub>5</sub> составляет 3810-3840 °С, следовательно, использование смешанных карбидов ZrC–TaC в качестве модификаторов волокон SiC должно существенно повысить их термостойкость.

## Список литературы

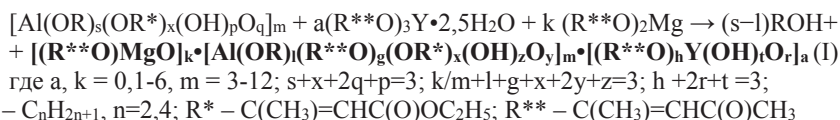
1. Заявка на патент РФ №2017135964 от 10.10.2017.
2. Markstrom A., Andersson D., Frick K. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **2008**, 32, 615-623.

**ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ  
ОРГАНОМАГНИЙОКСАНИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ –  
ПРЕДШЕСТВЕННИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЛОКОН  $Al_2O_3$**

**Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Апухтина Т.Л., Жигалов Д.В.**

*ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений», Москва, Россия  
105118, Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов, д. 38  
galina7479@mail.ru*

Сококонденсацией хелатированных алкоксиалюмоксанов, гидрата ацетилацетоната иттрия и ацетилацетоната магния в органическом растворителе синтезированы волокнообразующие, керамообразующие органомагнийоксанииттрийоксаналюмоксаны (I) по схеме:



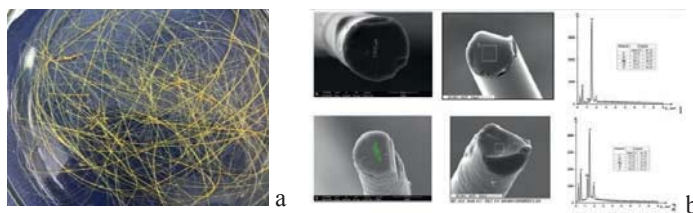
Установлено, что волокнообразующие свойства олигомеров (I) зависят от мольного соотношения Al:Mg и Al:Y (табл.).

**Таблица 1.** Характеристические температуры волокнообразующих органомагнийоксанииттрийоксаналюмоксанов

| № | Al: Mg моль | Al: Y моль | *T <sub>1</sub> , °C   | **T <sub>2</sub> , °C | ***Область волокнообразования, °C | ****T <sub>3</sub> , °C         |
|---|-------------|------------|--|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 200         | 200        | 85-88  | 142                   | 148-158                           | 160-162                         |
| 2 | 7           | 200        | 143-150  | 160                   | 174 - 188                         | Неплавкий выше 190 затвердевает |
| 3 | 3           | 50         | 26-29  | 56                    | 58 - 92                           | 95-97                           |
| 4 | 200         | 18         | При комнатной температуре вытягиваются длинные, тонкие волокна |                       |                                   |                                 |
| 5 | 15,7        | 6,5        | 38   | 50                    | 54-96                             | 100-117                         |
| 6 | 2           | 6          | 73   | 96                    | 100-180                           | Неплавкий выше 190 затвердевает |

\*T<sub>1</sub> – темп. размягчения. \*\*T<sub>2</sub> – темп. начала волокнообразования. \*\*\*\*T<sub>3</sub> – темп. плавления или затвердевания

Фотография и электронные микрофотографии рентгеновский элементный микроанализ сформованных вручную полимерных волокон (табл. № 1 и № 6) представлены на рисунке (а и b).



**Рис. 1.** Фотография (а), электронные микрофотографии и рентгеновский элементный микроанализ сформованных вручную полимерных волокон (b)

Отверждение и пиролиз полимерных волокон приводит к образованию волокон оксида алюминия, модифицированных оксидами иттрия и магния.

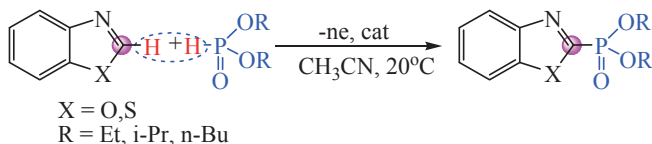
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 17-03-00331 А.

# МЕХАНИСТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ГЕТЕРОАЗОЛОВ

**Юрко Е.О., Грязнова Т.В., Холин К.В., Будникова Ю.Г.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное  
подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр  
Российской академии наук», Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8  
romanova1125@gmail.com*

Арил фосфонаты в особенности азотсодержащие гетероциклы широко используются в химии лекарственных препаратов, в области катализа и органического синтеза [1]. Методы их получения разрабатываются давно. Классические методики использования Ag-H прекурсоров требуют активации Ag-H связи и применения стехиометрического количества основания. Разрабатывая электрохимические подходы к реакции C-H функционализации гетероароматических соединений, недавно мы представили новый электрокаталитический метод фосфорилирования 2-фенилпиридина при использовании ацетата палладия в качестве катализатора [2], а также разработали метод электрохимического окислительного фосфорилирования гетероароматических азолов диалкилфосфитами в присутствии солей палладия, никеля и серебра. Электрохимическое окисление смеси азолов и диалкилфосфита в присутствии каталитических количеств соли переходного металла при комнатной температуре приводит к 2-фосфорилированным производным гетероароматических азолов [3].



Подробно исследованы превращения серебряных катализаторов и фосфорных прекурсоров, а также интермедиатов методами циклической вольтамперометрии, ЭПР, ЯМР спектроскопии и предложен радикальный механизм процесса, исключающий образование  $Ag^{2+}$ . Установлено, что  $AgP(O)(OEt)_2$  окисляется раньше других компонентов реакционной смеси, элиминируя радикал, ЭПР спектр аддукта которого получен в присутствии радикальной ловушки PBN. На основании анализа литературных данных и проведенных исследований и мы предложили схему протекания электрокаталитического фосфорилирования бензо-1,3-азолов.

## Список литературы

1. Moonen K., Laureyn I., Stevens C.V. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 6177.
2. Gryaznova T.V., Dudkina Y.B., Islamov D.R., Kataeva O.N., Sinyashin O.G., Vivic D.A., Budnikova Y.H. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *785*, 68-71.
3. Yurko E.O., Gryaznova T.V., Kholin K.V., Khrizanforova V.V., Budnikova Y.H. *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 190-196.

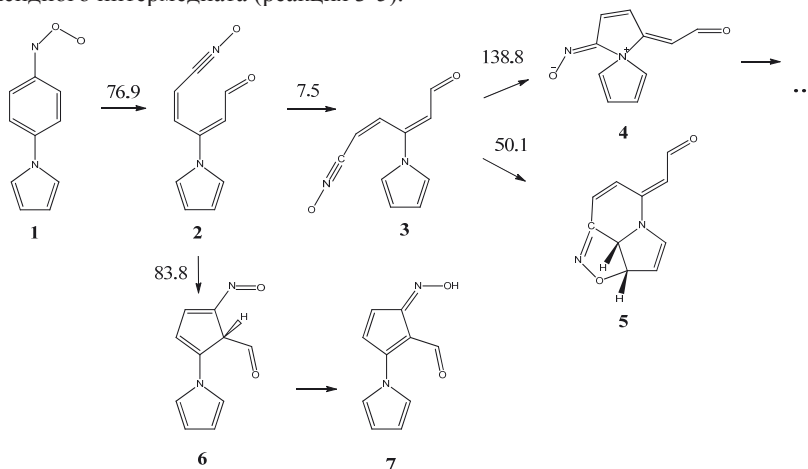
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 14-23-00016.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ *para*-ПИРРОЛФЕНИЛНИТРОЗООКСИДА

**Юсупова А.Р., Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л.**

Уфимский институт химии Российской академии наук, Уфа, Россия  
450054, г. Уфа, проспект Октября, 71  
Alfia\_yusupova@mail.ru

Известно, что *цис*-форма ароматических нитрозооксидов претерпевает внутримолекулярную *орто*-циклизацию с образованием нитрилоксида [1, 2]. Если молекула исходного нитрозооксида содержит реакционный центр, подходящий для внутримолекулярного присоединения группы CNO, то конечными продуктами цепочки трансформаций являются соответствующие гетеро- или карбоциклические соединения [2 - 4]. Нами проведено исследование возможных внутримолекулярных превращений *para*-пирролфенилнитрозооксида. Исследуемый нитрозооксид **1** трансформируется в нитрилоксиды **2** и **3**, в которых возможно протекание одноцентровой электрофильной атаки нитрилоксидной группы на атом азота (реакция 3-4) или углерода (реакция 2-6), а также (3+2)-циклизация CNO-группы по кратной связи пиррола (реакция 3-5). Теоретическое моделирование возможных трансформаций проведено в приближении M06-L/6-311+G(d, p) + IEFPCM (MeCN). Локализованы все стационарные состояния исследуемых превращений. Установлено, что наиболее вероятным механизмом каскадной внутримолекулярной трансформации исследуемого нитрозооксида является направление, связанное с циклизацией нитрилоксидного интермедиата (реакция 3-5).



**Схема 1.** Возможные пути трансформации 4-пирролфенилнитрозооксида. Над стрелками указана энтальпия активации реакции, кДж/моль.

## Список литературы

1. Chainikova E.M., Safiullin R.L., Spirikhin L.V., Abdullin M.F. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8142.
2. Chainikova E.M., Pankratyev E.Y., Teregulova A.N., Gataullin R.R., Safiullin R.L. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2728.
3. Chainikova, E.M., Safiullin R.L., Spirikhin L.V., Erastov A.S. *Tetrahedron. Lett.* **2013**, *54*, 2140
4. Chainikova E., Teregulova A., Lobov A., Erastov A., Safiullin R. *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56*, 1332.

## ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТАЛОЦИАНИНА МАРГАНЦА С F<sub>4</sub>-TCNQ

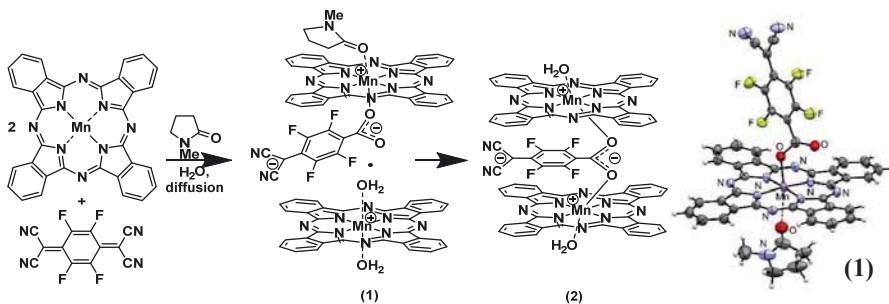
**Ившин К.А.<sup>1</sup>, Катаева О.Н.<sup>1</sup>, Метлушка К.Е.<sup>1</sup>, Альфонсов В.А.<sup>1</sup>, Хризанфоров М.Н.<sup>1</sup>, Будникова Ю.Г.<sup>1</sup>, Сияшин О.Г.<sup>1</sup>, Крупская Ю.<sup>2</sup>, Катаев В.<sup>2</sup>, Бюхнер Б.<sup>2</sup>, Кнупфер М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8.

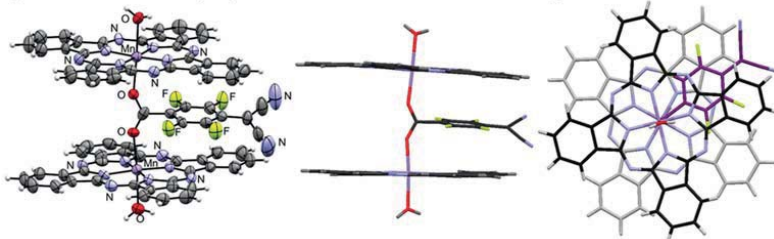
<sup>2</sup>Institute for Solid State and Materials Research IFW Dresden, Germany, Helmholtzstraße 20 D-01069 Dresden  
kamil.ivshin@yandex.ru

Явление переноса заряда привлекает большой интерес в связи с созданием функциональных материалов для молекулярной электроники, в частности одним из перспективных донорных компонентов для создания молекулярных интерфейсов являются фталоцианины металлов. Было показано, что в тонких плёнках, состоящих из фталоцианина марганца (MnPc) и F<sub>4</sub>-TCNQ происходит перенос одного электрона с окислением иона Mn и восстановлением F<sub>4</sub>-TCNQ.

Наши исследования взаимодействия MnPc и F<sub>4</sub>-TCNQ в растворе привели к совершенно неожиданной реакции между компонентами, которая сопровождается химическими превращениями молекулы акцептора с образованием нового дианиона и новых комплексов MnPc.



Комплекс **2** имеет уникальную молекулярную структуру: акцептор соединяет две молекулы фталоцианина Mn(III), причем все три ароматических фрагмента почти параллельны, а расстояние между ароматическими плоскостями равно 3,30Å:



Два иона Mn дополнительно координируются молекулами воды в аксиальных положениях.

Образование комплекса **2** проходит через комплекс **1** с монодентатной координацией лиганда, при долгом стоянии или нагреве, кристаллы **1** переходят в кристаллы **2**. Оба типа кристаллов стабилизируются сильными водородными связями между молекулами растворителя и молекулами координационной воды.

Показано, что ионы Mn(III) в комплексе **2** находятся в высокоспиновом состоянии S=2 и имеют интересные электрохимические свойства.

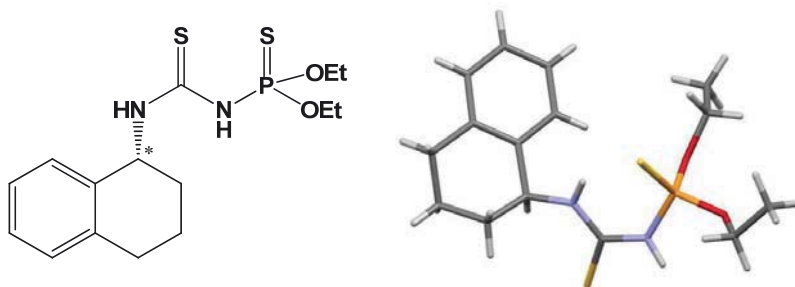


## СТРУКТУРА ХИРАЛЬНЫХ ТИОФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ТИОМОЧЕВИН, ИХ КОМПЛЕКСОВ В ЭНАНТИОЧИСТОМ И РАЦЕМИЧЕСКОМ ВИДЕ

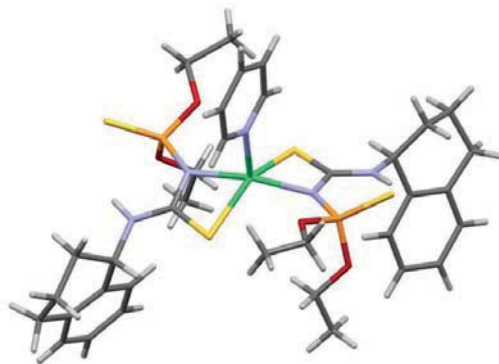
**Ямалеева З.Р.,** Метлушка К.Е., Садкова Д.Н., Никитина К.А., Пашагин А.В.,  
Хризанфоров М.Н., Лодочникова О.А., Ившин К.А., Катаева О.Н., Альфонсов В.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»», Казань, Россия 420088, Россия, Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8  
Zika0527@mail.ru*

Проведено исследование кристаллического строения ряда новых тиофосфорилированных тиомочевин в энантиоцистом и рацемическом виде. Показано, что в кристаллах образуются водородно-связанные димеры за счет N-H...S взаимодействий.



С солями никеля данные лиганды образуют комплексы 2:1 посредством координации иона никеля атомами серы и азота двух молекул лигандов. Установлено, что плоско-квадратные комплексы, полученные из рацемических лигандов, являются гетерохиральными. При введении дополнительного лиганда, молекулы пиридина, образуются гомохиральные комплексы.



Таким образом, посредством координации с ионами металла происходит хиральная дискриминация молекул лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-43-160018-р\_а.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

|   |    |
|---|----|
| Phosphorus chemistry 2.0. Weigand J.J.  | 3  |
| Pyridylamido zirconium and hafnium alkyl complexes as catalysts for the tandem carbon dioxide hydrosilylation to methane. <i>Giambastiani G., Luconi L., Rossin A., Yakhvarov D., Trifonov A.A., Gafurov Z., Lyubov D.D., Tuci G.</i> | 4  |
| Phosphorus-based O,C,O-coordinating pincer-type ligands and their hypercoordinated element derivatives: overview and outlook. <i>Jurkschat K.</i>   | 5  |
| Phosphorus heterocycles: development of new families of compounds. <i>Pirat J.-L., Bekro Y.-A., Burilov A., Matveeva V., Virieux D., Volle J.-N.</i>  | 6  |
| From transition metal coordinated P <sub>4</sub> to organophosphorus compounds. <i>Scheer M., Mueller J., Heini S., Schwarzmaier Ch.</i>  | 7  |
| Metal-mediated activation and functionalization of white phosphorus. <i>Wolf R.</i>   | 8  |
| Нековалентные взаимодействия в стехиометрических и каталитических реакциях пинцетных комплексов иридия. <i>Белкова Н.В.</i>   | 9  |
| Синтез и синтетические возможности фосфорилированных алкадиенов. <i>Брель В.К.</i>  | 10 |
| Академик Б.А.Арбузов. У истоков физико-химических методов исследования в Казани. <i>Будникова Ю.Г.</i>  | 11 |
| Изонитрилы как стереоэлектронные хамелеоны в реакциях с радикалами: донорно-ацепторная дихотомия. <i>Вацадзе С.З., Логинова Ю.Д., dos Passos Gomes G., Alabugin I.V.</i>  | 12 |
| Реакции кросс-сочетания в клозо-декаборатном анионе. <i>Жижин К.Ю., Жданов А.П., Кузнецов Н.Т.</i>  | 13 |
| Реакции [4π+2π]-, [2π+2π+2π]-, [2π+2σ+ 2σ]-, [2π+ 2π]-циклоприсоединения и Альдер-енового синтеза при обычном и высоком гидростатическом давлении. <i>Киселев В.Д.</i>  | 14 |
| Полипниктиновые комплексы лантаноидов. <i>Конченко С.Н.</i>   | 15 |
| Стерические и электронные факторы в конформационном анализе изолированных молекул и супрамолекулярных ассоциатов. <i>Лысенко К.А.</i>   | 16 |
| Фосфораны: современные аспекты химии и применения в синтезе органических и фосфорорганических соединений. <i>Мионов В.Ф., Димухаметов М.Н., Хасиятуллина Н.Р., Немтарев А.В.</i>  | 17 |
| Силиконы - от порядка к хаосу и обратно. <i>Музафаров А.М., Темников М.Н., Быстрова А.В.</i>  | 18 |
| Роль элементоорганических соединений в формировании уникальных люминесцентных характеристик нового класса люминофоров - коллоидных квантовых точек. <i>Разумов В.Ф.</i>   | 19 |

|   |    |
|---|----|
| Plural reactivity of metal complexes of redox-active ligands. <i>Fedushkin I.L.</i>   | 20 |
| Macrocyclic copper(I) and silver(I) pyrazolates: principles of supramolecular assemblies with lewis bases. <i>Shubina E.S., Titov A.A., Filippov O.A.</i>   | 21 |
| Electrochemical methods in modern chemistry of organoelement compounds. <i>Yakhvarov D.G.</i>   | 22 |
| <b>УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ</b>   |    |
| Naphthalene proton sponges as CH-acids: CH-bond activation <i>via</i> organometallic reagents and further synthetic application. <i>Antonov A.S., Bardakov V.G., Kachalkina S.G.</i>  | 24 |
| Дизайн супрамолекулярных систем на основе бетаиновых производных тиакаликсарена и катинов серебра (I) и меди (II). <i>Баярашов Е.Е., Падня П.Л., Стойков И.И.</i>   | 25 |
| Ряд нуклеофильности оксимов на основе их реакции с 2-нитрилевыми производными <i>клозо</i> -декаборатного кластера. <i>Болотин Д.С.</i>   | 26 |
| Bisphosphorylated aminoacetals in the synthesis of azaheterocycles with bisphosphonate moiety. <i>Vagapova L.I., Eltaev A.S., Strelnik A.G., Dobrynin A.B., Burilov A.R., Pudovik M.A.</i>  | 27 |
| Исследование присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам методом DFT ВЗРW91/6-31G(d). <i>Верещагина Я.А., Исмаилова Р.Р., Чачков Д.В., Малышева С.Ф., Гусарова Н.К.</i>  | 28 |
| Синтез новых фосфорилированных 1,2,4-триазол-3-тионов. Методы N-, S-функционализации. <i>Гаврилова Е.Л., Крутов И.А., Валиева А.А., Хаяров Х.Р., Самигуллина А.И., Губайдуллин А.Т., Бурангулова Р.Н., Шаталова Н.И., Синяшин О.Г.</i>  | 29 |
| Применение импульсных и высокочастотных методов электронного парамагнитного резонанса и двойного электронно-ядерного резонанса для исследования нефтесистем. <i>Гафуров М.Р., Мамин Г.В., Володин М.А., Орлинский С.Б.</i>              | 30 |
| Редокс-активный дигаллан. <i>Додонов В.А., Скатова А.А., Федюшкин И.Л.</i>  | 31 |
| Chiral phospholes: synthesis, properties and applications. <i>Zagidullin A.A., Oshchepkova E.S., Burganov T.I., Milyukov V.A., Katsyuba S.A., Sinyashin O.G., Lonneck P., Hey-Hawkins E.</i>  | 32 |
| Супрамолекулярный дизайн наноконтейнеров для дефосфорилирования токсичных эфиров кислот фосфора – ингибиторов ацетилхолинэстеразы. <i>Захарова Л.Я., Миргородская А.Б., Паширова Т.Н., Габдрахманов Д.Р., Петров К.А., Синяшин О.Г.</i> | 33 |
| Каталитическое дебромофосфорил- фосфонилоксилирование 1,4-и бис(дибромометил)бензола метиловыми эфирами кислот P(IV). <i>Иванова С.Ю., Газизов М.Б., Хайруллин Р.А., Кириллина Ю.С., Газизова К.С.</i>                                  | 34 |

|   |    |
|---|----|
| <i>Газизов М.Б., Хайруллин Р.А., Кириллина Ю.С., Газизова К.С.</i>  |    |
| Особенности циклопалладирования (тио)фосфорилалкиламидов карбоновых кислот. <i>Козлов В.А., Чурусова С.Г., Александян Д.В.</i>  | 35 |
| Dinamic processes in solutions of diazadiphosphapentalenes and their derivatives. <i>Kornev A.N., Sushev V.V., Panova Yu.S., Sheyanova A.V.</i>   | 36 |
| Toward reliable access to cyclopentene ring <i>cis</i> -C(11)-locked retinal: synthesis of conjugated dienes and trienes through retro-michael-type vinylogous dehydrosulfinylation. <i>Korshin E.E., Trifonov L., Viskind O., Afri M., Palczewski K., Gruzman A.</i> | 37 |
| Изоструктурная замена в аддуктах иодидных комплексов Pd(II) и Pt(II) с I <sub>2</sub> . <i>Крюкова М.А., Иванов Д.М., Кинжалов М.А., Новиков А.С.</i>   | 38 |
| Хиральные тиофосфорилированные тиомочевины и их металлокомплексы. <i>Метлушка К.Е., Садкова Д.Н., Никитина К.А., Пашагин А.В., Хризанфоров М.Н., Лодочникова О.А., Ившин К.А., Катаева О.Н., Альфонсов В.А.</i>   | 39 |
| Динамические процессы в химии макроциклических корандов. <i>Мусина Э.И., Виттманн Т.И., Латыпов Ш.К., Карасик А.А.</i>  | 40 |
| Synthesis, structures and stereodynamic behaviour of novel pentacoordinated (O→Si)-chelate derivatives of amides and imidesa. <i>Negrebetsky Vad.V., Kramarova E.P., Shipov A.G., Koryukov A.A., Baukov Yu.I.</i>   | 41 |
| Thermochemistry of Arbusov, Pudovik and Kuchtin-Ramirez reactions. <i>Ovchinnikov V.V.</i>  | 42 |
| Квантовохимическое исследование взаимодействия диалкилфосфитов и гексакарбонилметаллов группы хрома. <i>Плотникова А.В., Курамышин А.И., Колтакова Е.В., Галкин В.И.</i>  | 43 |
| Влияние функциональных групп в редокс-активном лиганде и при центральном атоме металла в катехолатах и о-амидофенолятах сурьмы(V) на их строение, редокс-свойства и активность по отношению к молекулярному кислороду. <i>Поддельский А.И., Смолянинов И.В.</i>       | 44 |
| Новые никельорганические сигма-комплексы: структура свойства и реакционная способность. <i>Саханов И.Ф., Гафуров З.Н., Яхваров Д.Г.</i>   | 45 |
| Синтез олигофосфонатных ароматических систем с использованием реакции Арбузова и микроволнового излучения. <i>Серкова О.С., Глушко В.В., Егорова М.А., Масленникова В.И.</i>  | 46 |
| Rotational conformers of transition metal bis(dicarbollide) complexes in design of molecular switches. <i>Sivaev I.B.</i>   | 47 |
| Исследование водных комплексов органических аминокоборанов. эксперимент и теория. <i>Спирин И.А., Гринвальд И.И., Калагаев И.Ю., Грушевская А.И., Капустин Р.В.</i>   | 48 |

|  |    |
|--|----|
| Синтез и исследование спектров поглощения и люминесценции дикетонатов дифторида бора. <i>Стеценко А.А., Третьякова Г.О.</i>  | 49 |
| Dynamic coupling of boronic acids with triols: a new chemical-stimuli-controllable “click-declick” reaction. <i>Sukhorukov A. Yu., Golovanov I. S., Ioffe S.L.</i>   | 50 |
| Оксафосфолены и фосфакумарины в синтезе фосфиноксидов и фосфониевых солей с антимикробной активностью. <i>Татаринов Д.А., Терехова Н.В., Миронов В.Ф.</i>  | 51 |
| Супрамолекулярная архитектура, термо- и механохромизм дибензоилметаната дифторида бора и его азотсодержащих аналогов. <i>Третьякова Г.О., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Подложнюк Н.Д., Стеценко А.А., Свистунова И.В.</i>        | 52 |
| Контролируемые твердофазные редокс переходы сложных структур для создания полезных материалов. <i>Хризанфоров М.Н., Герасимова Т.П., Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Шекуров Р.П., Холин К.В., Синяшин О.Г., Будникова Ю.Г.</i>    | 53 |
| Люминесцентная диагностика динамики нанодисперсных суспензий гексакарбонила хрома при сонолизе. <i>Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М.</i>   | 54 |
| ( $\alpha$ -Ферроценилалкил)карбонаты: реагенты для ферроценилалкилирования в нейтральных условиях. <i>Шевалдина Е.В., Моисеев С.К.</i>  | 55 |
| Направленный дизайн $\alpha$ -аминофосфонатов с фармакофорными группами на основе катализа фталоцианинами. <i>Шувалов М.В., Сергунова В.Э., Романов Р.С., Подругина Т.А.</i>   | 56 |
| Самоорганизованные структуры пленки Ленгмюра-Блоджетт, в состав которых входят кластерные соединения молибдена (II). <i>Щербаков Н.В., Иванов Н.С., Суходолов Н.Г., Хрипун В.Д.</i>  | 57 |
| <b>СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ</b>   |    |
| Палладий-катализируемые кросс-дегидрогенативные (CDC) сочетания 2 <i>H</i> -имидазол-1-оксидов с пирролами и тиофенами: исследование особенностей механизма реакций. <i>Акулов А.А., Вараксин М.В., Чухахин О.Н., Чарушин В.Н.</i> | 59 |
| Перициклические реакции 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-диона с диадамантилиденом, бета-пиненом и 2-кареном: влияние температуры, высокого давления и растворителей. <i>Аникин О.В., Киселев В.Д., Корнилов Д.А.</i>                  | 60 |
| Динамические релаксационные процессы в модифицированных акриловых полимерах при отрицательных температурах. <i>Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.</i>                                     | 51 |
| Динамические релаксационные процессы в модифицированных акриловых полимерах при температуре стеклования. <i>Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.</i>  | 62 |

|   |    |
|---|----|
| Динамические процессы в диастереомерных 2,5-ди(метилизоксазолил)-палладациклах. <i>Ахмадиев Н.С., Лобов А.А., Ибрагимов А.Г., Ахметова В.Р.</i>   | 63 |
| Нестереотипные идеи и проникновение в природу специфических взаимодействий элементоорганических соединений и создание системы их энергетических параметров. <i>Баев А.К.</i>  | 64 |
| Летучие фторированные $\beta$ -дикетонаты платины(II) и изучение их изомерных форм. <i>Байдина И.А., Жаркова Г.И.</i>   | 65 |
| Электрохимические свойства новых никельорганических комплексов пинцерного типа. <i>Балабаев А.А., Гафуров З.Н., Лукони Л., Джамбастиани Д., Яхваров Д.Г.</i>  | 66 |
| Реакция 3-перилениллития с 1,3-диизопропаном как новый метод синтеза 3-иодперилена. <i>Барабанов И.И.</i>   | 67 |
| Пиразолатные комплексы металлов 11 группы с бидентантными фосфорсодержащими лигандами. <i>Баранова К.Ф., Титов А.А., Шакирова Ю. Р., Туник С.П., Шубина Е.С.</i>  | 68 |
| Хиральные дихинуклидиниевые соли бисдитиофосфоновых кислот на основе 1,2:5,6-ди-О-циклогексилиден- <i>D</i> -маннита. <i>Белов Т.Г., Шуматбаев Г.Г., Салихов Р.З., Низамов И.Д., Батыева Э.С., Низамов И.С., Черкасов Р.А.</i>  | 69 |
| Интерпретация структурных изомеров аминокислотных комплексов Cu(II). <i>Берестова Т.В., Гизатов Р.Р., Кузина Л.Г., Аминова Н.А., Мустафин А.Г.</i>  | 70 |
| Региохимия дезоксигенирования нитросодержащих изатинов под действием трис(диэтиламино)фосфина. <i>Богданов А.В., Миронов В.Ф.</i>   | 71 |
| 2-Феноксидилдифенилфосфиноксид в качестве эквивалента винилдифенилфосфиноксида в реакциях присоединения. <i>Бондаренко Н.А., Царькова К.В., Белусь С.К., Артюшин О.И.</i>   | 72 |
| Development of an efficient procedure for obtaining ethers n-protected bis( $\alpha$ -amino)phosphinic acids. <i>Borodachev A.V., Vinyukov A.V., Dmitriev M.E., Ragulin V.V., Starikov A.S.</i>                                 | 73 |
| Quantum chemical study of excited state properties of luminescent phospholes. <i>Burganov T., Katsyuba S., Zagidullin A., Oshchepkova E., Petrov A., Miluykov V.</i>  | 74 |
| An efficient one-pot procedure of "double" amidoalkylation of hydrophosphoryl compounds. <i>Vinyukov A.V., Borodachev A.V., Dmitriev M.E., Ragulin V.V., Starikov A.S.</i>  | 75 |
| Синтез амидов фосфорилтиоуравьиной кислоты по реакции Вильгеродта-Киндлера в условиях «зеленой» химии. <i>Волкова Ю.А., Козлов М.А., Козлов А.С., Комков А.В., Заварзин И.В.</i>  | 76 |
| Супрамолекулярные катализаторы для расщепления эфиров фосфоновых кислот на основе катионных амфифилов с природным фрагментом. <i>Габдрахманов Д.Р., Кузнецова Д.А., Семенов В.Э., Валеева Ф.Г., Захаров С.В., Захарова Л.Я.</i> | 77 |



|  |    |
|--|----|
| Биядерные и тетраядерные комплексы меди (I) с 10-арилфеноксарсинами.<br><i>Галимова М.Ф., Мусина Э.И., Мусин Р.Р., Добрынин А.Б., Карасик А.А.</i>   | 78 |
| Взаимодействие диалкилфосфитов с комплексами металлов группы хрома в присутствии полидентатных азотосодержащих лигандов.<br><i>Галимуллин Р.Н., Андреева М.А., Колпакова Е.В., Курамшин А.И., Галкин В.И.</i>  | 79 |
| Взаимодействие 3-бромдигидрофуран-2-(3H)-она с трифенил арсином, трифенилфосфином и трифениламино.<br><i>Галкин В.И., Бахтияров Д.И., Бахтиярова Ю.В., Аксунова А.Ф., Шулаева М.П., Поздеев О.К., Галкина И.В.</i>                                     | 80 |
| Синтез и структура новых лигандов пинцерного и карбенового типов.<br><i>Гафуров З.Н., Лукони Л., Джамбастиани Д., Яхваров Д.Г.</i>   | 81 |
| Исследование органических самоорганизованных наносистем на примере асфальтенов нефти методами высокочастотного ЭПР/ДЭЯР.<br><i>Гафуров М.Р., Грачева И.Н., Мамин Г.В., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Орлинский С.Б.</i>                                  | 82 |
| Изопорфирины – таутомеры порфиринов.<br><i>Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Койфман О.И.</i>  | 83 |
| Методология нуклеофильного замещения водорода в неароматических азометиновых системах – синтез пентафторфенилзамещенных 2H-имидазолов и их N-оксидов.<br><i>Горлов Д.А., Никифоров Е.А., Мосеев Т.Д., Вараксин М.В., Чупахин О.Н., Чарушин В.Н.</i>    | 84 |
| Влияние структуры гетерогенных систем на эффективность в электрокаталитических реакциях фторалкилирования.<br><i>Гриненко В.В., Хризанфоров М.Н., Стрекалова С.О., Грязнова Т.В., Будникова Ю.Г.</i>   | 85 |
| Квантово-химическое исследование комплексов Ni саленового типа с нитроксильными свободными радикалами в качестве материала для создания электрохимических источников тока.<br><i>Гром С.И., Машковцев Д.Н., Алексеева Е.В., Сизов В.В., Левин О.В.</i> | 86 |
| Взаимодействие триарилсурьмы с дигидроксibenзойными кислотами в присутствии пероксида водорода.<br><i>Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Жмышкова Ю.С.</i>  | 87 |
| Антимикробные и цитотоксические свойства некоторых тетраарилфосфониевых солей.<br><i>Гумерова С.К., Хасиятуллина Н.Р., Сапунова А.С., Волошина А.Д., Миронов В.Ф.</i>  | 88 |
| Синтез, структура и мембранно-транспортные свойства дифосфорилированных диазаподандов.<br><i>Давлетшина Н.В., Гайнуллин А.З., Ахмадуллина Л.И., Гайнеев А.М., Насыров И.Р., Чибирев Е.О., Гарифзянов А.Р., Ившин К.А., Катаева О.Н., Черкасов Р.А.</i> | 89 |
| Керасомообразующие липиды для формирования стабильных систем доставки лекарственных препаратов.<br><i>Дениева З.Г., Буданова У.А., Себякин Ю.Л.</i>  | 90 |

|  |     |
|--|-----|
| Роль координационного полимера на основе ферроцинилфосфиновых кислот в твердофазном переносе электрона для создания композитного энергоемкого материала. <i>Доленговский Е.Л., Хризанфоров М.Н., Шекуров Р.П., Герасимова Т.П., Милоков В.А., Синяшин О.Г., Будникова Ю.Г.</i> | 91  |
| Синтез, структура и спектральные характеристики полиядерных (псевдо)макробициклических комплексов мезо-тетрафенилпорфиринатов циркония и гафния(IV). <i>Дудкин С.В., Белов А.С., Савкина С.А., Лебедь Е.Г., Волошин Я.З.</i>   | 92  |
| Ab initio исследование геометрии и электронной структуры комплекса хризина с цинком. <i>Дюсекеева А.Т., Кездикбаева А.Т., Пустолайкина И.А., Нуркадилов Д.К., Курманова А.Ф., Кутжанова К.Ж.</i>   | 93  |
| Синтез и строение хлор(пентагалогенароксидов) трифенил- и трис(3-фторфенил)сурьмы. <i>Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К.</i>  | 94  |
| Каталитические системы на основе хиральных лигандов фосфитной природы в процессах асимметрического аллильного замещения. <i>Жеглов С.В., Новиков И.М., Гаврилов В.К., Чулелкин И.В.</i>  | 95  |
| Синтез новых регуляторов роста растений на основе ароматических пропаргиловых эфиров 1-метилпиперидин-4-ола. <i>Жилкибаев О.Т., Шоинбекова С.А., Ауешов А.П., Арынов К.Т.</i>  | 96  |
| Синтез новых N,Y (Y=O, S)-донорных лигандов на основе азотистых гетероциклов. <i>Закирова Г.Г., Сумянова Ц.Б., Борисова Н.Е.</i>   | 97  |
| Исследование изомерии диеновой системы тиенилсодержащих 1-ацетил(бензоил, циано, этоксикарбонил)-1-нитро-1,3-бутадиенов методом спектроскопии ЯМР. <i>Зеленская В.С., Байчурин Р.И., Макаренко С.В.</i>  | 98  |
| Хиральные лиганды фосфитной природы на основе гидроксилсодержащих амидов квадратной кислоты. <i>Зимарев В.С., Гаврилов К.Н., Максимова М.Г., Фирсин И.Д.</i>   | 99  |
| Синтез ароматических ацетиленовых спиртов на основе элемент органических соединений. <i>Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Саматов С.Б., Абдурахманова С.С.</i>  | 100 |
| Строение кристаллов VF <sub>2</sub> -комплексов пиррол-2-карбоксамидов. <i>Иванов Д.М., Зеленков Л.Е., Садыков Е.Х.</i>  | 101 |
| Структура 2-(4-иодбензамидо)ацетата пefлоксациния. <i>Иванов Д.М., Сапегин А.В., Новиков А.С.</i>  | 102 |
| Амминаты кобальта (III) с тетразольными лигандами. Расчет возможных путей распада. <i>Илюшин М.А., Голубев В.К., Тверьянович А.С., Тверьянович Ю.С., Павлюкова Ю.Н., Шугалей И.В.</i>  | 103 |
| Взаимодействие замещенных атранов и их квази- и гипо- аналогов с метиловым спиртом. <i>Исмаилова Р.Р., Верещагина Я.А., Чачков Д.В.</i>  | 104 |

|  |     |
|--|-----|
| Конформационный анализ трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов. <i>Исмагилова Р.Р., Кузнецова А.А., Чачков Д.В., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Верещагина Я.А.</i>  | 105 |
| Региоспецифический синтез 1-тозил-4,5-дигидроиндазолов. <i>Исмиев А.И.</i>   | 106 |
| Синтез и структура новых никельорганических комплексов пинцерного типа. <i>Кагилев А.А., Гафуров З.Н., Лукони Л., Джамбастиани Д., Яхваров Д.Г.</i>  | 107 |
| Ti-Mg-катализируемое карбоцинкарование 1-алкинилфосфинов с помощью Et <sub>2</sub> Zn. <i>Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р., Мозговой О.С., Габдуллин А.М., Джемилев У.М.</i>  | 108 |
| Новые представители ферроценсодержащих солей фосфония со стерически затрудненным катионом. <i>Кадыргулова Л.Р., Ермолаев В.В., Хризанфоров М.Н., Милюков В.А.</i>  | 109 |
| Новые флуоресцентные бисфосфонаты на основе 1,8-нафталимидов в качестве потенциальных кандидатов на роль диагностических и лекарственных препаратов нового поколения. <i>Камагуров С.Д., Ощепков М.С., Фролова С.Ю., Ткаченко С. В.</i>                  | 110 |
| Электрохимический синтез новых <i>n</i> -гетероциклических карбеновых комплексов никеля. <i>Кантюков А.О., Гафуров З.Н., Лукони Л., Джамбастиани Д., Яхваров Д.Г.</i>  | 111 |
| Изучение растворимости хлорида лития, литийалюминийгидрида, а так же их системы в различных органических средах. <i>Капустина С.И., Менькова П.С., Стороженко П.А., Шутова О.Г., Агапова Е.Н.</i>  | 112 |
| Особенности взаимодействия хлорэтинфосфонатов с бензимидазол-2-тионом и его аналогами. <i>Карцев Д.Д., Егоров Д.М., Питерская Ю.Л., Догадина А.В.</i>  | 113 |
| Новые возможности применения фосфонуксусной кислоты. <i>Кенжетева С.О., Омашева А.В., Сугралина Л.М., Толепбек И.С.</i>  | 114 |
| Спектральное исследование взаимодействия комплексов никеля с водородом и аминокборанами. <i>Киреев Н.В., Стрельник И.Д., Кирютин А.С., Павлов А.А., Дядченко В.П., Иванов К.Л., Юрковская А.В., Мусина Э.И., Карасик А.А., Шубина Е.С., Белкова Н.В.</i> | 115 |
| Синтез ациклического диацетала фталевого альдегида и его реакции с хлоридами Р(III). <i>Кириллина Ю.С., Иванова С.Ю., Хайруллин Р.А., Газизов М.Б.</i>   | 116 |
| Click approach to the novel thiophosphorylated ligands for electrochemical hydrogen evolution reaction. <i>Князева I.R., Matveeva V.I., Khrizanforova V.V., Syakaev V.V., Budnikova Yu.H., Burirov A.R</i>   | 117 |
| Конденсация 3-(2-тиенил)акролеина с нитросодержащими <i>sn</i> -кислотами как метод синтеза активированных нитробутадиенов. <i>Комарова О.В., Байчуринов Р.И., Макаренко С.В.</i>  | 118 |
| Влияние ферроценового фрагмента на свойство координационного полимера к интеркаляции ионов лития. <i>Кононов А.И., Хризанфоров М.Н., Шекуров Р.П., Герасимова Т.П., Синяшин О.Г., Будникова Ю.Г.</i>   | 119 |

|  |     |
|--|-----|
| Кинетика и термохимия $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -циклоприсоединения квадрициклана к 2,3-дициано-1,4-бензохинону. <i>Корнилов Д.А., Киселев В.Д., Аникин О.В.</i>  | 120 |
| Синтез новых классов гетероциклических систем на основе смешанных diaзониево-иодониевых илидов. <i>Кривелева А.С., Ненашев А.С., Подругина Т.А., Виноградов Д.С.</i>   | 121 |
| Экспериментальное наблюдение Ян-Теллеровских деформаций во фталоцианинах титантила $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{\text{n-}}$ . <i>Крылова А.А., Фараонов М.А., Фаталов А.М., Кузьмин А.В.</i>  | 122 |
| Невирапин как акцептор галогенной связи. <i>Крюкова М.А., Иванов Д.М., Саегин А.В., Новиков А.С.</i>   | 123 |
| Синтез N-( $\alpha$ -диэтоксифосфорилциклопропилкарбонил)-аминокислот структурных аналогов PALA. <i>Кузьмин И.С., Топорков Г.А.</i>  | 124 |
| Функциональные свойства мицеллярных растворов цетилтрифенилфосфоний бромида. <i>Кушназарова Р.А., Валеева Ф.Г., Гайнанова Г.А., Миргородская А.Б., Захарова Л.Я.</i>   | 125 |
| Реакции аценафтен-1,2-дииминового комплекса галлия $[(\text{DPP-BIAN})\text{GANA}(\text{SOLV})_{\text{n}}]$ с гетерокумуленами. <i>Кушнерова О.А., Додонов В.А.</i>  | 126 |
| Новые фотосенсибилизаторы на основе цианоарилпорфиразиновых красителей, содержащих триазольные фрагменты в периферийном обрамлении макроцикла для персонализированной фотодинамической терапии (ФДТ). <i>Лермонтова С.А., Григорьев И.С., Балалаева И.В., Боярский В.П., Клапшина Л.Г.</i> | 127 |
| Синтез комплексов элементов 13 и 14 групп с редокс-активным аценафтен-1,2-дииминовым лигандом. <i>Лукина Д.А., Скатова А.А., Лукоянов А.Н., Федюшкин И.Л.</i>  | 128 |
| Pd- и Rh-катализируемые превращения с участием бисдиамидофосфитов на основе оксаламидного 1,3-диола. <i>Максимова М.Г., Чучелкин И.В., Фирсин И.Д.</i>   | 129 |
| 1-(N-бензоилморфолин-2-ил)-1-гидрофуллерид 1,4-дифенилбутанхрома. <i>Маркин Г.В., Кетков С.Ю., Лопатин М.А., Шавырин А.С., Куропатов В.А.</i>  | 130 |
| Синтез и свойства нового моно-замещенного производного гамма-аминоацетала на основе аденина. <i>Матвеева В.И., Вагапова Л.И., Аврамович Д.Д., Еруханов Д.Ю., Бурилов А.Р., Бухаров С.В., Пудовик М.А.</i>  | 131 |
| Способ получения литийалюминийгидрида в среде н-дibuтилового эфира. <i>Менькова П.С., Стороженко П.А., Шутова О.Г., Агапова Е.Н., Ишуткина Н.А.</i>  | 132 |
| Водорастворимые модифицированные олигобутадиены и полимерные композиты на их основе с биологической активностью. <i>Минеева Н.С., Хмелевская Ю.А., Малафеева Э.В., Михайлова К.В.</i>  | 133 |
| Металлосодержащие полимерные комплексы на основе водорастворимых полифункциональных олигобутадиенов. <i>Минеева Н.С., Индейкин Е.А., Пырова</i>  | 134 |

|   |     |
|---|-----|
| <i>М.А., Филатов А.В., Данилова А.С., Иванов П.А.</i>   |     |
| Термохимия комплексообразования эндофуллера $Li^+@C_{60}$ с трифлат-ионом.<br><i>Михайлов Г.П.</i>  | 135 |
| C-N/C-Li сочетание пентафторфениллития с 1,2,4-триазидами – атом-<br>эффективный подход к синтезу полифторзамещенных азаетероциклов.<br><i>Мосеев Т.Д., Горлов Д.А., Никифоров Е.А., Вараксин М.В., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н.</i>                | 136 |
| Synthesis of dithiocarbamates of heterocyclic amines.<br><i>Mukanova M.S., Sycheva Ye.S., Asylkhanov Zh.S., Yerzhanov K.B.</i>  | 137 |
| Синтез феноксиалкиловых эфиров дифенилметилпиперазиндителиокарбаминовой<br>кислоты.<br><i>Муканова М.С., Ю В.К.</i>   | 138 |
| Ингибиторы коррозии на основе реакции $\alpha$ -аминофосфонирования анилином.<br><i>Никитин Е.Н., Шуматбаев Г.Г., Теренжеев Д.А., Синяшин К.О.</i>  | 139 |
| Синтез и мессбауэровские спектры ферроценильных дитиофосфонатов на основе<br>диацетонида $\alpha$ -D-галактопиранозы.<br><i>Никитин Е.Н., Шуматбаев Г.Г., Салихов Р.З., Низамов И.Д., Батыева Э.С., Низамов И.С., Черкасов Р.А., Вагизов Ф.Г.</i> | 140 |
| Стереохимические аспекты взаимодействия фосфитов с хиральными имидами.<br><i>Никитина К.А., Метлушка К.Е., Садкова Д.Н., Катаева О.Н., Альфонсов В.А.</i>   | 141 |
| Новые полифторированные лиганды на основе 2,2'-бипиридилов и 1,2,4-<br>триазинов в дизайне марганцевых металлокомплексов.<br><i>Никифоров Е.А., Горлов Д.А., Мосеев Т.Д., Вараксин М.В., Копчук Д.С., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н.</i>              | 142 |
| Новые анионные комплексы кремния на основе 2-гидроксикарбоновых кислот с 1-<br>метилпиперазин-2,5-диано-4-метильным заместителем.<br><i>Николин А.А., Архипов Д.Е., Корлюков А.А., Бауков Ю.И.</i>  | 143 |
| Диамидофосфитные индукторы хиральности в Pd-катализируемых<br>асимметрических превращениях.<br><i>Новиков И.М., Зимарев В.С., Фирсин И.Д.</i>   | 144 |
| Синтез водорастворимых мультитиакаликс[4]аренов.<br><i>Носов Р.В., Стойков И.И.</i>   | 145 |
| Synthesis and chemical properties of enantiopure monophospholes.<br><i>Oshchepkova E.S., Zagidullin A.A., Burganov T.I., Milyukov V.A., Katsyuba S.A., Sinyashin O.G.</i>   | 146 |
| Строение бис(3-аминофенил)фосфиновой кислоты и ее производных в твердом<br>состоянии и растворах.<br><i>Пасечник М.П., Матвеева А.Г., Артюшин О.И., Перегудов А.С., Царькова К.В., Бондаренко Н.А.</i>  | 147 |
| The preparation and catalytic activity of iron schiff-base complexes.<br><i>Peregudova A.S., Borisova N.B., Khodakov A.Y., Ordonsky V.V.</i>  | 148 |
| Синтез новых представителей полифторированных сульфидов на основе<br>фурфурилмеркаптана.<br><i>Пинюгин А.В., Матюхин А.Ю., Шерстюк А.В., Дьячков А.В.</i>   | 149 |
| О реакциях фосфорилированного илида с хлорангиридами органических кислот.   | 150 |

*Писцова А.Л., Исмагилов Р.К., Газизов М.Б., Иванова С.Ю., Каримова Р.Ф.*

Синтез водорастворимого фторсодержащего производного порфирина тритозилата. *Пригорелов Г.А., Семейкин А.С., Дао Зань Ха, Богдашев Н.Н.* 151

$\beta$ -Keto phosphonates in the Ni(II) catalyzed asymmetric Michael addition. convenient route to the chiral polysubstituted tetrahydropyranes. *Reznikov A.N., Nikerov D.S., Sibiryakova A.E., Klimochkin Yu.N.* 152

Ligand exchange as preliminary step in catalytic hydration of nitriles with platinum hydrophosphoryl catalyst. *Savchenko V.G.* 153

Модификация огнезащитных силиконовых композиций холодного отверждения. *Садыков Р.А., Рахматуллина А.П., Войлошиников В.М.* 154

Изучение воздействия электрогидравлического эффекта на высоковязкую нефть. *Салахов Р.Х., Бодыков Д.У., Сейтжанова М.А.* 155

Синтез и бактерицидная активность пиримидиновых и пуриновых солей дитиофосфоновых кислот на основе диацетонидов  $\alpha$ -D-аллофуранозы и  $\alpha$ -D-глюкофуранозы. *Салихов Р.З., Шуматбаев Г.Г., Низамов И.Д., Батыева Э.С., Низамов И.С., Черкасов Р.А.* 156

Фосфорилированные производные гликолурила. *Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Минаева Е.В., Жусупов С., Олжабаева А.К., Муратбекова А.А., Салькеева А.К.* 157

Синтез и антиоксидантная активность новых фосфорных аналогов аминокислот. *Сергунова В.Э., Шувалов М.В., Подругина Т.А., Махаева Г.Ф., Деревянко И.А.* 158

Аминофосфонат 2-нафтола: состояние в растворе и кристалле. *Слитиков П.В., Болдырев В.С.* 159

Синтез новых комплексов галлия и алюминия с редокс-активным аценафтен-1,2-дииминным лигандом. *Соколов В.Г., Коцева Т.С., Додонов В.А., Федюшкин И.Л.* 160

Мицеллярные координационные кластеры на основе борфторидных комплексов дипиррола (BODIPY): получение, свойства и применение. *Соломонов А.В., Марфин Ю.С., Буагина Н.А., Антина Е.В., Румянцев Е.В.* 161

Физико-химические аспекты электрохимических реакций фосфорилирования ароматических субстратов. *Стрекалова С.О., Хризанфоров М.Н., Гриненко В.В., Будникова Ю.Г.* 162

Библиометрический анализ сведений о конференциях по химии элементоорганических соединений в базе данных Всероссийского института научной и технической информации Российской академии наук. *Сухоручкина И.Н., Сухоручкина А.А.* 163

Информация по химии элементоорганических соединений в базах данных системы научно-технической информации Японии. *Сухоручкина И.Н., Сухоручкина А.А.* 164

|   |     |
|---|-----|
| Синтез (1R,2R)-1-арил-2-[проп-2-(ин)ен-илокси)метил]спиро[2,4]-гепта-4,7-дионов путем трехкомпонентного стереоселективного циклопропанирования. <i>Талыбов Г.М.</i>                               | 165 |
| Многофункциональная добавка для силоксановых резиновых смесей. <i>Тарамасова Д.Р., Рахматуллина А.П., Войлошиников В.М.</i>   | 166 |
| Гибридные фармакофоры на основе аддуктов N-сульфиниланилина с норборнадиеном. <i>Тевс О.А., Веремейчик Я.В., Лодочникова О.А., Племенков В.В., Литвинов И.А.</i>                                  | 167 |
| Синтез и биологическая активность 2-гидроксиарилзамещенных фосфониевых солей. <i>Терехова Н.В., Татаринов Д.А., Миронов В.Ф.</i>  | 168 |
| Диациетонид $\alpha$ -D-глюкофуранозы в синтезе хиральных солей дитиофосфорных кислот. <i>Тимушев И.Д., Шуматбаев Г.Г., Салихов Р.З., Низамов И.С., Батыева Э.С., Низамов И.Д., Черкасов Р.А.</i> | 169 |
| Моделирование фотоэлектронных спектров ацетилацетоната и бромацетилацетоната дифторида бора. <i>Тихонов С.А., Самойлов И.С., Крауклис И.В., Борисенко А.В., Вовна В.И.</i>                        | 170 |
| Синтез и изучение свойств комплексов Cu(II) на основе оксидов Р-пиридилсодержащих фосфоланов. <i>Тригулова К.Р., Шамсиева А.В., Мусина Э.И.</i>   | 171 |
| P*,P*-бисдиамидофосфитные лиганды с оксаламидным фрагментом в Pd-катализируемом асимметрическом алкилировании. <i>Трунина В.М., Гаврилов В.К., Зимарев В.С.</i>                                   | 172 |
| Rh(I) complexes with chiral sulfur-containing terpenoids as catalytic systems for ketone hydrosilylation. <i>Uvarov V.M., Il'ina M.A., de Vekki D.A.</i>  | 173 |
| Structure and properties of dianionic titanyl phthalocyanine salts. <i>Faraonov M.A., Krylova A.A., Fatalov A.M., Kuzmin A.V.</i>   | 174 |
| Реакции N-изопропил- $\alpha$ -хлорокетиминов с P(IV) дитиокислотами. <i>Хайруллин Р.А., Газизов М.Б., Кириллина Ю.С., Иванова С.Ю., Газизова К.С.</i>  | 175 |
| Синтезы на основе [4-(диэтиламино)фенил]дихлорфосфина. <i>Хайруллина О.Д., Ибрагимов Ш.Н., Газизов М.Б., Иванова С.Ю., Газизова К.С., Хайруллин Р.А., Кириллина Ю.С.</i>                          | 176 |
| Исследование структуры и спектральных характеристик соединений вида ЭХ <sub>3</sub> на основе ионной модели. <i>Халитов К.Ф., Новиков В.Ф., Халитов Ф.Г.</i>                                      | 177 |
| Research of complexation of vanadium (V) with rutin in water – ethanol solutions. <i>Khalitova A.I., Kenzhetaeva S.O., Sarsenbekova A.Zh., Abulyaissova L.K.</i>                                  | 178 |
| Особенности реакции 2-метил-1,4-нафтохинона с PH-фосфониевыми солями. <i>Хасиятуллина Н.Р., Гумерова С.К., Волошина А.Д., Сапунова А.С., Миронов В.Ф.</i>   | 179 |



|  |     |
|--|-----|
| Синтез и изучение структуры C,N-хелатных диаминокарбеновых комплексов платины(IV). <i>Черепанова Н.Д., Чулкова Т.Г., Боярский В.П., Селиванов С.И.</i>   | 180 |
| Isomerization of the IrBu·AlH <sub>3</sub> complex. <i>Chernysheva A.M., Weinhart M., Timoshkin A.Y.</i>   | 181 |
| Бромирование β-положений тетрафенилпорфиринов Pd(II). <i>Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.</i>  | 182 |
| Синтез и координационные свойства производных пиридилсодержащих фосфоланов. <i>Шамсиева А.В., Николаева Ю.А., Тригулова К.Р., Мусина Э.И., Карасик А.А.</i>  | 183 |
| Исследование реакции присоединения диорганилдитиофосфорных кислот к винилсилоксанам. <i>Шапкин Н.П., Славин Д.А., Хальченко И.Г.</i>   | 184 |
| Металл-катализируемая 1,2-дифункционализация алкенов. <i>Шарипов М.Ю., Василькова О.В., Карпов И.Д., Бурдейный М.Л., Терентьев А.О.</i>  | 185 |
| R-пулегон в реакции с Р-Н фосфониевыми солями. <i>Шемахина М.Э., Немтарев А.В., Хасиятуллина Н.Р., Миронов В.Ф.</i>  | 186 |
| Цинхониновые соли дитиокислот фосфора на основе диацетонида α-D-галактопиранозы. <i>Шуматбаев Г.Г., Салихов Р.З., Низамов И.Д., Батыева Э.С., Низамов И.С., Черкасов Р.А.</i>  | 187 |
| Комплексообразующие свойства N,N,N',N'-тетраakis(о-этил-гидроксифосфорилметил)-1,2-диаминоэтана и -1,4-диаминобутана. <i>Шурыгин И.Д., Гарифзянов А.Р., Черкасов Р.А.</i>  | 188 |
| Волокнообразующие цирконийтанталкарбосиланы – прекурсоры SiC волокон, модифицированных карбидами циркония и тантала. <i>Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В., Блохина М.Х., Королев А.П.</i>                          | 189 |
| Волокнообразующие органомэганнийоксантирийоксанолюмоксаны – предшественники модифицированных волокон Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <i>Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Алухтина Т.Л., Жигалов Д.В.</i>                      | 190 |
| Механистическое изучение электрохимического окислительного фосфорилирования гетероазолов. <i>Юрко Е.О., Грязнова Т.В., Холин К.В., Будникова Ю.Г.</i>  | 191 |
| Исследование внутримолекулярных трансформаций пара-пирролфенилнитрозооксида. <i>Юсупова А.Р., Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л.</i>  | 192 |
| Перенос заряда и взаимодействие фталоцианина марганца с F4-TCNQ. <i>Ившин К.А., Катаева О.Н., Метлушка К.Е., Альфонсов В.А., Хризанфоров М.Н., Будникова Ю.Г., Сияяшин О.Г., Крупская Ю., Катаев В., Бюхнер Б., Кнупфер М.</i> | 193 |
| Структура хиральных тиофосфорилированных тиомочевин, их комплексов в энантиоцистом и рацемическом виде. <i>Ямалева З.Р., Метлушка К.Е., Садкова</i>  | 194 |

*Д.Н., Никитина К.А., Пацагин А.В., Хризанфоров М.Н., Лодочникова О.А., Ившин К.А., Катаева О.Н., Альфонсов В.А.*

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| <b><i>ОГЛАВЛЕНИЕ</i></b>           | 195 |
| <b><i>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ</i></b>  | 209 |
| <b><i>ИНФОРМАЦИЯ СПОНСОРОВ</i></b> | 217 |



**АВТОРСКИЙ**  
УКАЗАТЕЛЬ

**A**

Abulyaissova L.K. 178  
Afri M. 37  
Alabugin I.V. 12  
Antonov A.S. 24  
Asylkhanov Zh.S. 137

**B**

Bardakov V.G. 24  
Baukov Yu.I. 41  
Bekro Y.-A. 6  
Borisova N.B. 148  
Borodachev A.V. 73, 75  
Budnikova Yu.H. 117  
Burganov T.I. 32, 74, 146  
Burilov A.R. 6, 27, 117

**C**

Chernysheva A.M. 181

**D**

Dmitriev M.E. 73, 75  
Dobrynin A.B. 27

**E**

Eltaev A.S. 27

**F**

Faraonov M.A. 174  
Fatalov A.M. 174  
Fedushkin I.L. 20  
Filippov O.A. 21

**G**

Gafurov Z. 4  
Giambastiani G. 4  
Golovanov I.S. 50  
Gruzman A. 37

**H**

Heinl S. 7  
Hey-Hawkins E. 32

**I**

Il'ina M.A. 173  
Ioffe S. L. 50

**J**

Jurkschat K. 5

**K**

Kachalkina S.G. 24

Katsyuba S.A. 32, 74, 146  
Kenzhetaeva S.O. 178  
Khalitova A.I. 178  
Khrizanforova V.V. 117  
Khodakov A.Y. 148  
Klimochkin Yu.N. 152  
Knyazeva I.R. 117  
Korlyukov A.A. 41  
Kornev A.N. 36  
Korshin E.E. 37  
Kramarova E.P. 41  
Krylova A.A. 174  
Kuzmin A.V. 174

**L**

Lonnecke P. 32  
Lyubov D.D. 4  
Luconi L. 4

**M**

Matveeva V.I. 6, 117  
Miluykov V.A. 32, 74, 146  
Mueller J. 7  
Mukanova M.S. 137

**N**

Negrebetsky Vad.V. 41  
Nikerov D.S. 152

**O**

Ordonsky V.V. 148  
Oshchepkova E.S. 32, 74, 146  
Ovchinnikov V.V. 42

**P**

Palczewski K. 37  
Panova Yu.S. 36  
dos Passos Gomes G. 12  
Peregudova A.S. 148  
Petrov A. 74  
Pirat J.-L. 6  
Pudovik M.A. 27

**R**

Ragulin V.V. 73, 75  
Reznikov A.N. 152  
Rossin A. 4

**S**

Sarsenbekova A.Zh. 178  
Savchenko V.G. 152  
Scheer M. 7

Schwarzmaier Ch. 7  
Sheyanova A.V. 36  
Shipov A.G. 41  
Shubina E.S. 21  
Sibiryakova A.E. 152  
Sinyashin O.G. 32, 146  
Sivaev I.B. 47  
Starikov A.S. 73, 75  
Strelnik A.G. 27  
Sukhorukov A. Yu. 50  
Sushev V.V. 36  
Syakaev V.V. 117  
Sycheva Ye.S. 137

## **T**

Timoshkin A.Y. 181  
Titov A.A. 21  
Trifonov A.A. 4  
Trifonov L. 37  
Tuci G.4

## **U**

Uvarov V.M. 173

## **V**

Vagapova L.I. 27  
de Vekki D.A. 173  
Vinyukov A.V. 73, 75  
Virieux D. 6  
Viskind O. 37  
Volle J.-N. 6

## **W**

Weinhart M. 181  
Wolf R. 8  
Weigand J.J 3

## **Y**

Yakhvarov D. 4, 22  
Yerzhanov K.B. 137

## **Z**

Zagidullin A.A. 32, 74, 146

## **A**

Абдрахманов А.М. 52  
Абдурахманова С.С. 100  
Аврамович Д.Д. 131  
Агапова Е.Н. 112, 132  
Агеева Т.А. 83  
Аксунова А.Ф. 80  
Акулов А.А. 59

Алексамян Д.В. 35  
Алексеева Е.В. 86  
Альфонсов В.А. 39, 141, 193, 194  
Аминева Н.А. 70  
Андреева М.А. 79  
Аникин О.В. 60, 120  
Антина Е.В. 161  
Апухтина Т.Л. 190  
Артюшин О.И. 72, 147  
Архипов Д.Е. 143  
Арынов К.Т. 96  
Асламазова Т.Р. 61, 62  
Ауешов А.П. 96  
Ахмадиев Н.С. 63  
Ахмадуллина Л.И. 89  
Ахметова В.Р. 63

## **Б**

Баев А.К. 64  
Байдина И.А. 65  
Байчурин Р.И. 98, 118  
Балабаев А.А. 66  
Балалаева И.В. 127  
Барабанов И.И. 67  
Баранова К.Ф. 68  
Батыева Э.С. 69, 140, 156, 169, 187  
Бауков Ю.И. 143  
Бахтияров Д.И. 80  
Бахтиярова Ю.В. 80  
Баярашов Е.Е. 25  
Белкова Н.В. 9, 115  
Белогорлова Н.А. 105  
Белов А.С. 92  
Белов Т.Г. 69  
Белусь С.К. 72  
Берестова Т.В. 70  
Блохина М.Х. 189  
Богданов А.В. 71  
Богдашев Н.Н. 151  
Бодыков Д.У. 155  
Болдырев В.С. 159  
Болотин Д.С. 26  
Бондаренко Н.А. 72, 147  
Борисенко А.В. 170  
Борисова Н.Е. 97  
Боярский В.П. 127, 180  
Брель В.К. 10  
Буданова У.А. 90  
Будникова Ю.Г. 11, 52, 85, 91, 119, 162, 191, 193  
Бумагина Н.А. 161  
Бурангулова Р.Н. 29

Бурдейный М.Л. 185  
Бурилов А.Р. 131  
Бухаров С.В. 131  
Быстрова А.В. 18  
Бюхнер Б. 193

## **В**

Вагапова Л.И. 131  
Вагизов Ф.Г. 140  
Валеева Ф.Г. 77, 125  
Валиева А.А. 29  
Вараксин М.В. 59, 84, 136, 142  
Василькова О.В. 185  
Вацадзе С.З. 12  
Веремейчик Я.В. 167  
Верещагина Я.А. 28, 104, 105  
Виноградов Д.С. 121  
Виттманн Т.И. 40  
Вовна В.И. 170  
Войлошников В.М. 154, 166  
Волкова Ю.А. 76  
Володин М.А. 30  
Волошин Я.З. 92  
Волошина А.Д. 88, 179

## **Г**

Габдрахманов Д.Р. 33, 77  
Габдуллин А.М. 108  
Гаврилов В.К. 95, 172  
Гаврилов К.Н. 99  
Гаврилова Е.Л. 29  
Газизов М.Б. 34, 116, 150, 175, 176  
Газизова К.С. 34, 175, 176  
Гайнанова Г.А. 125  
Гайнеев А.М. 89  
Гайнуллин А.З. 89  
Галимова М.Ф. 78  
Галимуллин Р.Н. 79  
Галкин В.И. 43, 79, 80  
Галкина И.В. 80  
Ганеева Ю.М. 82  
Гареев Б.М. 54  
Гарифзянов А.Р. 89, 188  
Гафуров З.Н. 45, 66, 81, 107, 111  
Гафуров М.Р. 30, 82  
Герасимова Т.П. 53, 91, 119  
Гизатов Р.Р. 70  
Глазкова М.Е. 83  
Глушко В.В. 46  
Голубев В.К. 103  
Горлов Д.А. 84, 136, 142  
Грачева И.Н. 82

Григорьев И.С. 127  
Гриненко В.В. 85, 162  
Гринвальд И.И. 48  
Гром С.И. 86  
Грушевская А.И. 48  
Грязнова Т.В. 85, 191  
Губайдуллин А.Т. 29  
Губанова Ю.О. 87  
Гумерова С.К. 88, 179  
Гусарова Н.К. 28

## **Д**

Давлетшина Н.В. 89  
Данилова А.С. 134  
Дао Зань Ха 151  
Дениева З.Г. 90  
Деревянко И.А. 158  
Димухаметов М.Н. 17  
Додонов В.А. 31  
Джамбастиани Д. 66, 81, 107, 111  
Джемилев У.М. 108  
Добрынин А.Б. 78  
Додонов В.А. 126, 160  
Догадина А.В. 113  
Доленговский Е.Л. 91  
Дудкин С.В. 92  
Дьячков А.В. 149  
Дюсекеева А.Т. 93  
Дядченко В.П. 115

## **Е**

Егоров Д.М. 113  
Егорова М.А. 46  
Ермолаев В.В. 109  
Еруханов Д.Ю. 131  
Ефремов А.Н. 94

## **Ж**

Жаркова Г.И. 65  
Жданов А.П. 13  
Жеглов С.В. 95  
Жигалов Д.В. 189, 190  
Жижин К.Ю. 13  
Жилкибаев О.Т. 96  
Жмышкова Ю.С. 87  
Жусупов С. 157

## **З**

Заварзин И.В. 76  
Закирова Г.Г. 97  
Захаров С.В. 77  
Захарова Л.Я. 33, 77, 125

Зеленков Л.Е. 101  
Зеленская В.С. 98  
Зимарев В.С. 99, 144, 172  
Зиядуллаев О.Э. 100

## **И**

Ибрагимов А.Г. 63  
Ибрагимов Ш.Н. 176  
Иванов Д.М. 38, 101, 102, 123  
Иванов К.Л. 115  
Иванов Н.С. 57  
Иванов П.А. 134  
Иванова С.Ю. 34, 116, 150, 175, 176  
Ившин К.А. 39, 89, 193, 194  
Илюшин М.А. 103  
Индейкин Е.А. 134  
Исмагилов Р.К. 150  
Исмагилова Р.Р. 28, 104, 105  
Исмиев А.И. 106  
Ишуткина Н.А. 132

## **К**

Кагилев А.А. 107  
Кадикова Р.Н. 108  
Кадыргулова Л.Р. 109  
Калагаев И.Ю. 48  
Камагуров С.Д. 110  
Кантюков А.О. 111  
Капустин Р.В. 48  
Капустина С.И. 112  
Карасик А.А. 40, 78, 115, 183  
Каримова Р.Ф. 150  
Карпов И.Д. 185  
Карцев Д.Д. 113  
Катаев В. 193  
Катаева О.Н. 39, 89, 141, 193, 194  
Кездикбаева А.Т. 93  
Кенжетаева С.О. 114  
Кетков С.Ю. 130  
Кинжалов М.А. 38  
Киреев Н.В. 115  
Кириллина Ю.С. 34, 116, 175, 176  
Кирютин А.С. 115  
Киселев В.Д. 13, 60, 120  
Клапшина Л.Г. 127  
Кнупфер М. 193  
Козлов А.С. 76  
Козлов В.А. 35  
Козлов М.А. 76  
Койфман О.И. 83  
Комарова О.В. 118  
Комков А.В. 76

Колпакова Е.В. 43, 79  
Кононов А.И. 119  
Конченко С.Н. 15  
Копчук Д.С. 142  
Копцева Т.С. 160  
Корлюков А.А. 143  
Корнилов Д.А. 60, 120  
Королев А.П. 189  
Котенев В.А. 61, 62  
Крауклис И.В. 170  
Кривелева А.С. 121  
Крупская Ю. 193  
Крутов И.А. 29  
Крылова А.А. 122  
Крюкова М.А. 38, 123  
Кузина Л.Г. 70  
Кузнецов Н.Т. 13  
Кузнецова А.А. 105  
Кузнецова Д.А. 77  
Кузьмин А.В. 122  
Кузьмин И.С. 124  
Курамшин А.И. 43, 79  
Курманова А.Ф. 93  
Куропатов В.А. 130  
Кутжанова К.Ж. 93  
Кушназарова Р.А. 125  
Кушнерова О.А. 126

## **Л**

Латыпов Ш.К. 40  
Лебедь Е.Г. 92  
Левин О.В. 86  
Лермонтова С.А. 127  
Литвинов И.А. 167  
Лобов А.А. 63  
Логинова Ю.Д. 12  
Лодочникова О.А. 39, 167, 194  
Ломовская Н.Ю. 61, 62  
Ломовской В.А. 61, 62  
Лопатин М.А. 130  
Лукина Д.А. 128  
Лукони Л. 66, 81, 107, 111  
Лукоянов А.Н. 128  
Лысенко К.А. 16

## **М**

Макаренко С.В. 98, 118  
Максимова М.Г. 99, 129  
Малафеева Э.В. 133  
Мальшева С.Ф. 28, 105  
Мамардашвили Н.Ж. 182  
Мамин Г.В. 29, 82



Маркин Г.В. 130  
Марфин Ю.С. 161  
Масленникова В.И. 46  
Матвеева А.Г. 147  
Матвеева В.И. 131  
Матюхин А.Ю. 149  
Махаева Г.Ф. 158  
Машковцев Д.Н. 86  
Менькова П.С. 112, 132  
Метлушка К.Е. 39, 141, 193, 194  
Милоков В.А. 91, 109  
Минаева Е.В. 157  
Минеева Н.С. 133, 134  
Миргородская А.Б. 33, 125  
Миронов В.Ф. 17, 51, 71, 88, 168, 179, 186  
Мирочник А.Г. 52  
Михайлов Г.П. 135  
Михайлова К.В. 133  
Мозговой О.С. 108  
Моисеев С.К. 55  
Мосеев Т.Д. 84, 136, 142  
Музафаров А.М. 18  
Муканова М.С. 138  
Муратбекова А.А. 157  
Мусин Р.Р. 78  
Мусина Э.И. 40, 78, 115, 171, 183  
Мустафин А.Г. 70  
Мустафина А.Р. 53

## Н

Насыров И.Р. 89  
Немтарев А.В. 17, 186  
Ненашев А.С. 121  
Низамов И.Д. 69, 140, 156, 169, 187  
Низамов И.С. 69, 140, 156, 169, 187  
Никитин Е.Н. 139, 140  
Никитина К.А. 39, 141, 194  
Никифоров Е.А. 84, 136, 142  
Николаева Ю.А. 183  
Николин А.А. 143  
Новиков А.С. 38, 102, 123  
Новиков И.М. 95, 144  
Новиков В.Ф. 177  
Носов Р.В. 145  
Нуркадилов Д.К. 93

## О

Олжабаева А.К. 157  
Омашева А.В. 114  
Орлинский С.Б. 30, 82  
Отамухамедова Г.К. 100  
Ощепков М.С. 110

## П

Павлов А.А. 115  
Павлюкова Ю.Н. 103  
Падня П.Л. 25  
Пасечник М.П. 147  
Пашагин А.В. 39, 194  
Паширова Т.Н. 33  
Перегудов А.С. 147  
Петров К.А. 33  
Пинюгин А.В. 149  
Писцова А.Л. 150  
Питерская Ю.Л. 112  
Племенков В.В. 167  
Плотникова А.В. 43  
Поддельский А.И. 44  
Подложнюк Н.Д. 52  
Подругина Т.А. 56, 121, 158  
Поздеев О.К. 80  
Пригорелов Г.А. 151  
Пудовик М.А. 131  
Пустолайкина И.А. 93  
Пырова М.А. 134

## Р

Разумов В.Ф. 19  
Рамазанов И.Р. 108  
Рахматуллина А.П. 154, 166  
Романов Р.С. 56  
Румянцев Е.В. 161

## С

Савкина С.А. 92  
Садкова Д.Н. 39, 141, 194  
Садыков Е.Х. 101  
Садыков Р.А. 154  
Салахов Р.Х. 155  
Салихов Р.З. 69, 140, 156, 169  
Салькеева А.К. 157  
Салькеева Л.К. 157  
Саматов С.Б. 100  
Самигуллина А.И. 29  
Самойлов И.С. 170  
Салихов Р.З. 185  
Сапегин А.В. 102, 123  
Сапунова А.С. 88, 179  
Сафиуллин Р.Л. 192  
Сахапов И.Ф. 45  
Свистунова И.В. 52  
Себякин Ю.Л. 90  
Сейтжанова М.А. 155  
Селиванов С.И. 180  
Семейкин А.С. 151

Семенов В.Э. 77  
Сергунова В.Э. 56, 158  
Серкова О.С. 46  
Сизов В.В. 86  
Синяшин К.О. 139  
Синяшин О.Г. 29, 33, 53, 91, 119, 193  
Скатова А.А. 31, 128  
Славин Д.А. 184  
Слитиков П.В. 158  
Смолянинов И.В. 44  
Соколов В.Г. 160  
Соломонов А.В. 161  
Спирин И.А. 48  
Стещенко А.А. 49, 52  
Стойков И.И. 25, 145  
Стороженко П.А. 112, 132, 189, 190  
Стрекалова С.О. 85, 162  
Стрельник И.Д. 115  
Сугралина Л.М. 114  
Сумянова Ц.Б. 97  
Суходолов Н.Г. 57  
Сухоручкина И.Н. 163, 164  
Сухоручкина А.А. 163, 164

## **Т**

Тайшибекова Е.К. 157  
Талыбов Г.М. 165  
Тарамасова Д.Р. 166  
Татаринов Д.А. 51, 168  
Тверьянович А.С. 103  
Тверьянович Ю.С. 103  
Тевс О.А. 167  
Темников М.Н. 18  
Теренжев Д.А. 139  
Терентьев А.О. 185  
Терехова Н.В. 51, 168  
Тимушев И.Д. 169  
Титов А.А. 68  
Тихонов С.А. 170  
Ткаченко С. В. 110  
Толепбек И.С. 114  
Топорков Г.А. 124  
Третьякова Г.О. 49, 52  
Тригулова К.Р. 171, 183  
Трунина В.М. 172  
Туник С.П. 68

## **Ф**

Фараонов М.А. 122  
Фаталов А.М. 122  
Федоренко Е.В. 52  
Федоренко С.В. 53

Федюшкин И.Л. 31, 128, 160  
Филатов А.В. 134  
Фирсин И.Д. 99, 129, 144  
Фролова С.Ю. 110

## **Х**

Хайруллин Р.А. 34, 116, 175, 176  
Хайруллина О.Д. 176  
Халитов К.Ф. 177  
Халитов Ф.Г. 177  
Хальченко И.Г. 184  
Хасиятуллина Н.Р. 17, 88, 179, 186  
Хаяров Х.Р. 29  
Хмелевская Ю.А. 133  
Холин К.В. 53, 191  
Хризанфоров М.Н. 39, 53, 85, 91, 109, 119, 162, 193, 194  
Хрипун В.Д. 57  
Хурсан С.Л. 192

## **Ц**

Царькова К.В. 72, 147  
Цивадзе А.Ю. 61, 62

## **Ч**

Чайникова Е.М. 192  
Чарушин В.Н. 59, 84, 136, 142  
Чачков Д.В. 28, 104, 105  
Черепанова Н.Д. 180  
Черкасов Р.А. 69, 89, 140, 156, 169, 187, 188  
Чибирев Е.О. 89  
Чижова Н.В. 182  
Чулкова Т.Г. 180  
Чупахин О.Н. 59, 84, 136, 142  
Чурусова С.Г. 35  
Чучелкин И.В. 95, 129

## **Ш**

Шавырин А.С. 130  
Шакирова Ю.Р. 68  
Шамсиева А.В. 171, 183  
Шапкин Н.П. 184  
Шарипов Г.Л. 54  
Шарипов М.Ю. 185  
Шарутин В.В. 87, 92  
Шарутина О.К. 85, 94  
Шаталова Н.И. 29  
Шевалдина Е.В. 55  
Шекуров Р.П. 53, 91, 119  
Шемахина М.Э. 186  
Шерстюк А.В. 149

Шоинбекова С.А. 96  
Шубина Е.С. 68, 115  
Шувалов М.В. 56, 158  
Шугалей И.В. 103  
Шулаева М.П. 80  
Шуматбаев Г.Г. 69, 139, 140, 156, 169,  
187  
Шурыгин И.Д. 188  
Шутова О.Г. 112, 132

## **Щ**

Щербакова Г.И. 189, 190  
Щербаков Н.В. 57

## **Ю**

Ю В.К. 138  
Юрко Е.О. 191  
Юрковская А.В. 115  
Юсупова А.Р. 192  
Юсупова Т.Н. 82

## **Я**

Ямалеева З.Р. 194  
Яхваров Д.Г. 45, 66, 81, 107, 111



# **ИНФОРМАЦИЯ** СПОНСОРОВ



Группа компаний "Химмед" успешно работает на рынке уже более 27 лет. Поставляемый нами товар всегда высочайшего качества. Гарантия тому - отлаженные контакты с непосредственными производителями, скорость и качество поставки товара, высокий профессионализм нашей команды.

Мы являемся официальным дистрибутором ведущих компаний, таких как Merck, Thermo Fisher Scientific, Honeywell, Acros Organics, Scharlab, U.S. Pharmacopeia, British Pharmacopoeia, Bio-technie, The European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare, Carl Roth, SERVA, Biofac, Reagecon, LGC, Molekula, Alfa Aesar, IKA, TLC, TRC, и др.

Компания "Химмед" является дилером мировых лидеров в области производства тонкой химии и современного наукоемкого лабораторного оборудования: AND, Phenomenex, RigoI, Eppendorf, Memmert, Marienfeld, Simax, Dupont, Brewer Science, Binder, Santa Cruz Biotechnology, Entegries, Miele, Hitachi, Macherey Nagel, Olympus, Simax, Schott, VWR, ЛАМО и др.

Мы поставляем:

- Химические реактивы, индикаторы, растворители ведущих отечественных и зарубежных производителей для лабораторных и научных исследований.
- Биохимическую продукцию.
- Лабораторное оборудование, приборы, мебель, посуду отечественного и импортного производства для оснащения лабораторий.
- Аналитические приборы и хроматографию.
- Средства дезактивации радиоактивных загрязнений.

Мы стремимся к установлению долгосрочных взаимовыгодных отношений с потребителями и знаем, что наш успех зависит от успешной работы наших партнеров и клиентов.

**МЫ НАДЕЕМСЯ, ЧТО НАША КОМПАНИЯ СТАНЕТ НЕЗАМЕНИМЫМ ПОМОЩНИКОМ В ВАШЕЙ РАБОТЕ!**

ООО «Химмед – Поволжье»

[www.chimmed.ru](http://www.chimmed.ru)

Региональное представительство: 420081, Казань, ул.Седова, д.22

Тел./ факс: (843)273-67-61, 272-97-86

Центральный офис: 115230 Москва, Каширское шоссе, д.9, корп.3

тел. (495) 728-41-92



**Н**ачиная с 2004 года, наша группа компаний зарекомендовала себя в качестве надежного и добросовестного поставщика во всех ведущих научных и учебных учреждениях г. Казани.

У нас вы всегда сможете заказать все, что необходимо для обеспечения нормального функционирования современной научно-исследовательской лаборатории: химические и биохимические реактивы, посуду и расходные материалы, лабораторное оборудование ведущих отечественных и зарубежных производителей, лабораторную мебель.

Мы всегда рады подобрать оптимальный вариант закупки, исходя из Ваших средств, сроков поставки и других факторов. Думается, что немаловажным будет для Вас и тот факт, что большинство продукции поставляется нами по ценам производителей или их официальных российских представителей. Доставка продукции осуществляется нами в пределах Казани бесплатно.

С уважением и надеждой на взаимовыгодное сотрудничество.

Заместитель директора по развитию ГК «ТатХимПродукт»  
Ефремов Александр Валериевич  
Телефон/факс: +7 843 278-31-18, доб. 112; тел. моб. +7 917 877-31-67  
alex130768@gmail.com  
www.tatcp.ru

# КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОХОДИТ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:



РОССИЙСКИЙ  
ФОНД  
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

