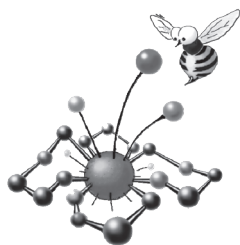


Российская академия наук  
Министерство образования и науки Российской Федерации  
Отделение химии и наук о материалах РАН  
Научный совет по органической и элементоорганической химии РАН  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УРО РАН  
Северо-Кавказский федеральный университет  
Уральский федеральный университет

# **XVI МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

---



**14–16 сентября 2013 года**

---

**Пятигорск,  
Россия**

### **Международный научный комитет конференции**

Сопредседатели:	академик РАН Коновалов А.И.	чл.-корр. РАН Анаников В.П.
	академик РАН Чупахин О.Н.	чл.-корр. РАН Антипин И.С.
	академик РАН Минкин В.И.	чл.-корр. РАН Бачурин С.О.
	академик РАН Белецкая И.П.	чл.-корр. РАН Койфман О.И.
	академик РАН Бубнов Ю.Н.	чл.-корр. РАН Кукушкин В.Ю.
	академик РАН Егоров М.П.	чл.-корр. РАН Нифантьев Н.Э.
	академик РАН Зефиоров Н.С.	чл.-корр. РАН Русинов В.Л.
	академик РАН Матишов Г.Г.	д. х. н., проф. Аксенов А.В.
	академик РАН Новаков И.А.	
	академик РАН Синяшин О.Г.	
	академик РАН Тартаковский В.А.	
	академик РАН Трофимов Б.А.	
	академик РАН Чарушин В.Н.	
академик ПАН Małosza M.		

Секретарь: к. х. н. Лобач Д.А.

Председатель организационного комитета: Аксенов А.В., д. х. н., проф.

Технический секретарь: Щербаков С.В.

XVI молодежная школа-конференция по органической химии : сборник научных статей. – Ставрополь: Изд-во СКФУ, 2013. – 138 с.

ISBN 978-5-9296-0667-0

© Авторы статей, 2013.

# ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

## 13 сентября 2013 года

09.00–21.00 Регистрация участников конференции.

09.00–17.00 Экскурсии.

## 14 сентября 2013 года

08.00–09.00 Регистрация участников школы-конференции.

09.00–10.00 Открытие конференции.

10.00–13.00 Утреннее заседание. Лекции ведущих ученых.

Председатель — академик РАН О. Н. Чупахин (*г. Екатеринбург*)

10.00–10.40 академик РАН В. Н. Чарушин (*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург*). Катализируемая и некатализируемая металлами C–H функционализация аренов и гетаренов.

10.40–11.20 профессор А. В. Аксенов (*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь*). Электрофильное аминирование аренов: более 100 лет усилий, и каков результат?

11.20–11.40 Кофе-пауза.

- Председатель — акад. РАН В. Н. Чарушин (г. Екатеринбург)
- 11.40–12.20 prof. M. Makosza (*Institute of Organic Chemistry PAN, Poland*). Reactions of nucleophiles with nitroarenes. How they proceed.
- 12.20–13.00 проф. А. Я. Тихонов (*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск*). 1,2- и 1,3-Гидроксиламинооксимы в синтезе гетероциклических соединений.
- 13.00–14.00 Перерыв.
- 14.00–18.30 Вечернее заседание. Устные доклады молодых ученых.  
Председатель — prof. M. Rubin (*USA*).
- 14.00–14.15 доц. А.С. Ляховненко (*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь*). Синтезы на основе электрофильного аминирования азидом натрия в ПФК.
- 14.15–14.30 М. С. Валова (*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург*). Реакция с управляемой селективностью с участием халконо-подандов.
- 14.30–14.45 Г.А. Коваленко (*Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар*). Синтез и превращения 1-(5-метилфурфурил)бензимидазолов.
- 14.45–15.00 А.Н. Смирнов (*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь*). Синтез, превращения и биологическая активность индолилацетогидроксамовых кислот.
- 15.00–15.15 доц. Д.А. Лобач (*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь*). Методы пери-аннелирования шестичленных карбо- и гетероциклов на основе раскрытия цикла азинов в ПФК.
- 15.15–15.30 С.А. Попова (*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*). Алкилирование резорцина камфеном на нанесенных гетерополикислотах.
- 15.30–15.45 В.М. Редькин (*Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар*). Бензо- и гетероаннелированные 1,4-дiazепины: синтез, стереостроение и реакционная способность.
- 15.45–16.00 Т. Н. Бородина (*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск*). Н-Н взаимодействие в фенантрене.
- 16.00–16.30 Кофе-Пауза
- Председатель — И. В. Боровлев (г. Ставрополь).
- 16.30–16.45 Л. А. Шумилова (*Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, г. Ярославль*). Синтез сульфамидных производных изоксазола.
- 16.45–17.00 В. С. Барнакова (*Иркутский институт химии СО РАН, г. Иркутск*). Однореакторный синтез пирролов из кетонов, гидроксиламина и дихлорэтана в системе КОН/ДМСО.

- 17.00–17.15 Е. А. Бородина (*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск*). Синтез (N-акрилоил)пиперазинозамещенных полифторхалконов.
- 17.15–17.30 Г. Ш. Гимазетдинова (*ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань*). Бифункциональные производные дикарбоновых кислот на основе 1,3-альтернат тетратиакликс[4]аренов: Синтез, структура и свойства.
- 17.30–17.45 Е. О. Горбачева (*Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва*). Шестичленные циклические нитронаты как 1,3-диполи в [3+3]-циклоприсоединении с донорно-акцепторными циклопропанами. Синтез бициклических нитрозоацеталей нового типа.
- 17.45–18.00 Дян Ок Тон (*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск*) 1,1-Дифторнафталин-2(1H)-он в реакции Дильса-Альдера.
- 18.00–18.15 П. А. Заикин (*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск*). Фторирование ароматических соединений NF-реагентами в отсутствие растворителя
- 19.00–19.30 Ужин.
- 19.30–22.00 Фуршет.

### 15 сентября 2013 года

- 09.30–13.30 Утреннее заседание.  
Председатель — проф. А. В. Аксенов (*г. Ставрополь*).
- 09.30–10.10 A. Malkov (*Loughborough University, UK*). Cross-aldol reactions of heterocyclic ketones catalyzed by leucinol: a mechanistic investigation and application in the enantioselective synthesis of Convolutamydine A and Speranskatine A.
- 10.10–10.50 акад. РАН М. С. Юнусов (*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г. Уфа*). Электрофильное ипсо-замещение в урацилах.
- 10.50–11.20 проф. А. В. Бутин (*Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь*). Фураны как синтетические эквиваленты 1,4-дикетонов в органическом синтезе.
- 11.20–11.40 Кофе-пауза.  
Председатель — акад. РАН М. С. Юнусов (*г. Уфа*).
- 11.40–12.20 проф. В. Г. Ненайденко (*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва*). Гетероциклические циркулены – химические цветки.



- 12.20–13.00 чл.-корр. НАН РА Г. Г. Данагулян (*Институт органической химии НАН РА, Армения*). Рециклизации пиримидинов (обзор и классификация).
- 13.00–14.00 Перерыв.
- 14.00–18.30 Вечернее заседание.  
Устные доклады молодых ученых.  
Председатель — проф. В. Г. Ненайденко (*г. Москва*).
- 14.00–14.15 к. х. н. А. С. Газизов (*ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань*). Реакции резорцина и его производных с азотсодержащими ацетальями. Синтез полифенольных и гетероциклических соединений.
- 14.15–14.30 к. х. н. А. М. Дёмин (*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург*). Алкоксисилановые реагенты для поверхностной модификации и стабилизации, магнитных наночастиц и квантовых точек.
- 14.30–14.45 доц. Т. А. Неволина (*Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь*). Фураны в синтезе 1,2-аннелированных пирролов.
- 14.45–15.00 Ю. П. Тавунова (*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону*). Реакции 4-нитробензодифуроксана с кросс-сопряженными триенами.
- 15.00–15.15 Е. Н. Чулаков (*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург*). Кинетическое разделение рацемических аминов при ацилировании хлорангидридами хиральных 2-арилалкановых кислот.
- 15.15–15.30 Д. Р. Касимова (*Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар*). Изучение влияния природы вицинального заместителя на направление гетероциклизации азидотиенопиридинов.
- 15.30–15.45 А. Р. Романов (*Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск*). Синтез трифторметилированных азотсодержащих гетероциклов.
- 15.45–16.00 Н. Л. Печникова (*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново*). Возможные пути модификации моно-мезо-фенилпорфиринов с использованием реакции ацилирования.
- 16.00–16.30 Кофе-пауза.
- Председатель — доц. И. В. Трушков (*г. Москва*).
- 16.30–16.45 А. М. Жиров (*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь*). DEAD в синтезе полиядерных соединений.
- 16.45–17.00 В. А. Постнов (*Ярославский государственный педагогический университет им. К. Д. Ушинского, г. Ярославль*). Синтез перспективных сульфаниламидных производных оксазола.



- 17.00–17.15 А.В. Смолобочкин (*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань*). Метод получения 2-арилпирролидинов реакцией резорцина и его производных с  $\gamma$  – (тио)уреидоацеталями.
- 17.15–17.30 Д.Н. Томилин (*Иркутский институт химии СО РАН, г. Иркутск*). Функционализированные 2-этинил-4,5,6,7-тетрагидроиндолы: синтез и реакции ацетиленовых заместителей.
- 17.30–17.45 Д.М. Архипова (*ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань*). Влияние структуры солей фосфония на стабильность и каталитическую активность наночастиц палладия.
- 19.00–23.00 Банкет.

**16 сентября 2013 года**

- 09.30–13.30 Утреннее заседание.  
Председатель — чл-корр.НАН РА Г.Г. Данагулян (*г. Ереван*).
- 09.30–10.10 prof. A. Pron (*Warsaw university of technology, Poland*) Heterocyclic organic semiconductors and organic metals with tunable spectroscopic, redox and electronic properties. Principles of design, synthesis and characterization.
- 10.10–10.50 проф. А. С. Фисюк (*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск*). Внутримолекулярная циклизация бифункциональных соединений — общий метод синтеза карбо- и гетероциклов. Закономерности процесса.
- 10.50–11.20 доц. И.В. Трушков (*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва*). Донорно-акцепторные циклопропаны. Большие возможности малых циклов.
- 11.20–11.40 Кофе-пауза.  
Председатель — проф. А. С. Фисюк (*г. Омск*).
- 11.40–12.20 prof. M. Rubin (*Kansas University, USA*). Stereoselective strain-release driven ring-retentive additions to cyclopropenes. (Monkey with a hand grenade reaction).
- 12.20–12.50 к. х. н. Н. А. Аксенов (*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь*). Нитроалканы в ПФК – новые реагенты для metal – free C–H - функционализации.
- 12.50–13.10 Презентации спонсоров
- 13.10–14.00 Перерыв.



- 14.00–18.30 Вечернее заседание.  
Устные доклады молодых ученых.  
Председатель — проф. А. В. Бутин (г. Пермь).
- 14.00–14.15 А. С. Костюченко (Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск). Новый подход к синтезу 3- замещенных 2,2'-би-тиофен-5-карбоновых кислот.
- 14.15–14.30 к. х. н. Е. В. Щегольков (Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург). Полифторсалициловые кислоты и их производные.
- 14.30–14.45 Е. В. Алопина (Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново) Модификация  $\beta$ -формилтетрафенилпорфиринов.
- 14.45–15.00 А. В. Краюшкина (ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань). Координационные полимеры на основе арил- и гетероарилдифосфиновых кислот: синтез, строение и свойства.
- 15.00–15.15 И. А. Лесина (Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону). Реакции нуклеофильного замещения и внутримолекулярного циклоприсоединения в ряду производных 1,2,4,5-тетразина.
- 15.15–15.30 Д. А. Мельникова (Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа). 7- Метилирование экдистероидов метилиодидом в литий-аммиачном растворе.
- 15.30–15.45 А. С. Кочубей (Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону). Реакции [3+2] и [4+2] циклоприсоединения к 7-арил-4,6-динитробензофуросанам.
- 16.00–16.30 Кофе-пауза.
- 16.00–18.30 Стендовая сессия
- 18.30–19.00 Закрытие школы-конференции.

**17 сентября 2013 года**

- 09.00–21.00 Экскурсии.
- 09.00–21.00 Отъезд участников конференции.





# ВЕДУЩИЕ СПЕЦИАЛИСТЫ

XVI молодежная школа-конференция по органической химии



Макоша	11
Малков	12
Прон	13
Рубин	14
Аксенов	15
Бутин	17
Герасимов	18
Данагулян	19
Ненайденко	20
Тихонов	21
Трушков	22
Фисюк	23
Чарушин	24
Юнусов	25





## Reactions of nucleophiles with nitroarenes. How they proceed

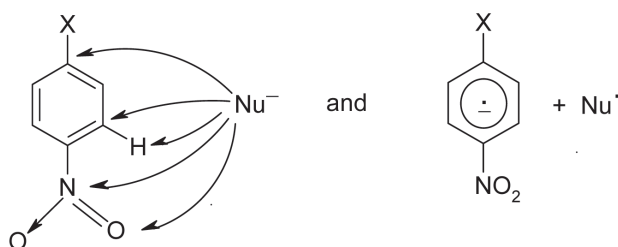
Mieczysław Mąkosza

Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences ul. Kasprzaka 44/52,  
PL-01-224 Warsaw, Poland. E-mail: icho-s@icho.edu.pl

Nitroarenes are unique electrophilic reagents able to react with nucleophiles in a variety of ways. Thus nucleophiles can add to the electron-deficient rings of nitroarenes in positions occupied by hydrogen and halogen (X) to form  $\sigma^H$  and  $\sigma^X$  adducts respectively to the nitrogen and oxygen atoms of the nitro group, abstract protons from the rings and transfer of single electron to form anion-radicals and radicals (SET).

All of these initial processes are followed by a variety of further transformations leading to final products.

For instance, further conversion of  $\sigma^H$  adducts can result in oxidative substitution, ONSH, vicarious substitution VNS, formation of nitroarenes, *cine*, *tele* etc substitution. On the other hand spontaneous departure of  $X^-$  from the  $\sigma^X$  adducts gives product of  $S_NAr$  reaction. The allylic Grignard reagents add to the nitrogen of the nitro group to form hydroxylamines whereas trialkyl and triarylphosphites afford deoxygenation to produce aryl nitrenes etc., etc.



In the lecture relations of rates of the initial processes as functions of the nature of nucleophiles and conditions and numerous reactions of nitroarenes with nucleophiles that are of great value for organic synthesis will be discussed.

## Cross-aldol reactions of heterocyclic ketones catalyzed by leucinol: A mechanistic investigation and application in the enantioselective synthesis of convolutamydine A and speranskatine A

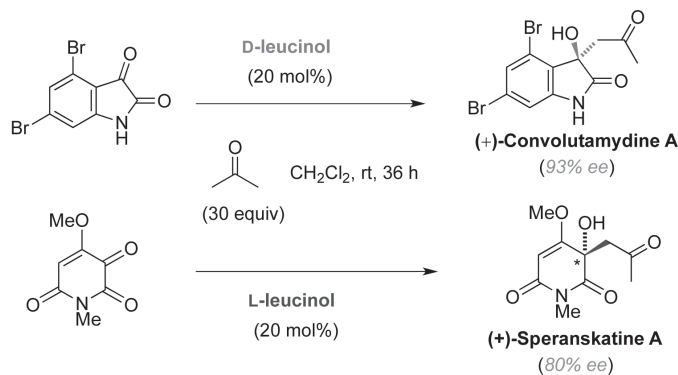
**Andrei V. Malkov**,<sup>\*,†,‡</sup>  
**Mikhail A. Kabeshov**,<sup>†,‡</sup>  
**Ondřej Kysilka**,<sup>‡</sup>  
**Marco Bella**,<sup>\*,†</sup>  
**Pavel Kočovský**,<sup>\*,‡</sup>

<sup>†</sup> Department of Chemistry, Loughborough University, Leics LE11 3TU, UK.

<sup>‡</sup> School of Chemistry, WestChem, Joseph Black Building, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, Scotland, UK;

<sup>†</sup> Department of Chemistry, University of Rome «La Sapienza», Piazzale Aldo Moro, 00185 Rome, Italy

Primary amino alcohols have been identified as efficient organocatalysts for an aldol condensation of activated ketones, such as isatin, with acetone and other sterically unhindered ketones. The acid-sensitive aldol products with a tertiary alcohol moiety, which are prone to racemisation, were obtained in high enantiomeric purity. This reaction has allowed an efficient enantioselective synthesis of natural convolutamydine A (93% ee with D-leucinol as catalyst)<sup>1</sup> and (+)-speranskatine A (80% ee with L-leucinol). In the case of convolutamydine A, the absolute configuration was confirmed by X-ray crystallography. The proposed mechanism was used to tentatively assign the absolute configuration of natural speranskatine A as (*S*)-(+).



The mechanistic investigation of the aldol reaction between isatins and acetone, catalysed by primary amino alcohols, identified the intermediate oxazolidine as a resting state of the catalyst. Experimental and computational studies unraveled the key role of water in generating the reactive *syn*-enamine from the rapidly formed oxazolidine. Further details will be discussed.

### References

- [1] Malkov, A. V.; Kabeshov, M. A.; Bella, M.; Kysilka, O.; Malyshev, D. A.; Pluháčková, K.; Kočovský, P. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5473.

## Heterocyclic organic semiconductors and organic metals with tunable spectroscopic, redox and electronic properties. Principles of design, synthesis and characterization\*

Bujak, P.<sup>a</sup>,  
Zagorska, M.<sup>a</sup>,  
Djurado, D.<sup>b</sup>  
*Pron. A.*<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, 00664 Warszawa, Poland; e-mail: apron@ch.pw.edu.pl

<sup>b</sup> INAC/SPrAM (UMR 5819, CEA-CNRS-Univ. J. Fourier-Grenoble 1) LEMOH, CEA Grenoble, France

Low and high molecular mass conjugated heterocyclic compounds constitute an interesting class of organic semiconductors used as active components of various organic electronic devices such as field effect transistors, ambipolar light emitting transistors, light emitting diodes, photovoltaic cells, photodiodes and others. Synthesis of these semiconducting compounds usually involves different types of C–C coupling reactions such as oxidative (chemical, electrochemical) Yamamoto, Kumada, Stille Sonogashira couplings as well as direct (hetero)arylation. All these methods will be outlined in the context of the preparation of semiconductors of controlled regioregularity and showing tunable redox, spectroscopic, electronic and optoelectronic properties. For polymeric semiconductors the effect of the polymerization conditions on the chain microstructure and molecular mass as well as its distribution will be discussed. The control of these macromolecular parameters is of crucial importance in view of the preparation of semiconducting layers of high performance. Principal characterization methods of the heterocyclic semiconductors in solution and in the solid state will be described such as UV-vis-NIR, photoluminescence and photoelectron spectroscopies, cyclic voltammetry, UV-vis-NIR, Raman and EPR spectroelectrochemistry. Special solution processing techniques used for the deposition of highly crystalline, oriented active layers of semiconductors on various substrates will be described. Finally, instructive examples of the fabrication of various electronic test devices by solution processing will be given.

### Acknowledgments

\* a part of research financed by the TEAM program entitled «New solution processable organic and hybrid (organic/inorganic) functional materials for electronics, optoelectronics and spintronics». TEAM/2011-8/6 (2012–2015)

## Stereoselective strain-release driven ring-retentive additions to cyclopropenes (Monkey with a hand grenade reaction)

Michael Rubin  
Marina Rubina

Department of Chemistry, University of Kansas;  
1255 Wescoe Hall Drive, Lawrence, KS 66049, USA; e-mail mrubin@ku.edu



Development of general methods for efficient preparation of stereo-defined cyclopropyl scaffolds is of paramount importance for medicinal and pharmaceutical chemistry. A number of significant contributions have been made to this area, mainly employing various types of [2+1]-cycloadditions or Michael-initiated 1,3-ring closures. Asymmetric modifications of these methods have become important instruments providing access to a variety of stereodefined cyclopropane-containing synthons. Relatively recently a new paradigm has been developed, utilizing highly selective addition reactions across the highly reactive strained double bond of cyclopropene. This methodology has taken small ring chemistry to the next level, allowing for easy access to an array of densely substituted stereo-defined cyclopropanes. Indeed, a large strain energy of cyclopropene (ca. 50 kcal/mol) makes it an excessive free energy reservoir and renders reactivity unthinkable for regular olefins. From

this perspective, possibility to control selectivity of these reactions should be challenging, but highly rewarding task.

In this presentation we will highlight highly diastereoselective transition-metal catalyzed reactions, involving additions of various metal hydride species to cyclopropenes.<sup>1</sup> These include hydrosilylation, hydrostannation, and hydroboration processes. Asymmetric versions of two latter processes<sup>2</sup> will also be demonstrated, and mechanistic rationales for the origins of asymmetric induction will be provided. Also, transition metal-catalyzed diastereoselective additions of dimetallic species to cyclopropenes<sup>1</sup> will be discussed.

Next, ring-retentive catalytic transformations, involving additions of X-H entities (where X is non-metal) will be described. These include Pd-catalyzed hydrophosphorylation and hydrophosphinylation processes,<sup>3</sup> as well as Rh-catalyzed asymmetric hydroformylation reaction.<sup>4</sup>

Next, some diastereoselective non-catalyzed nucleophilic additions will be featured, including additions of alkoxides, phenolates, thiolates, thiohenolates,<sup>5</sup> carboxamides, sulfonamides, anilines, and azoles.<sup>6</sup> Different modes of controlling the diastereoselectivity of these additions will be analyzed.

### References

- [1] (a) Trofimov, A.; Rubina, M.; Rubin, M.; Gevorgyan, V. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*(23), 8910–8920. (b) Rubina, M.; Rubin, M.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(39), 11566–11567.
- [2] (a) Rubina, M.; Rubin, M.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(24), 7198–7199. (b) (a) Rubina, M.; Rubin, M.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(12), 3688–3689.
- [3] Alnasleh, B. K.; Sherrill, W. M.; Rubin, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*(15), 3231–3234.
- [4] Sherrill, W. M.; Rubin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(41), 13804–13809.
- [5] (a) Alnasleh, B. K.; Sherrill, W. M.; Rubina, M.; Banning, J.; Rubin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(20), 6906–6907. (b) Banning, J. E.; Prosser, A. R.; Rubin, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*(7), 1488–1491. (c) Banning, J. E.; Prosser, A. R.; Alnasleh, B. K.; Smarker, J.; Rubina, M.; Rubin, M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*(10), 3968–3986.
- [6] (a) Prosser, A. R.; Banning, J. E.; Rubina, M.; Rubin, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*(18), 3968–3971. (b) Ryabchuk, P.; Rubina, M.; Xu, J.; Rubin, M. *Org. Lett.* **2012**, *14*(7), 1752–1755. (c) Banning, J. E.; Gentillon, J.; Ryabchuk, P. G.; Prosser, A. R.; Rogers, A.; Edwards, A.; Holtzen, A.; Babkov, I. A.; Rubina, M.; Rubin, M. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*(15), 7601–7616.

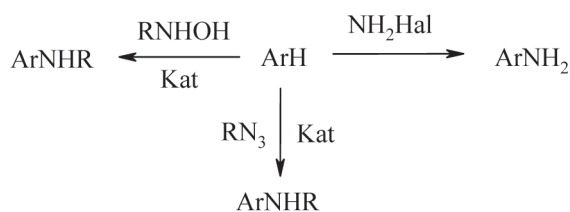
## Электрофильное аминирование аренов: более 100 лет усилий, и каков результат?

Аксенов А. В.

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

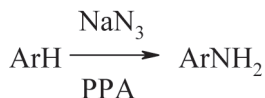
В докладе обобщены литературные данные, в том числе, работы, выполненные под руководством автора по аминированию аренов. Рассмотрены как многостадийные методы введения амино группы в ароматическое кольцо, так и прямое аминирование (амидирование) ароматических углеводородов. Основное внимание уделено электрофильному аминированию (амидированию) ароматических соединений.

Рассмотрены основные подходы включающие три основные системы реагентов: (1) галогенамины, (2) производные гидроксилamina, (3) азидоводородную кислоту и азиды<sup>1</sup>.

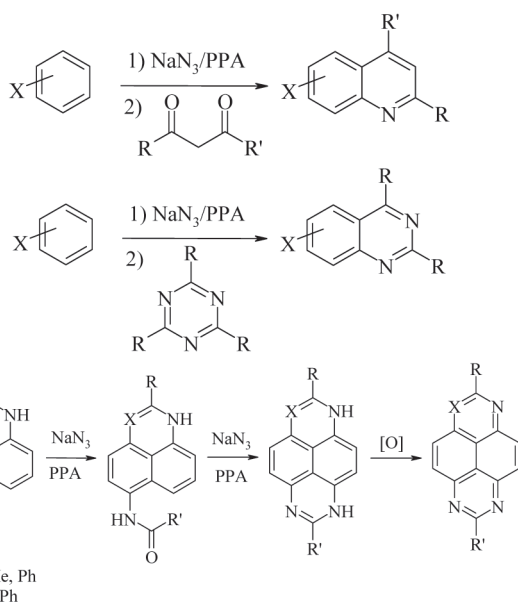


В докладе представлены результаты нашей группы в этом направлении, а именно два новых метода электрофильного аминирования.

Первый, предполагает использование нового реагента для одностадийного введения аминогруппы – азид натрия в ПФК<sup>2-4</sup>:



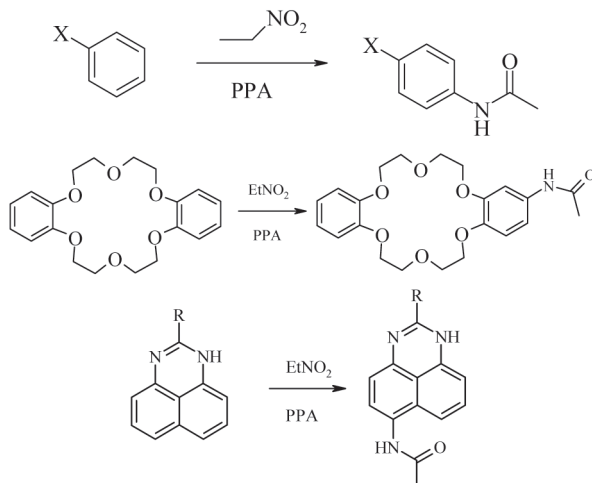
Достоинством метода является возможность совмещения аминирования с последующей гетероциклизацией. Это позволило разработать методы аннелирования различных содержащих азот ядер замещенным нафталином и бензолам. В случае бензолов in one pot удалось получить хинолины и хиназолины<sup>4,5</sup>, а также реализован метод *peri*-аннелирования пиримидинового кольца к азафеналенам<sup>6</sup>:

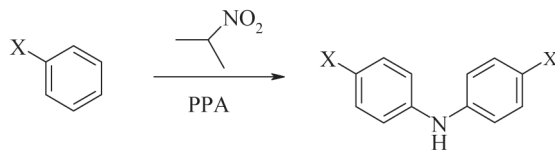


Второй наш подход основан на использовании алифатических нитросоединений.

Мы показали, что взаимодействие аренов с нитроэтаном в ПФК приводит к образованию соответствующих ацетанилидов с выходом 28–94%.

В реакцию вступает бензол, арены содержащие донорные заместители<sup>7</sup>, гетероциклы, такие как индолы<sup>7</sup>, краун-эфиры<sup>8</sup>, пиримидины<sup>9</sup>.





Обсуждаются особенности протекания некоторых реакций и границы их применимости.

#### Литература

- [1] А. В. Аксенов, Н. А. Аксенов, О. Н. Надеин, Ю. И. Смушкевич. *Обзорный журнал по химии*, **1**, 350 (2011).
- [2] А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов. *ХГС*, 1091 (2009).
- [3] А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, И. И. Левина. *ХГС*, 591 (2010).
- [4] А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, М. М. Кугутов. *ХГС*, 1559 (2010).
- [5] А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, М. М. Кугутов. *ХГС*, 143 (2010).
- [6] А. В. Аксенов, А. С. Ляховненко, Н. Ц. Караиванов, И. В. Аксенова. *ХГС*, 1418 (2010).
- [7] A. V. Aksenov, N. A. Aksenov, O. N. Nadein, I. V. Aksenova. *Syn. Lett.*, 2628 (2010).
- [8] А. В. Аксенов, Н. А. Аксенов, О. Н. Надеин, И. В. Аксенова. *ХГС*, 1730 (2010).
- [9] А. В. Аксенов, Н. А. Аксенов, О. Н. Надеин, А. Е. Цысь. *ХГС*, Т. 46. С. 1265 (2010).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-003004а).



## Фураны как синтетические эквиваленты 1,4-дикетонов в органическом синтезе

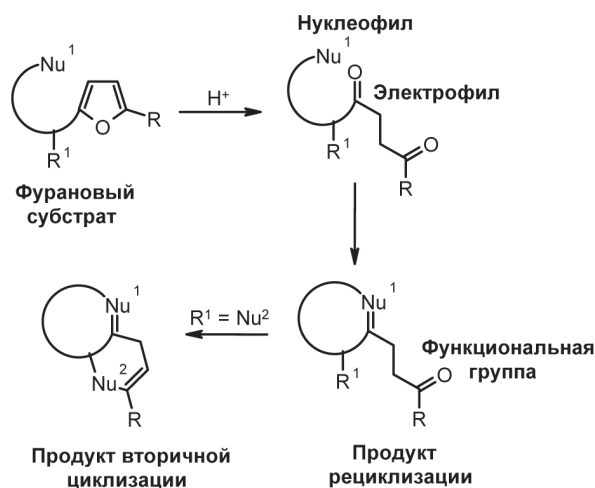
Бутин А.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Букирева 15, Пермь, 614990, Россия e-mail: alexander\_butin@mail.ru

Среди всех ароматических гетероциклов фуран занимает лидирующее место по разнообразию химических превращений. Будучи классическим объектом химии гетероциклических соединений, фуран отличается уникальным сочетанием стабильности и лабильности одновременно. Являясь ароматическим соединением, он имеет низкую энергию резонанса, поэтому легко теряет свою ароматичность, вступая в реакции циклоприсоединения, окисления, гидролитического и окислительного раскрытия кольца. Фурановые соединения являются прекурсорами 1,4-дикетонов, карбоновых кислот, ароматических соединений бензольного ряда и многих других классов соединений, поэтому не случайно, что фурановые субстраты занимают достойное место в современных стратегиях синтеза природных соединений и синтетических веществ, обладающих биологической активностью. Уникальность фурана заключается и в том, что, являясь  $\pi$ -избыточным гетероциклом, он легко подвергается реакции электрофильного замещения, что зачастую облегчает введение его в субстрат с необходимой структурой в качестве билдинг-блока.

В течение ряда лет нашей группой ведутся исследования внутримолекулярных рециклизаций фурановых соединений, в результате чего нам удалось разработать целый ряд методов построения гетероциклических систем. Хорошо известно, что производные фурана легко дают 1,4-дикарбонильные со-

единения в результате реакции раскрытия кольца, которая может протекать как по гидролитическому, так и по окислительному механизму. Карбонильная группа, являясь электрофильным центром, охотно вступает во взаимодействие с нуклеофилами. Наличие в исходном фурановом субстрате подходящих нуклеофильных заместителей позволяет в ходе раскрытия фуранового цикла осуществлять *one-pot* циклизации.



В докладе представлены результаты нашей группы и других авторов по применению реакций раскрытия фуранового кольца в синтезе алифатических, карбоциклических, ароматических и гетероциклических соединений. Обсуждаются особенности протекания некоторых реакций и границы их применимости.

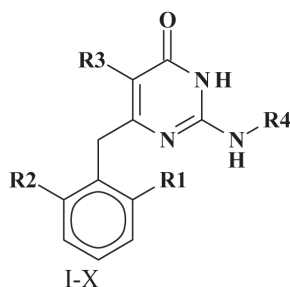
## Направленный синтез гибридных анти-ВИЧ-1 агентов на основе производных 6-бензилпиримидин-4(3H)-она

Новаков И.А.,  
Орлинсон Б.С.,  
Брунилина Л.Л.,  
Герасимов Е.Н.,  
Захарова Е.К.,  
Навроцкий М.Б.

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Волгоградский государственный технический университет»,  
alfentanyl@rambler.ru

Производные 6-бензилпиримидин-4(3H)-она привлекают значительное внимание как перспективные средства этиотропной терапии ВИЧ-инфекции [1]. Известно, что наибольшую анти-ВИЧ-1 активность в отношении дикого штамма ВИЧ-1 проявляют производные 2-[(арилалкил)сульфанил]-6-бензилпиримидин-4(3H)-она [2], в то время как наиболее широким спектром противовирусного действия обладают производные 6-бензил-2-(диалкиламино)пиримидин-4(3H)-она [3].

Нами были синтезированы и изучены на предмет способности угнетать активность обратной транскриптазы ВИЧ-1 гибриды указанных выше классов веществ и их более липофильные – адамантансодержащие аналоги:



Где:

R1 = R2 = H (I–VII); R1 = R2 = F (VIII); R1 = F, R2 = Cl (IX, X); R3 = CH<sub>3</sub> (I–IX), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH (X); R4 = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (I, VIII, IX), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (II),

4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (III, X), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (IV), 1-C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>CH<sub>2</sub> (V), 1-C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (VI), 1-C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>) (VII).

1-C<sub>10</sub>H<sub>15</sub> (1-Ad) – 1-адамантил.

Согласно данным биологических исследований, проведенных с использованием рекомбинантного гомодимера обратной транскриптазы ВИЧ-1, наиболее активным оказалось вещество VIII, превосходящее стандарт сравнения – Невирапин в 9–10 раз. Вещества, содержащие адамантановый фрагмент в боковой цепи при экзоциклическом атоме азота, оказались неактивны.

### Литература

- [1] Artico, M. // *Drugs Future*. – 2002. – Vol. 27. – P. 159-175.  
[2] C. Mugnaini [et. al.] // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2007. – Vol. 50. – P. 6580-6595.  
[3] D. Rotili [et al.] // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2012. – Vol. 55, №7. – С. 3558-3562.

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00144/13 и гранта 14.B37.21.0826 в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

## Рециклизации пиримидинов (обзор и классификация)

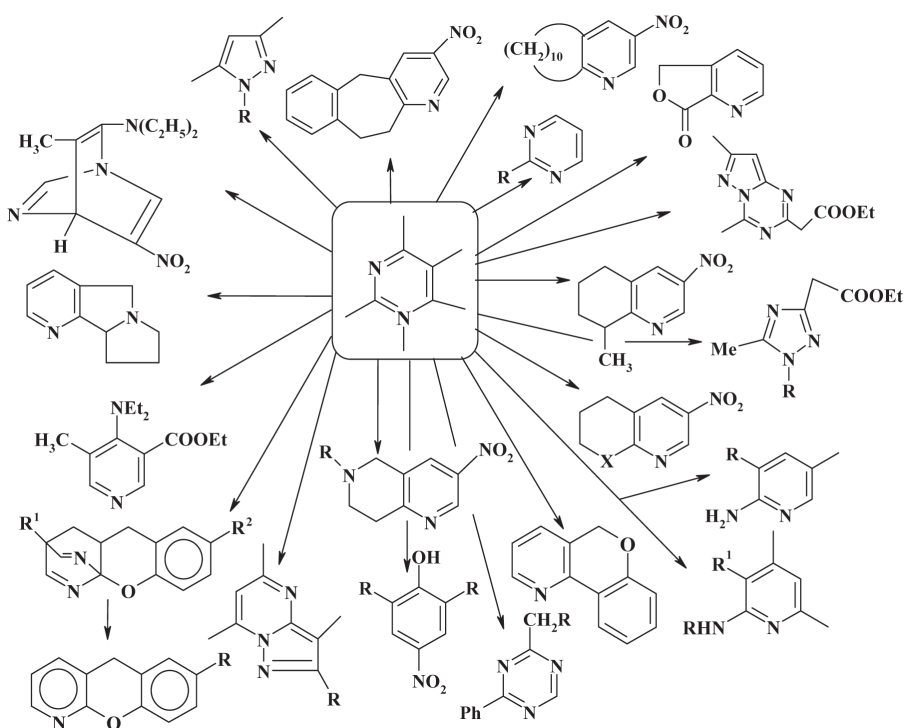
Данагулян Г. Г.

Российско-Армянский (Славянский) университет, Ереван, Армения.  
Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА

Институт органической химии, пр. Азатутян, 26, 0014, Ереван, Армения.  
e-mail: gdanag@email.com

Лекция посвящена обзору и классификации рециклизаций пиримидинов. Будут представлены как изомеризационные трансформации пиримидиновых систем, так и реакции, сопровождающиеся включением фрагмента нуклеофильного реагента в продукт превращения.

Рассматриваются реакции, сопровождающиеся замещением одного, двух, трех и четырех атомов пиримидинового кольца фрагментом реагента, а также схемы превращений. В результате отмеченных и анализируемых в лекции перегруппировок обеспечивается переход от производных пиримидинов к замещенным производным бензола, пиридина, пиримидина, триазина, пиразола, триазола, а также конденсированным системам на их основе.





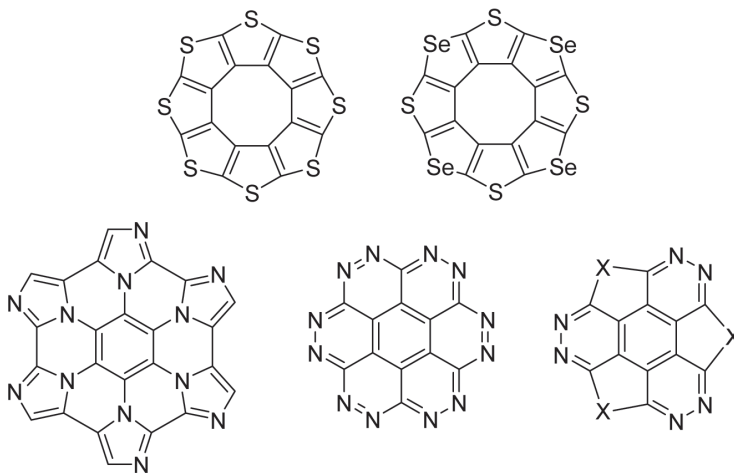
## Гетероциклические циркулены – химические цветки

Ненайденко В. Г.

Московский государственный университет, Химический факультет,  
E-mail: nen@acylium.chem.msu.ru

Создание новых органических соединений и материалов с определенной структурой и специфическими свойствами является одной из центральных проблем современной органической химии. Особенно важной задачей является синтез новых, ранее неизвестных типов соединений, появление которых может вызвать качественный скачок в данной области.

В докладе будут рассмотрены последние достижения в синтезе гетероциклических циркуленов – нового класса химических веществ.

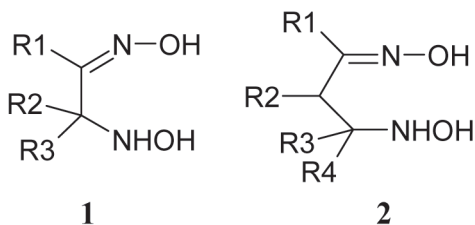


## 1,2- и 1,3-гидроксиламинооксимы в синтезе гетероциклических соединений

Тихонов А. Я.

ФБГУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, проспект акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090, Россия  
e-mail: alyatikh@nioch.nsc.ru

Обсуждаются возможности использования 1,2- (**1**), 1,3-гидроксиламинооксимов (**2**) в синтезе гетероциклических соединений. Особенностью этих соединений является наличие двух реакционноспособных групп (оксимной и гидроксиламинной), что позволяет получать, наряду с ациклическими соединениями, разные типы гетероциклических соединений, в том числе содержащих связь азот-кислород, N-оксиды гетероциклических соединений и нитроксильные радикалы [1]. Оксимная группа обуславливает существование гидроксиламинооксимов в виде *E*- и *Z*-изомеров, что нередко определяет направление гетероциклизации. В отдельных случаях реакции гетероциклизации могут происходить и без участия оксимной группы. Гидроксиламинооксимы были использованы в синтезе 4-, 5-, 6-, 7- и 8-членных гетероциклических соединений.

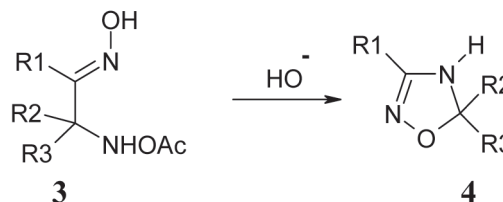


Результаты конденсации соединений **1** с монокарбонильными, 1,2- и 1,3-дикарбонильными соединениями, альдегидами и кетокислотами зависят как от природы реагента, так и от исходного соединения **1**, конфигурации оксимной группы, условий реакции. Приводятся примеры получения производных имидазола, пиррола, пиридина, пиразина, оксадиазина.

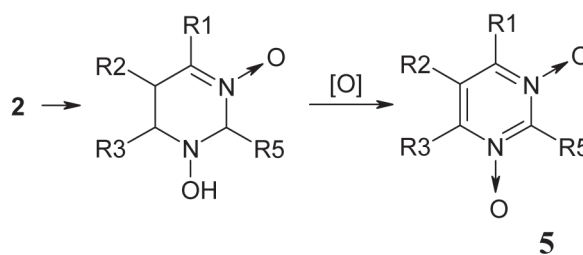
Ацилирование 1,2-гидроксиламиноокси-

мов **1** галогенангидридами  $\alpha$ -галоген-кислот и изоцианатами дает возможность получения гетероциклических гидроксамовых кислот производных пиразина, 1,2,5-оксадиазепина и имидазолидина.

O-Ацильные производные **3** претерпевают перегруппировку в 4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазолы **4**. Перегруппировка имеет достаточно общий характер.



Реакции 1,3-гидроксиламинооксимов **2** с монокарбонильными соединениями и с галогенангидридами  $\alpha$ -галогенкислот были использованы для синтеза производных пиримидина и 1,5,2,6-диоксадиазоцина. Например, были синтезированы пиримидин-1,3-диоксиды **5**, которые, за редким исключением, не могут быть получены окислением пиримидинов.



Окислением **1** были получены производные 1,2,5-оксадиазола, 3,4-дигидро-1,2-дiazет-1,2-диоксида и фуразано[3,4-d]пиразинтриоксид, а окислением соединений **2** – производные пиразола.

### Литература:

- [1] Тихонов А.Я., Володарский Л.Б. В кн. «Химия ароматических, гетероциклических и природных соединений». Отв. редактор В.Н.Пармон. – Новосибирск: ЗАО ИПП «Офсет», 2009.

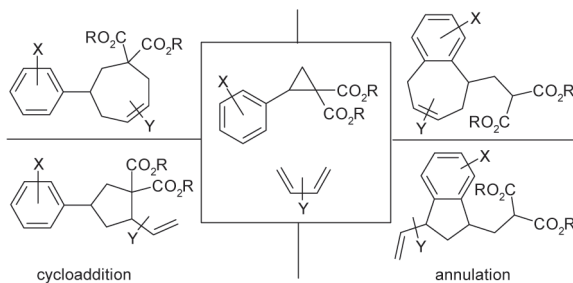
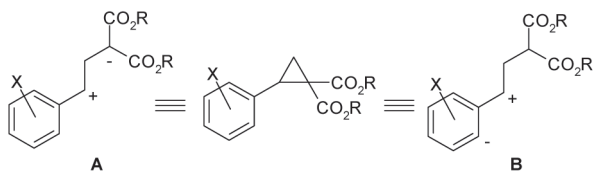
## Донорно-акцепторные циклопропаны. Большие возможности малых циклов

**Трушков И.В.,  
Будынина Е.М.,  
Иванова О.А.,  
Чагаровский А.О.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет,  
ул. Ленинские горы, 1/3, Москва, 119991, Россия.  
e-mail: itrushkov@mail.ru

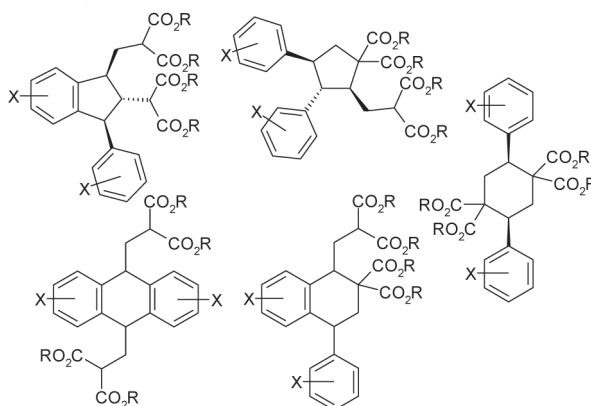
Циклопропаны, содержащие донорные и акцепторные заместители в вицинальных положениях, в последние годы выделяют в отдельный класс соединений, который называют донорно-акцепторными (Д-А) циклопропанами. Это связано с высокой реакционной способностью и широким разнообразием их превращений. Д-А циклопропаны активно реагируют с нуклеофилами, электрофилами, вступают в реакции (3+2)-циклоприсоединения с различными диполярфилами и (3+3)-циклоприсоединения с 1,3-диполями.

Мы впервые описали реакцию (3+4)-циклоприсоединения Д-А циклопропанов к 1,3-диенам, в которой циклопропаны выступают в качестве диенофилов, как новый метод образования семичленных циклов. Изучение взаимодействия Д-А-циклопропанов с широким кругом 1,3-диенов показало, что варьирование природы реагентов и условий проведения процесса позволяет изменять направление реакции и селективно получать либо (3+4)- либо (3+2)-циклоаддукты. В обоих случаях Д-А циклопропаны реагируют как синтетические эквиваленты 1,3-цвиттериона **A**. Кроме того, мы обнаружили принципиально новое направление реакций таких Д-А циклопропанов, при котором они выступают в качестве синтетических эквивалентов другого цвиттер-иона **B**, образуя в реакциях с 1,3-диенами продукты (3+4)-аннелирования или (3+2)-аннелирования.



Мы показали, что активированные алкены реагируют с Д-А циклопропанами с образованием либо (3+2)-циклоаддуктов, либо продуктов (3+2)-аннелирования, причем варьирование условий проведения реакции позволяет контролировать ее направление.

Димеризация Д-А циклопропанов в присутствии кислот Льюиса открывает путь к высокофункционализированным инданам, циклопентанам, *цис*-2,5-диарил-1,1,4,4-циклогексантетракарбоксилатам, 1-арил-1,2,3,4-тетрагидронафталинам, 9,10-дигидроантраценам, и другим сложным полициклическим системам.



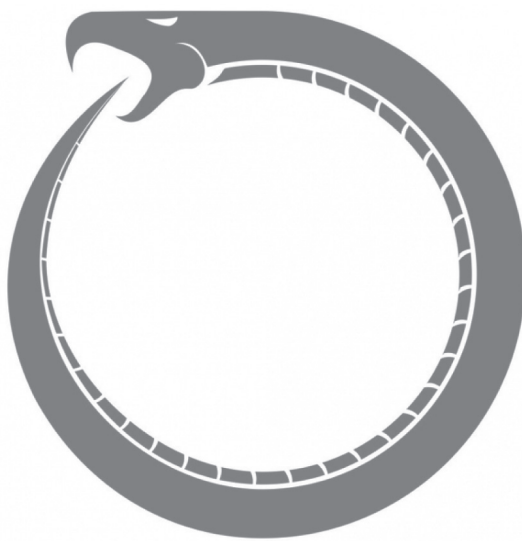
## Внутримолекулярная циклизация бифункциональных соединений – общий метод построения карбо- и гетероциклов. Закономерности процесса

Фисюк А.С.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
пр. Мира 55а, Омск, 644077, Россия, e-mail: fisyuk@chemomsu.ru

Внутримолекулярная циклизация бифункциональных соединений, является общим методом построения карбо- и гетероциклов. Для процессов циклизации существует ряд специфических закономерностей, отличающих их от межмолекулярных реакций, обусловленных геометрией переходного состояния, термодинамикой реакции и рядом других причин.

В докладе будут рассмотрены влияния концентрационного, энтальпийного и энтропийного факторов, эффекта ориентации реагирующих групп, длины цепи, влияние функциональных групп и алкильных заместителей в ациклическом предшественнике на процесс замыкания цикла.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11-03-00338-а.



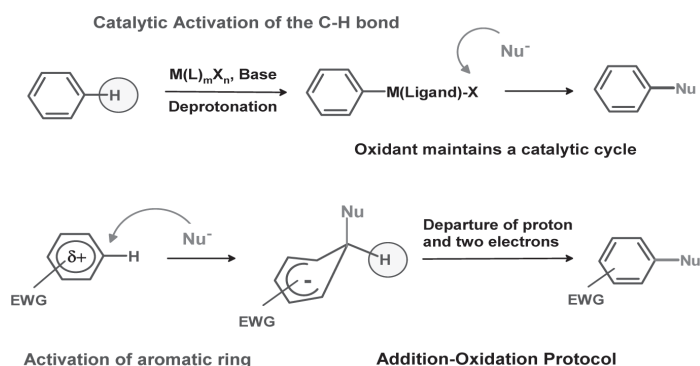
## Катализируемая и некатализируемая металлами C-H функционализация аренов и гетаренов

Чарушин В.Н.  
Чупахин О.Н.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН  
Екатеринбург, 620441, ул. С. Ковалевской. 22. E-mail: charushin@ios.uran.ru

Рассматриваются два метода прямой C-H функционализации связи в аренах, позволяющие ввести в ароматическое ядро остатки нуклеофильных реагентов.

Первый из них основан на каталитической активации C-H связи и включает стадию депротонирования, с последующим образованием металлорганических интермедиатов, которые затем вступают во взаимодействие с нуклеофилами, давая конечные продукты C-H замещения.



Второй подход ( $S_N^H$ ) предполагает прямую нуклеофильную атаку на незамещенный атом углерода ароматического ядра, ведущий к  $\sigma^H$ -аддуктам, с последующим окислением последних и отщеплением протона (так называемый «Addition-Elimination» Protocol).<sup>1-3</sup>

Оба подхода включают отщепление протона и участие окислителя в качестве необходимого компонента обоих типов реакций, однако последовательность стадий и пути активации субстрата в них различны. Показано, что свободные от участия металла  $S_N^H$  реакции хорошо дополняют катализируемые металлами кросс-сочетания, что иллюстрируется примерами из химии имидазолов,<sup>4</sup> пиримидинов<sup>5,6</sup> и других гетероароматических соединений.

### Литература

- [1] O.N. Chupakhin, V.N. Charushin, H. C. van der Plas. Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen. New York: Academic Press, 1994, 368 pp.
- [2] V.N. Charushin, O.N. Chupakhin, *Pure and Applied Chemistry*, 2004, **76**, (9), 1621.
- [3] V.N. Charushin, O.N. Chupakhin, *Mendeleev Commun.*, 2007, **17**, 249.
- [4] M.V. Varaksin, I.A. Utepova, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin, *J. Org. Chem*, 2012, **77**, 9087.
- [5] E.V. Verbitskiy, G.L. Rusinov, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin, *Eur. J. Org. Chem*, 2012, **33**, 6612.
- [6] E.V. Verbitskiy, E.M. Cheprakova, P.A. Slepukhin, M.I. Kodess, M.A. Ezhikova, M.G. Pervova, G.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 5445.
- [7] E.V. Verbitskiy, E.M. Cheprakova, E.F. Zhilina, M.I. Kodess, M.A. Ezhikova, M.G. Pervova, P.A. Slepukhin, J.O. Subbotina, A.V. Schepochkin, G.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin. *Tetrahedron*, 2013, **69** (25), 5164.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН на 2013 год (ОХ-01).



## Электрофильное *ипсо*-замещение в урацилах

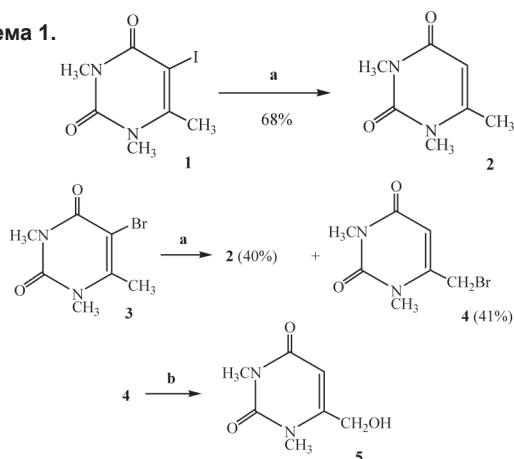
Юнусов М.С.,  
Черникова И.Б.,  
Хурсан С.Л.

Учреждение Российской академии наук  
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН  
450054, Россия, Уфа, проспект Октября, 71. E-mail: msyunusov@anrb.ru

Данная работа связана с изучением реакционной способности 5,6-замещенных 6-метил- и 1,3,6-триметилурацилов.

Установлено, что нагревание 5-иод-1,3,6-триметилурацила (**1**) в 50%  $H_2SO_4$  при 80°C приводит к 1,3,6-триметилурацилу (**2**). При использовании в качестве субстрата 5-бром-1,3,6-триметилурацила (**3**) получили смесь соединений **2** и **4**. В условиях ВЭЖХ (**4**) гидролизуется до (**5**).

Схема 1.



Реагенты и условия: а. 50%  $H_2SO_4$ , 80 °С, 5 часов; в.  $MeCN:H_2O=1:1$ , 60 °С.

Бромирование соединения **6** смесью  $KBr-H_2O_2$  приводило к образованию **8** в уксусной кислоте и **9** в 20% серной кислоте (схема 2).

При взаимодействии **7** с молекулярными галогенами также происходит *ипсо*-замещение. Бромирование **7** в уксусной кислоте двумя эквивалентами брома протекает с неполной конверсией субстрата и выход 5-бром-6-метилурацила (**8**) составил 54%. При окислительном бромировании в 20% серной кислоте образуется 5,5-дибром-6-гидрокси-6-метилдигидроурацил (**9**) (схема 3). В случае хлорирования высушенным хлором в сухом хлороформе образуется 5-хлор-

6-метилурацил (**10**), а при использовании влажного хлора в невысушенном хлороформе – 5,5-дихлор-6-гидрокси-6-метилдигидроурацил (**11**) (схема 3).

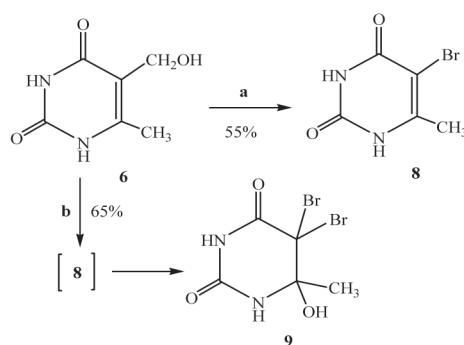
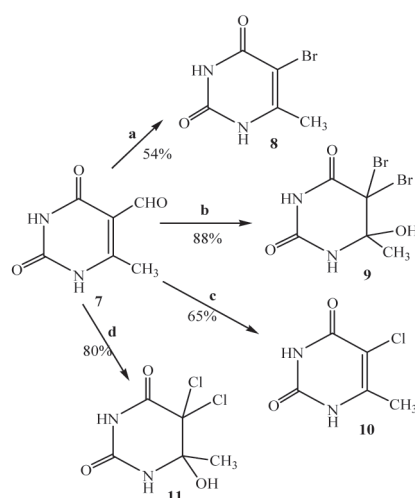


Схема 2.

Реагенты и условия: а.  $KBr$  (4 eq.),  $H_2O_2$  (6 eq.),  $AcOH$ , 25 °С, 4 часа; в.  $KBr$  (4 eq.),  $H_2O_2$  (6 eq.), 20%  $H_2SO_4$ , 25 °С, 4 часа.

Схема 3.



Реагенты: а.  $Br_2$  (2 eq.),  $AcOH$ , 25 °С, 6 часов; в.  $KBr$  (4 eq.),  $H_2O_2$  (6 eq.), 20%  $H_2SO_4$ , 25 °С, 4 часа. с.  $Cl_2$  (сух.),  $CHCl_3$  (высушен.), 25 °С, 2 часа; д.  $Cl_2$  (влажн.),  $CHCl_3$  (невысушен.), 25 °С, 2 часа.



XVI  
молодежная  
школа-конференция  
по органической  
химии



**МОЛОДЫЕ**  
**УЧЕНЫЕ**



Архипова Д.М.	29
Аксенов Н.А.	30
Алопина Е.В.	32
Барнакова В. С.	33
Бородина Е. А.	34
Бородина Т.Н.	35
Валова М.С.	36
Газизов А.С.	37
Гимазетдинова Г.Ш.	38
Горбачева Е.О.	39
Дёмин А.М.	40
Дян О. Т.	41
Жиров А.М.	42
Заикин П.А.	43
Касимова Д. Р.	44
Коваленко Г.А.	45
Костюченко А.С.	46
Кочубей А.С.	47
Краюшкина А. В.	48
Кузнецов Д.Н.	49
Лесина И. А.	50
Лобач Д.А.	51
Ляховненко А.С.	52
Мельникова Д. А.	53
Неволина Т.А.	54
Печникова Н.Л.	55
Поплевин Д. С.	56
Постнов В. А.	57
Попова С.А.	58
Редькин В.М.	59
Романов А.Р.	60
Смирнов А.Н.	61
Смолобочкин А.В.	62
Тавунова Ю.П.	63
Темякова С.Ю.	64
Томилин Д.Н.	65
Шумилова Л.А.	66
Щегольков Е.В.	67
Чулаков Е.Н.	68



## Влияние структуры солей фосфония на стабильность и каталитическую активность наночастиц палладия

**Архипова Д.М.,  
Ермолаев В.В.,  
Милюков В.А.,  
Захарова Л.Я.,  
Нигматуллина Л.Ш.,  
Ризванов И.Х.,  
Синяшин О.Г.**

Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН  
420088, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8.

E-mail: arkipova@iopc.ru

Наночастицы палладия активно используются в качестве катализаторов в реакциях кросс-сочетания [1, 2]. Проблема агрегации наночастиц может быть эффективно решена благодаря использованию пространственно затрудненных солей фосфония (схема 1) в качестве стабилизаторов.

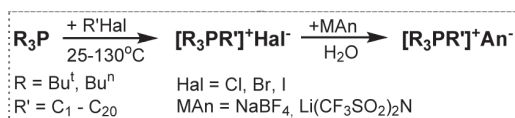


Схема 1. Получение солей фосфония.

Катализатор был получен *in situ* при растворении ацетата палладия в этиловом спирте в присутствии соли фосфония (схема 2).



Схема 2. Получение наночастиц палладия.

Образование наночастиц палладия было доказано методом электронной микроскопии (ТЕМ) (рис. 1).

Ряд полученных солей фосфония был использован для стабилизации наночастиц палладия в реакции кросс-сочетания 1,3,5-трибромбензола (1) и фенилборной кислоты (схема 3).

Результаты представлены на диаграмме (рис. 2).

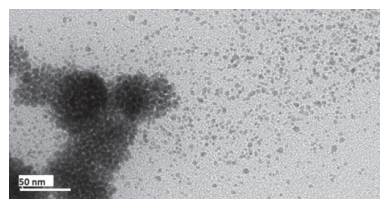


Рис 1. Наночастицы палладия, стабилизированные Bu<sup>t</sup>P<sup>+</sup>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

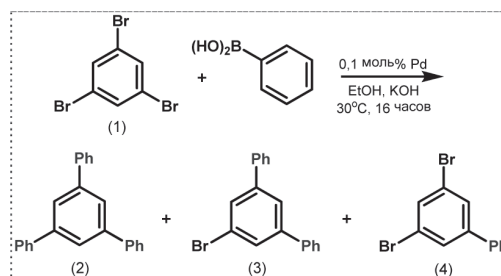


Схема 3. Реакция кросс-сочетания Сузуки.

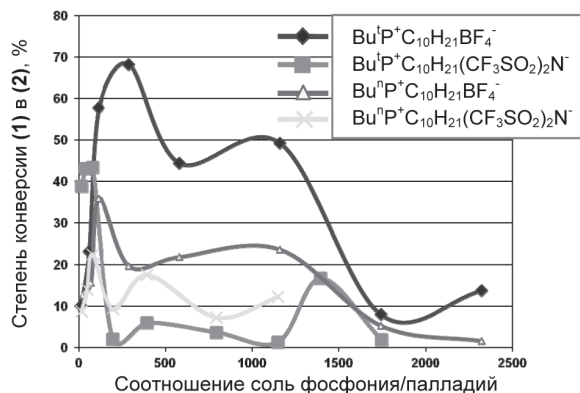


Рис. 2. Зависимость степени конверсии (1) в (2) от структуры и концентрации соли фосфония.

### Литература:

- [1] F. Alonso, I.P. Beletskaya, M. Yus, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 3047.  
[2] J. D. Scholten, B. C. Leal, J. Dupont, *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 184–200.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№8451) и гранта президента РФ (МК 4440.2013.3).

## Нитроалканы в ПФК – новые реагенты для metal-free C-H-функционализации

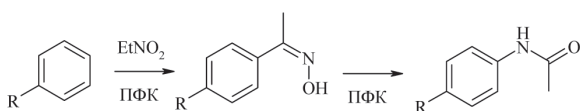
**Аксенов Н.А.,  
Аксенов А.В.,  
Аксенова Е.С.,  
Шихалиева И.С.,  
Аксенова И.В.**

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

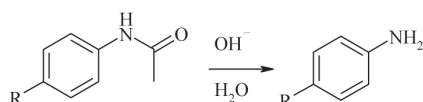
Арены находят применение в различных сферах человеческой деятельности. Их используют как красители, люминофоры, для создания фармацевтических препаратов. Наиболее важным подходом к синтезу таких соединений является C-H – функционализация. Это связано с тем, что такие методы позволяют в одну стадию получить в молекуле необходимую функциональную группу, не требуя предварительного введения галогена или других заместителей.

В нашей лаборатории были разработаны методы функционализации аренов с помощью реакции с нитроалканами в среде полифосфорной кислоты. К достоинствам данного метода можно отнести высокую региоселективность, доступность исходных реагентов и легкость выделения продуктов. Ограничением является невозможность введения в реакцию аренов с акцепторными заместителями.

Нами была показана реакция ацетаминирования аренов с использованием реакции с нитроэтаном в среде полифосфорной кислоты (ПФК) [1, 2, 3]. Реакция протекает исключительно с образованием продуктов замещения в *para*-положение.

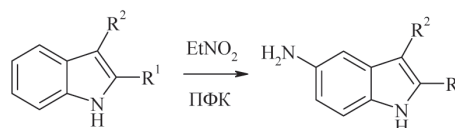


Гидролиз продуктов реакции позволяет использовать подход в качестве метода прямого электрофильного аминирования аренов.

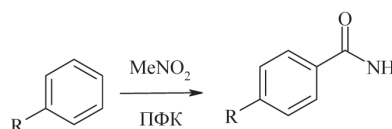


При использовании в качестве исходных соединений 2- и 3-замещенных индолов в

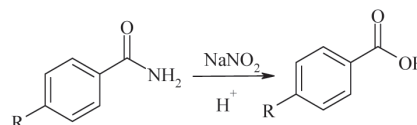
реакции с нитроэтаном в ПФК происходит аминирование по положению 5.



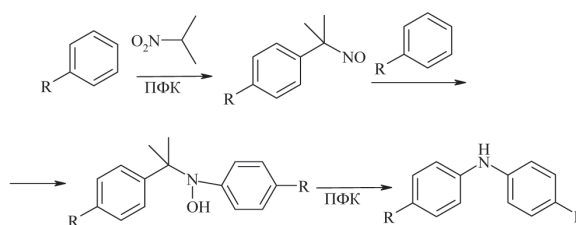
Введение нитрометана в реакции с аренами в ПФК приводит к продуктам прямого карбоамилирования [4].



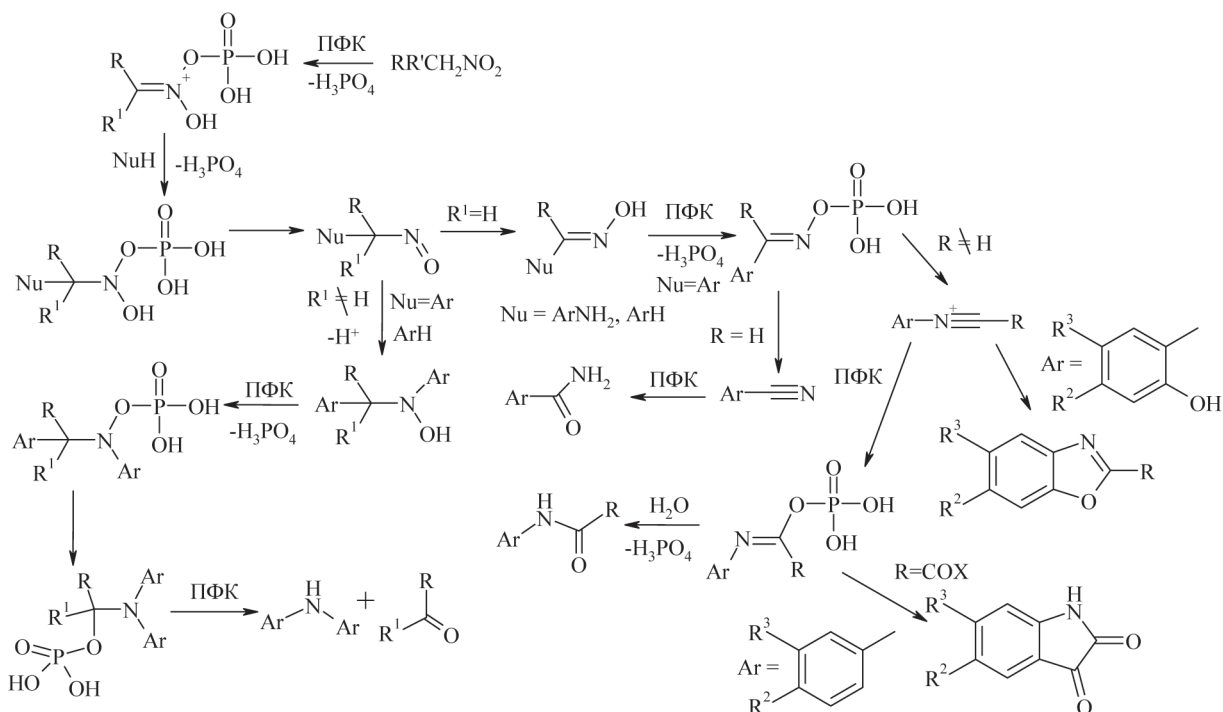
Полученные продукты могут быть подвергнуты гидролизу с образованием соответствующих бензойных кислот.



Реакции со вторичными нитросоединениями протекают несколько иначе. Образующиеся промежуточные нитрозосоединения присоединяют вторую молекулу арена, и, в результате перегруппировки образуются соответствующие диариламины.



Таким образом, в результате выполнения этой работы были исследованы особенности реакций алифатических нитросоединений с различными аренами в ПФК.



Оказалось, что в основе этих трансформаций лежит синтетическая последовательность: ацилирование (алкилирование) аренов в результате превращения аналогичного реакции Вильсмайера и 1,2-сдвиг арильной группы в промежуточных нитрозосоединениях или оксидах, или дегидратация последних, превращения, по типу перегруппировки Бекмана первого или второго рода. В случае анилинов, в отличие от других аренов, реакция протекает по атому азота амино-группы,

дальнейшие трансформации не происходят. Установлена возможность дальнейших гетероциклизаций продуктов перегруппировки Бекмана при наличии дополнительной функциональной группы в арене или исходном нитросоединении. Удалось показать эффективность нитроалканов в ПФК для прямого электрофильного карбамоилирования и карбоксилирования, ацетаминообразования и аминирования, синтеза диариламинов.

#### Литература:

- [1] A. V. Aksenov, N. A. Aksenov, O. N. Nadein, I. V. Aksenova, Synlett, 17, 2628 (2010).
- [2] A. В. Аксенов, Н. А. Аксенов, О. Н. Надеин, А. Е. Цысь, ХГС, 8, 1265(2010).
- [3] A. В. Аксенов, Н. А. Аксенов, О. Н. Надеин, И. В. Аксенова, ХГС, 11, 1730 (2010).
- [4] A. V. Aksenov, N. A. Aksenov, O. N. Nadein, I. V. Aksenova, Syn. Comm., V. 42, 4, 541(2012).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 13-03-003004а).

## Модификация $\beta$ -формилтетрафенилпорфиринов

Алопина Е.В.<sup>1</sup>  
Агеева Т.А.<sup>1</sup>  
Койфман О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7. Тел./факс 8(4932) 416693; e-mail: alopina@mail.ru.

<sup>2</sup> Институт химии растворов РАН

Порфирины и их аналоги играют важную роль в биологических процессах. Предпринимаются успешные попытки использования их в медицине. Уникальные физико-химические свойства порфиринов во многом определяются особенностями их структуры, для которой характерна конформационная лабильность макрогетероцикла [1].

Как правило, синтетические порфирины нерастворимы в воде. Одним из способов придать растворимость тетрапиррольным макрогетероциклам и их металлокомплексам, и, в то же время, исключить возможность образования неактивных ассоциатов в растворах, является их иммобилизация на водорастворимые полимеры.

Ранее был разработан метод иммобилизации 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфина и его металлокомплексов на поливинилолом спирте [2]. Полученные водорастворимые иммобилизаты Co(II)- и Cu(II)-формилсодержащего порфина не проявляли антибактериальной активности.

Широко известны антисептические свойства бромсодержащих соединений.

С целью создания порфирин-полимерных материалов, обладающих значительной биологической активностью нами синтезированы бромпроизводные формил-тетра-

фенилпорфиринов и их металлокомплексы, и на их основе получены водорастворимые иммобилизаты на поливинилолом спирте (ПВС).

Проведено селективное  $\beta$ -моно- и  $\beta$ -дибромирование 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфина цинка (II) ZnTPP-CHO по методике [3]. Бромирование проводили с N-бромосукцинимидом (NBS) в метаноле (схема 1).

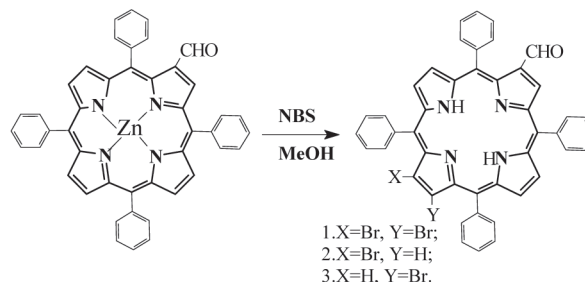


Схема 1. Бромирование ZnTPP-CHO.

Предложенный метод синтеза позволяет поэтапно вводить необходимое количество брома в макрогетероцикл и контролировать степень бромирования  $\beta$ -формилтетрафенилпорфиринов.

Идентификацию полученных соединений проводили методом элементного анализа, электронной, ИК- и ЯМР- спектроскопии.

### Литература:

- [1] The Porphyrin Handbook. Eds. K. M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. New York: Academic Press. 2000. V. 1–12.  
[2] Алопина Е.В., Агеева Т.А., Койфман О.И. Изв. Высш. Учеб. Завед., Химия и Хим. Технология, 2011. 54(12). С. 81-85.  
[3] Man Kin Tse, Zhong-yuan Zhou, Thomas C. W. Mak and Kin Shing Chan. Tetrahedron. №56. 2000. P. 7779-7783.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-01014.



## Однореакторный синтез пирролов из кетонов, гидроксилamina и дихлорэтана в системе КОН/ДМСО

**Барнакова В. С.,  
Иванов А. В.,  
Михалева А. И.,  
Трофимов Б. А.**

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

E-mail: vika1509@iriioch.irk.ru

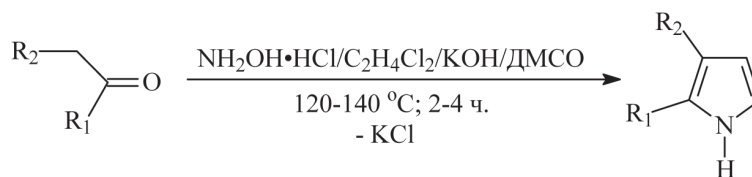
В настоящее время уделяется особое внимание химии пирролов. Открываются новые антибиотики, ферромоны, токсины, ингибиторы деления клеток и иммуномодуляторы, содержащие в своем составе пиррольные структуры. Функционализированные пирролы становятся ключевыми компонентами высокотехнологичных материалов, применяются для изготовления фотоэлектронных устройств. Одним из лучших методов получения замещенных пирролов, а главное N-винилпирролов является реакция Трофимова [1], которая продолжает интенсивно развиваться как универсальный инструмент направленного синтеза соединений пиррольного ряда. Между тем, существуют известные ограничения, вызванные использованием в данной реакции взрывоопасного ацетилена, что часто осложняет реализацию таких синтезов, особенно в укрупненных масштабах.



Мы нашли, что новый вариант синтеза пирролов из кетонов по реакции Трофимова, основанный на применении вместо

ацетилена, его синтетического эквивалента – дихлорэтана (ДХЭ), позволяет успешно получать в одну стадию NH-пирролы с выходом до 95% из доступных кетонов, гидроксилamina, щелочи и диметилсульфоксида.

Усовершенствованный синтез NH-пирролов при избытке ДХЭ позволяет получать N-винилпирролы. Так, мы впервые осуществили однореакторный синтез N-винил-4,5-дигидробензо[g]индола с выходом 18%.

Новый однореакторный пожаро-, взрывобезопасный метод получения NH и N-винильных пирролов из кетона и солянокислого гидроксилamina с использованием ДХЭ вместо ацетилена в системе КОН-ДМСО подводит простую синтетическую базу под химию ранее труднодоступных производных пиррола. Он может быть легко осуществлен не только в лаборатории, но и в промышленности, и выгодно отличается своей экологичностью от альтернативных методов. Единственный отход, образующийся при его реализации – хлорид калия – является ценным калийным удобрением.



- а) R<sub>1</sub>=Me, R<sub>2</sub>=H (48%); б) R<sub>1</sub>=Bu, R<sub>2</sub>=Pr (95%); в) R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (54%);  
г) R<sub>1</sub>=Ph, R<sub>2</sub>=H (57%); д) R<sub>1</sub>=MeO-Ph, R<sub>2</sub>=H (80%); е) R<sub>1</sub>=Cl-Ph, R<sub>2</sub>=H (80%);  
ж) R<sub>1</sub>=2-нафтил, R<sub>2</sub>=H (48%); з) R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=  (63%); и) R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=  (67%);  
к) R<sub>1</sub>=2-тиенил, R<sub>2</sub>=H (46%);

### Литература:

- [1] Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II. 2011. P. 72-82 (Ed.: J. J. Li), Wiley VCH, Hoboken, New Jersey.

## Синтез (N-акрилоил)пиперазинозамещенных полифторхалконов

Бородина Е. А.

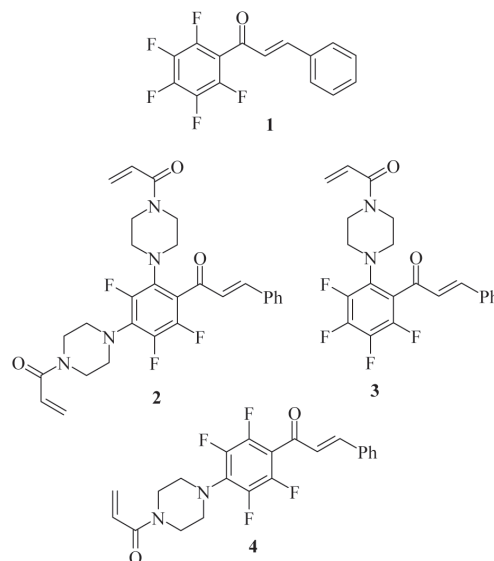
ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,  
Проспект Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090, Россия.  
e-mail: lena9618745603@yandex.ru

Халконы, или бензальацетофеноны, являются высоко реакционноспособными соединениями из-за наличия карбонильной группы, сопряженной с двойной связью. Двойная связь в молекуле халконов фотоактивна и участвует в реакции фотоциклизации, приводя к пространственной сшивке молекул. Это свойство халконов используют при разработке различных фотоактивных материалов, в частности, фоторезистов.

Полифторированные халконы содержат нуклеофильно подвижные атомы фтора, что позволяет вводить во фторированное кольцо различные функциональные группы. Так, введение в молекулу халкона акрильных групп, способных к фотохимическим превращениям, делает перспективным их практическое применение в качестве мономеров в фотополимерных композициях.

Акрилоиламидные производные полифторхалконов были получены двухстадийным синтезом, который включает замещение фтора в пентафторфенильном кольце на пиперазиногруппу и последующее акрилоилирование аминогруппы в пиперазиновом остатке. Взаимодействие халконов с пиперазином протекает с образованием сложных трудноразделимых смесей, которые, по данным спектров ЯМР, наряду с пиперазинозамещенными халконами содержат продукты присоединения по Михаэлю. Поэтому полученные смеси подвергали акрилоилированию без предварительного разделения. Состав реакционных смесей зависит от строе-

ния халкона и используемого растворителя. Так, в реакции бензальпентафторацетофенона **1** с пиперазином при кипячении в этаноле и бензоле и в ДМФА при 20°C образуются смеси различного состава, после акцилирования которых хлористым акрилоилом были выделены моно- и бис-акрилоиламиды **2-4** соответственно. Реакцию проводили в хлористом метиле в присутствии поташа при T ~ 0°C.



Акрилоиламиды выделяли методом препаративной ТСХ на оксиде алюминия. Строение синтезированных соединений установлено по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  и масс-спектров высокого разрешения.

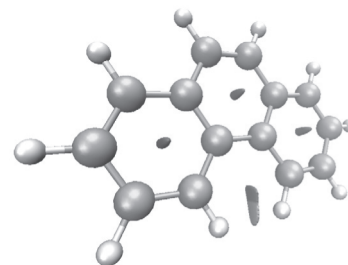
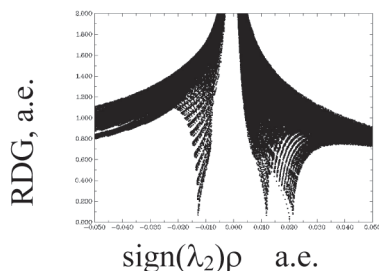
## Н–Н взаимодействие в фенантрене

**Бородина Т.Н.,  
Ващенко А.В.**

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

Методом MP2 в базисе 6-311++G(d,p) проведен расчет молекул: фенантрена (1), антрацена (2), 2,9-дигидроантрацена (3), 3,9-дигидрофенантрена (4), 3,6-дигидрофенантрена (5) и 4,5-дигидрофенантрена (6). Цель исследования – установить изменение общей энергии молекулы, если нарушать  $\pi$ -сопряжение в том или ином фрагменте поликонденсированной системы и влияние Н–Н взаимодействия на изменение этой энергии. Фенантрен (1) на 6.5 ккал/моль энергетически предпочтительнее антрацена (2). 2,9-дигидроантрацен (3) на 3.3 ккал/моль, энергетически предпочтительнее 3,9-дигидрофенантрена (4). В случае структур (3) и (4) нарушена ароматичность центральных колец и одного из боковых. Так как  $\pi$ -сопряжение в исходном фенантрене (1) выше, чем в антраcene (2), то и потери в полной энергии, за счет снижения степени сопряжения в фенантрене больше. Именно поэтому наблюдается инверсия и дигидроантрацен (3) становится энергетически более выгоден, чем дигидрофенантрен (4). Энергетическая преимущественность 3,9-дигидрофенантрена (4) по сравнению с 3,6-дигидрофенантреном (5) составляет  $\approx 24$  ккал/моль. Нарушение ароматичности в обоих терминальных кольцах фенантрена приводят к существенному изменению полной энергии. В обеих молекулах (5) и (6) нарушена ароматичность, но в молекуле (5), близкий контакт имеет место для 2-х атомов водорода, а в дигидрофенантрене (6) для 4-х. Если Н – Н взаимодействие носит репульсивный характер, то полная энергия 4,5-дигидрофенантрена (6) должна быть выше по сравнению с 3,6-дигидрофенантреном (5) и, наоборот, в случае аттрактивного характера Н – Н взаимодействия. Сравнение молекул (5) и (6) даёт энергетическое преимущество последней в 4.2 ккал/моль. Таким образом, даже в 2 раза большее число близко расположенных атомов водорода не может сместить энергетический баланс в сторону 3,6-дигидрофенантрена (5).

Было проведено также исследование, базирующееся на анализе RDG (reduced density gradient).



Анализ зависимости RDG от  $(\lambda_2) \times \rho$ , с учетом знака собственного значения матрицы Гессе, не выявил репульсивного характера Н – Н взаимодействия, что позволяет говорить об аттрактивном характере Н – Н взаимодействия.

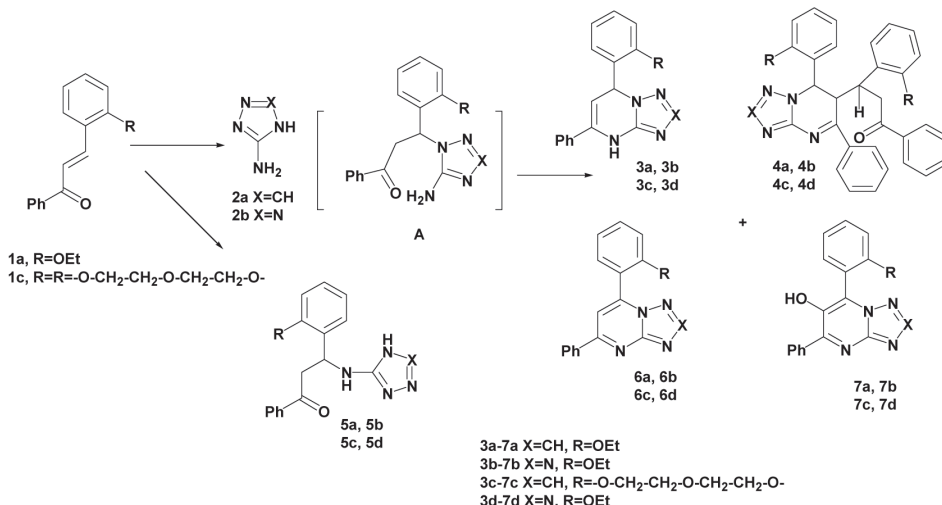
## Реакция с управляемой селективностью с участием халконо-подандов

Валова М.С.,  
Федорова О.В.,  
Овчинникова И.Г.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22.  
E-mail: demin@ios.uran.ru

Введение  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов (халконов) в реакцию с различными C- и N-полинуCLEофилами является удобным способом для получения огромного количества различных карбо- и гетероциклических соединений с потенциальной биологической активностью, а также перспективных соединений обладающих люминесцентными и комплексообразующими свойствами.

Вариации путей взаимодействия и запуск каскадных процессов, включающих последовательное окисление соединений, открывают путь к большому количеству продуктов, а иногда и к сложно-разделимым смесям. Варьируя условия: катализатор, растворитель, темпе-



ратурные условия можно воздействовать на направление и глубину прохождения реакции. При этом, недостатки реакции превращаются в ее достоинства – возможность целенаправленного получения набора различных гетероцикл-содержащих продуктов из одинаковых исходных соединений.

Переход к макроциклическим аналогам (при функционализации халконов олигооксиэтиленовым фрагментом) может еще больше расширить химический потенциал  $\alpha,\beta$ -непредельных карбонильных соединений, в частности привести к синтезу гетероцикл-содержащих краун-эфиров.

Нами проведен сравнительный анализ реакционной способности 2-этокси-замещенного халкона **1a** и халконо-поданда **1c** при взаимодействии их с аминоазолами **2a, b** и определено влияние условий реакции на процесс формирования замещенных азолазинов **3-7**.

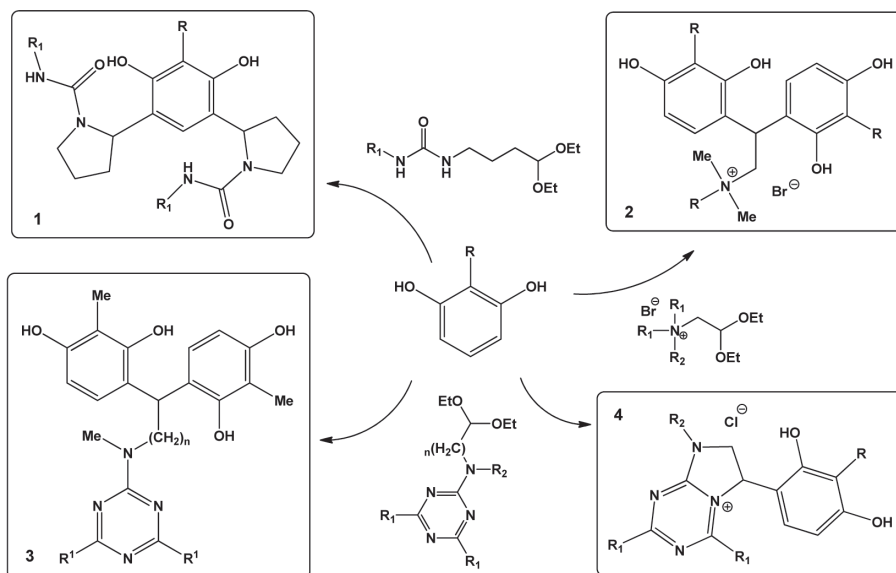
Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проекты № 12-T-3-1025, 13-3-НП-661), а также в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ 5505.2012.3).

## Реакции резорцина и его производных с азотсодержащими ацетальями. Синтез полифенольных и гетероциклических соединений

**Газизов А.С.<sup>1</sup>,  
Харитонов Н.И.<sup>1</sup>,  
Хакимов М.С.<sup>1</sup>,  
Смолобочкин А.В.<sup>2</sup>,  
Бурилов А.Р.<sup>1</sup>,  
Пудовик М.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, e-mail: agazizov@iorg.ru  
<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), 420015, г.Казань, ул. К. Маркса, 68.

Ранее нами было показано, что взаимодействие аминокеталей и аминокеталей с резорцином в зависимости от условий реакции может приводить как к макроциклическим соединениям – калликс[4] резорцинам, так и линейным ациклическим полифенолам.



Для нас представляло интерес изучить возможность использования в этой реакции ацеталей, имеющих в своем составе более сложные азотсодержащие фрагменты. В результате проведенных исследований было установлено, что направление реакции конденсации резорцина и его производных с различными азотсодержащими ацетальями в зависимости от условий реакции и строения используемого ацетала может приводить к образованию как ациклических полифенолов – соединений ряда дифенилметана (2), так и гетероциклических соединений (1), имеющих в составе молекулы два пирролидиновых фрагмента. Особый интерес представляет взаимодействие резорцина с ацетальями, содержащими фрагмент симм-триазина, приводящее к образованию новых имидазотриазониевых солей (4).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-31138\_a\_mol).

## Синтез, структура и свойства новых бифункциональных соединений на основе 1,3-альтернат тетратиакаликс[4]аренов

Гимазетдинова Г.Ш.,<sup>a</sup>

Подъячев С.Н.,<sup>b</sup>

Судакова С.Н.,<sup>b</sup>

Сякаев В.В.,<sup>b</sup>

Габидуллин Б.М.,<sup>b</sup>

Губайдуллин А.Т.,<sup>b</sup>

Бухаров С.В.,<sup>a</sup>

Коновалов А.И.<sup>b</sup>

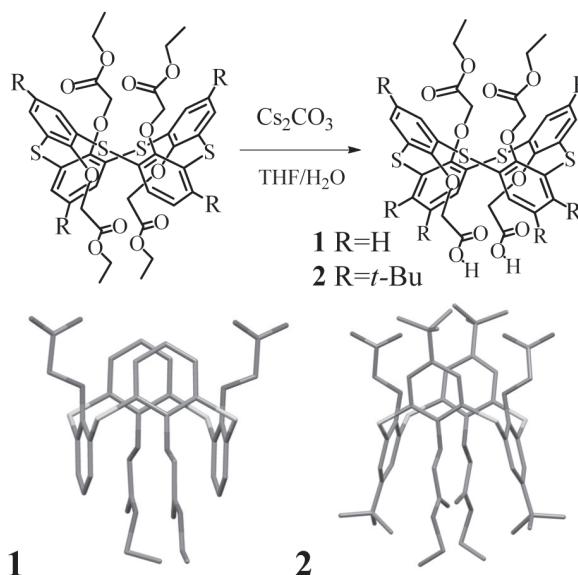
<sup>a</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, ул. К. Маркса, 68, 420015, Казань. E-mail: www.goolnaz31@mail.ru

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

Синтез соединений, имеющих различные по своей природе связывающие центры, особенно востребован в последние годы. Возможность одновременной координации двух типов субстратов существенно расширяет сферу применения соединений. Гетерометаллические комплексы, получаемые на их основе, обладают уникальными магнитными и люминесцентными свойствами, а также находят широкое применение в катализе и могут использоваться как ключевые реагенты для создания редокс переключаемых систем. Наличие двух типов функциональных групп позволяет создавать на их основе новые материалы с полезными свойствами – различные пленки и мембраны, сенсорные материалы, в которых один тип функциональных групп может быть использован для закрепления на поверхности, а другой для связывания субстратов.

Каликс[*n*]арены являются удобными платформами для получения бифункциональных соединений. Особенно привлекательными являются 1,3-альтернат изомеры, поскольку в них имеется два пространственно-разделенных функциональных центра. Однако получение таких соединений сопряжено с определенными синтетическими трудностями.

В связи с этим предложена новая стратегия синтеза бифункциональных соединений, основанная на использовании **12** 1,3-альтернат тетратиакаликс[4]аренов (**1-2**), функционализированного парами карбоксильных и



эфирных групп, расположенных на противоположных сторонах макроциклической платформы. Синтез этого прекурсора был осуществлен селективным гидролизом, индуцированным  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , тетраэфиров тетратиакаликс[4]аренов.

На основе тетратиакаликс[4]аренов **1** и **2** синтезированы их триэтиламмонийные и цезиевые соли, а также комплексы с серебром и тербием. Комплексом физико-химических методов, включая РСА, установлены состав, характеристические спектральные параметры, пространственные и структурные особенности синтезированных соединений.



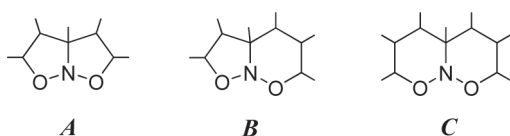
## 6-членные циклические нитронаты как 1,3-диполи в [3+3]-циклоприсоединении с донорно-акцепторными циклопропанами. Синтез бициклических нитрозоацеталей нового типа

Горбачева Е.О.,  
Таболин А.А.,  
Новиков Р.А.,  
Иоффе С.Л.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект, д. 47  
Москва, Россия, 119991,  
eogorbacheva@mail.ru

В последние годы большое внимание уделяется химии донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ). Одними из наиболее интересных их превращений являются реакции [3+2]-аннелирования ([3+2]-циклоприсоединения) с алкенами, в которых ДАЦ выступают как эквиваленты 1,3-диполей [1]. Аналогичные реакции [3+3]-типа значительно менее исследованы. Нами предложено ввести в реакцию циклоприсоединения с ДАЦ нитронаты **1**. Группами проф. С. Денмарка и проф. Г. Росини ранее были проведены различные полные синтезы, основанные на использовании нитронатов **1** [2,3,4] (схема 1). Их взаимодействие с алкенами приводило к реакции циклоприсоединения с образованием циклических нитрозоацеталей типов **A** и **B** (рис. 1). Использование нитронатов в реакции аннелирования с ДАЦ открывает путь к ранее неопisanным 6,6-сочленённым бициклическим нитрозоацеталам типа **C**.

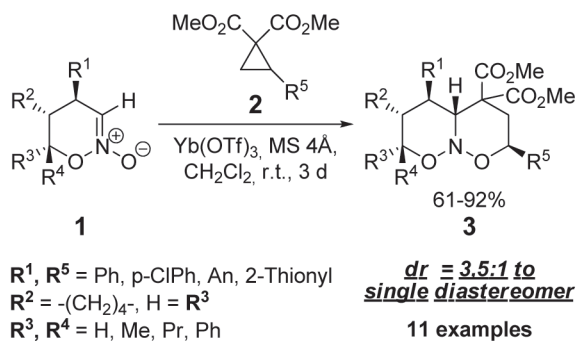
Рисунок 1.



Нами была оптимизирована методика получения новых нитрозоацеталей **3**: варьированы различные кислоты Льюиса, растворители и температура проведения реакции. Наилучшие результаты были получены при использовании трифлатов иттербия и скандия в качестве кислот Льюиса, а также нитрометана в качестве растворителя (15–18 часов вместо 3 дней в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

В катализируемое трифлатом иттербия взаимодействие были введены различные 6-членные нитронаты и ДАЦ (11 примеров). В большинстве случаев наблюдалось образование только одного диастереомера целевых нитрозоацеталей **3**. Относительная конфигурация стереоцентров в продуктах была определена на основании данных двумерных ЯМР-спектров, а для пяти полученных нитрозоацеталей – данными рентгеноструктурного анализа.

Схема 1.



### Литература:

- [1] Keddy R. G.; Kerr M. A. *Tetr.Lett.* **1999**, *40*, 5671-5675.  
 [2] Ioffe S. L. в книге "Nitrile Oxides, Nitrones and Nitronates in Organic Synthesis", под ред. H. Feuer. *John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey*. **2008**, стр. 541-604.  
 [3] Rosini G.; Marotta E.; Righi P. *Chem.Eur.J.* **1998**, *4*, 2501-2512.  
 [4] Denmark, S. E.; Thorarensen A. *Chem.Rev.* **1996**, *96*, 137-165.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00278).

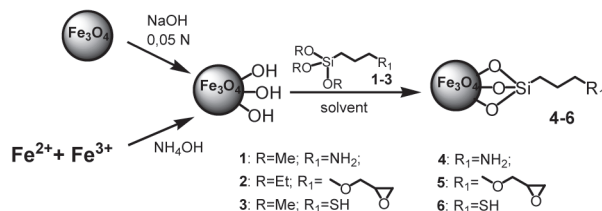
## Алкоксисилановые реагенты для поверхностной модификации и стабилизации магнитных наночастиц и квантовых точек

Дёмин А.М.  
Краснов В.П.

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22; E-mail: demin@ios.uran.ru

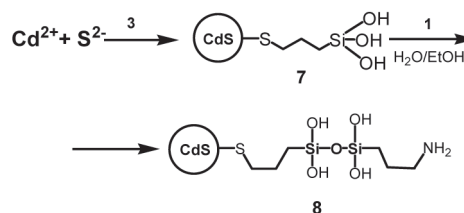
Одним из наиболее эффективных методов модификации на основе магнитных наночастиц (МНЧ) и квантовых точек (КТ), применяемых в терапии и диагностике различных заболеваний, в биологии и химии, является ковалентное связывание органических молекул с МНЧ посредством алкоксисилановых реагентов.

В данной работе проведено сравнительное изучение процессов поверхностной модификации МНЧ, полученных газовой фазой методом [1, 2] и путём осаждения из раствора солей  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  3-амино- (АПТМС, **1**), 3-глицидокси- (ГПТЭС, **2**) и 3-меркапто- (МПТМС, **3**) алкоксисиланами:



Показано, что свойства поверхности МНЧ, полученных химическими методами из водных растворов и полученных физическими методами путём осаждения из газовой фазы, существенно различаются. В первом случае МНЧ имеют гидрофильную поверхность, что позволяет легко функционализировать её производными алкоксисиланов. Во втором случае МНЧ имеют гидрофобную поверхность, что усложняет поверхностную модификацию при

использовании стандартных методик и требуют предварительной обработки 0.05 N NaOH. Имобилизация силанов на поверхности МНЧ подтверждена данными ИК-спектроскопии, элементного анализа и дериватографии. Также разработаны методы поверхностной модификации КТ на основе CdS при использовании МПТМС. Для создания на поверхности данных КТ аминогрупп был разработан метод функционализации с последовательным введением в реакционную массу силанов **3** и **1**:



Важным условием применения наночастиц в медицине и биологии является получение их стабильных водных суспензий. В результате работы были получены водные суспензии модифицированных в работе МНЧ, а на примере АПС-модифицированных МНЧ показана возможность получения суспензий, пригодных для внутривенного введения (1% альбумин в 0.9% NaCl).

Такая модификация в дальнейшем позволит проводить конъюгацию МНЧ и КТ с различными биомолекулами для создания потенциальных медицинских препаратов.

### Литература:

- [1] A.M. Demin, *et al.*, *Mendeleev Commun.*, 2013, **23**, 14.  
[2] A.M. Demin, *et al.*, *Nanotechnologies in Russia*, 2012, **7**, 132.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. А.Е. Ермакову, к.ф.-м.н. М.А. Уймину, И.В. Бызову, член-корр. РАН А.А. Ремпелю и к.х.н. Кожевниковой Н.С.

Работа выполнена при финансовой УрО РАН (проекты № 12-П-234-2003 и 12-П-3-1030), а также в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ 5505.2012.3).



## 1,1-Дифторнафталин-2(1*H*)-он в реакции Дильса-Альдера

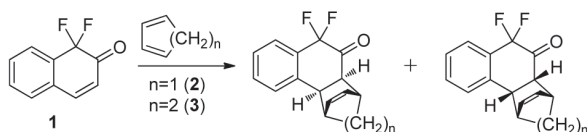
**Дян О. Т.**<sup>1,2</sup>  
**Заикин П.А.**<sup>2</sup>  
**Бородкин Г.И.**<sup>1,2</sup>  
**Шубин В.Г.**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

<sup>2</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9.  
 dyan\_ok@nioch.nsc.ru

Фторированные органические соединения приобретают всё большее значение для технологического применения. Известно, что введение атома фтора влияет на электронные свойства молекулы, ее полярность и устойчивость к окислению. В этой связи особый интерес представляет разработка способов синтеза сложных фторорганических соединений из фторированных фрагментов по реакции Дильса-Альдера [1].

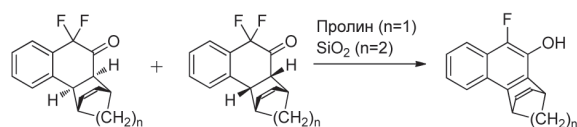
В работе изучено влияние условий на стереоселективность реакции циклоприсоединения 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она **1** с 1,3-циклопентадиеном **2** и 1,3-циклогексадиеном **3**, продемонстрирована возможность использования β-циклодекстрина в качестве хирального катализатора.



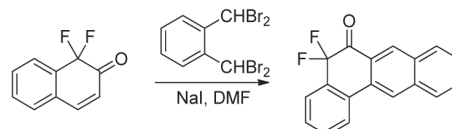
Диен	Условия	эндо : экзо
<b>2</b>	толуол, 150°C, MW	3 : 1
<b>2</b>	4,86 M LiCl, 25 °C	6 : 1
<b>2</b>	вода, 25°C 1 экв. β-циклодекстрина*	3 : 1
<b>3</b>	толуол, 160 °C, MW	28 : 1

\* экзо ee=26%

Обнаружена склонность аддуктов к ароматизации: дегидрофторирование происходит при добавлении 1 экв. *L*-пролина в случае **2** и при колоночной хроматографии на силикагеле в случае **3**.



На примере взаимодействия кетона **1** с 1,2-бис(дибромметил)бензолом показана перспективность использования реакции циклоприсоединения для синтеза фторзамещенных конденсированных полиароматических соединений.



Строение полученных соединений подтверждено методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

В докладе обсуждается влияние микроволнового излучения на конверсию и диастереоселективность реакции, возможности получения энантиомерно обогащенных аддуктов циклоприсоединения и конденсированных полиароматических соединений.

### Литература

[1] Lam Yu-hong, Stanway S.J., Gouverneur V., Tetrahedron. **2009**, Vol. 65. p. 9905-9933.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00205-а) и ОХНМ РАН (проект 5.1.4).

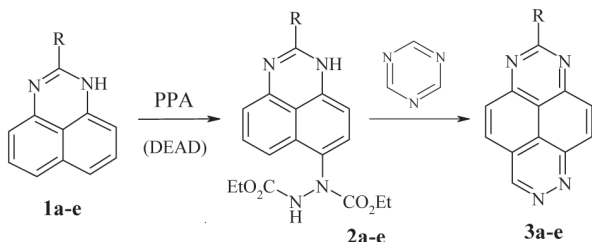
## DEAD в синтезе полиядерных соединений

**Жиров А.М.,  
Аксенов А.В.**

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

Хорошо известно, какую важную роль в современной теоретической и прикладной химии играют полиядерные ароматические соединения, в частности производные пирена и его гетероциклические аналоги. На их основе синтезируются органические люминофоры, красители, найдены эффективные лекарственные препараты. Не смотря на многообразие структур азапиренов, в настоящее время синтезированы лишь некоторые их представители, что связано с отсутствием удобных синтетических методов.

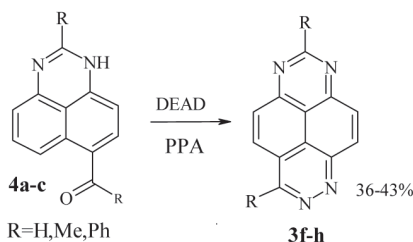
Нами было показано, что реакция перимидинов **1a-e** с азадикарбоновым эфиром (DEAD) в полифосфорной кислоте (PPA) при 55–65°С приводит к соответствующим гидразинам **2a-e** с выходом 72–79%:



R = H(a), Me(b), Ph(c), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(d), 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(e)

Последующая обработка реакционной смеси 1,3,5-триазином и увеличение температуры до 90-100 °С приводит с суммарным выходом 34–37% к 1,2,6,8-тетраазапиренам **3a-e**. Так же, в качестве циклизующего агента могут выступать синтетические аналоги триазина карбоновые кислоты. Так, при использовании уксусной или бензойной кислоты были получены соответствующие тетраазапирены с выходом 44–58%. Кроме того, данную реакцию можно провести как мультикомпонентную, что не значительно сказывается на выходе целевого продукта.

Тетраазапирены **3f-h** могут быть получены с выходом 36-43% из 6(7)-ацетилперимидинов **4a-c**:



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00193а).

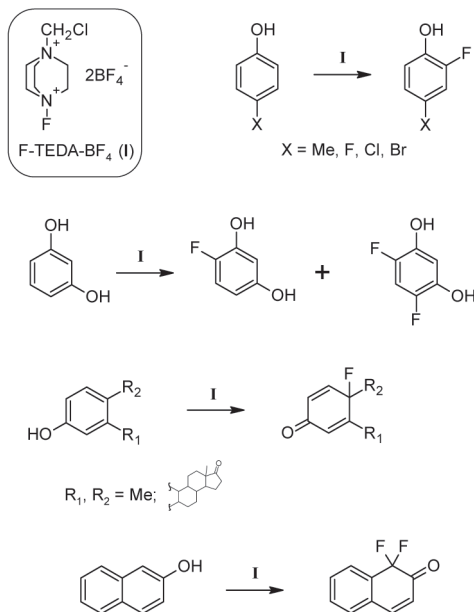
## Электрофильное фторирование фенолов NF-реагентами в твердой фазе

**Заикин П.А.,  
Бородкин Г.И.,  
Шубин В.Г.**

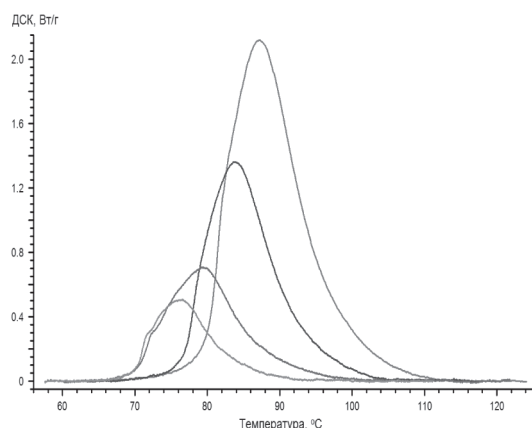
Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9.  
zaikin@nioch.nsc.ru

Возрастающий интерес к фторированным ароматическим соединениям [1] требует развития экологически приемлемых методов фторирования. Проведение реакций в отсутствие растворителя позволяет уменьшить количество отходов, удешевить и упростить технологические процессы [2].

Нами было изучено фторирование фенолов (4-метил-, 4-фтор-, 4-хлор-, 4-бромфенолы, резорцин, 3,4-диметилфенол, эстрон, 2-нафтол) реагентом F-TEDA-BF<sub>4</sub> в отсутствие растворителя. Основные продукты фторирования представлены на схеме:



Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показано, что фторирование 2-нафтола реагентом F-TEDA-BF<sub>4</sub> является экзотермичным процессом. Анализ кривой ДСК и данных сканирующей электронной микроскопии свидетельствует об отсутствии плавления реакционной смеси (ср. [3]).



На примере фторирования эстрона показано, что добавки твердых карбонатов щелочных металлов (Li, Na, K) оказывают существенное влияние на реакционную способность фенолов.

Строение полученных соединений подтверждено методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

В докладе обсуждаются особенности твердофазного фторирования фенолов NF-реагентами.

### ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Uneyama K. Organofluorine Chemistry. Oxford: Blackwell Publ., 2006.  
[2] Toda F. Organic Solid State Reactions. Berlin: Springer, 2005.  
[3] Rothenberg G., Downie A.P., Raston C.L., Scott J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8701-8708.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00205-а) и ОХНМ РАН (проект 5.1.4).

## Синтез новых перициклических структур, содержащих тиенопиридиновый фрагмент

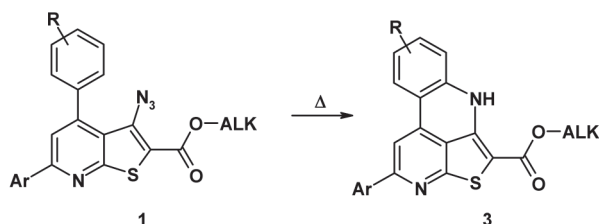
**Касимова Д. Р.,  
Канищева Е. А.,  
Василин В. К.,  
Строганова Т. А.,  
Крапивин Г. Д.**

ФГБОУ ВПО Кубанский государственный технологический университет,  
350072 Краснодар, ул. Московская, 2.  
E-mail: vasvk@mail.ru

Одним из широко используемых в синтетической практике методов замыкания азагетероцикла является внутримолекулярная циклизация ароматических азидов, позволяющая получать такие азагетероциклы как пиррол, diaзепин. Продолжая наши исследования по использованию термической циклизации азидов ряда тиено[2,3-*b*]пиридина, в данной работе мы представляем результаты изучения термолита алкил 3-азидотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксилатов (**1**) и *N*-фенил 3-азидотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамидов (**2**), содержащих в положении 4 тиенопиридиновой системы ароматический или гетероароматический заместитель

В тиенопиридинах **1** ( $R = \text{COOAlk}$ ) единственным возможным направлением циклизации является реакция, проходящая по заместителю пиридинового кольца. При термолите азидов **1** получены периконденсированные системы – производные 2,7-нафтиридина **3** (схема 1).

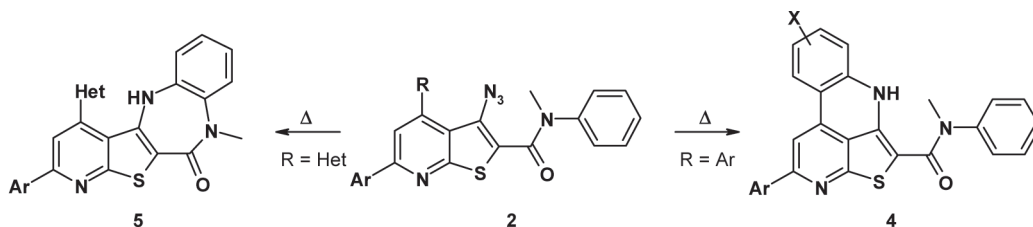
Схема 1



Интересным является вопрос о направленности реакции внутримолекулярной циклизации *N*-фенилкарбоксамидов **2**: в данном случае атака нитрена, образующегося при термолите азидогруппы, может протекать как по фенильному заместителю амидной группы, приводя к образованию diaзепинов, что уже наблюдалось нами ранее, так и по ароматическому или гетероароматическому заместителю в тиенопиридиновом фрагменте. В последнем случае ожидаемыми продуктами реакции будут производные 2,7-нафтиридина (схема 2).

Установлено, что в случае ароматического заместителя в 4 положении циклизация протекает с образованием периконденсированной системы **4**, тогда как при наличии гетероароматического радикала происходит замыкание diaзепинового кольца с формированием структур **5**.

Схема 2



Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0829.

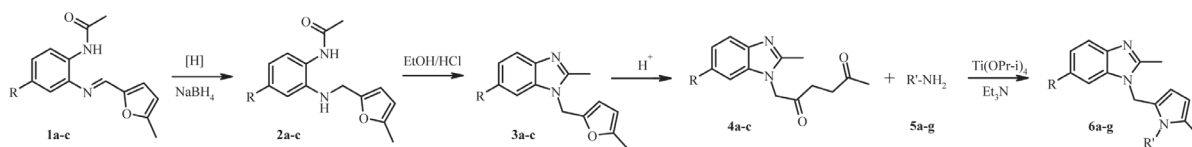
## Синтез 2-(фур-2-ил)- и 2-(пиррол-2-ил)метилбензимидазолов

**Коваленко Г.А.,  
Редькин В.М.,  
Строганова Т.А.,  
Василин В.К.,  
Крапивин Г.Д.**

Кубанский государственный технологический университет,  
Краснодар, ул. Московская 2,  
xumuk94@gmail.com

В данной работе представлены результаты по синтезу 2-(фур-2-ил)метилбензимидазолов, изучены реакции катализируемого кислотами раскрытия фуранового фрагмента и циклизации полученного дикетона в пиррольный цикл.

Полученные в результате конденсации орто-аминоанилидов с 5-метилфурфурилом азометины **1a-c** гладко подвергаются восстановлению C=N связи под действием NaBH<sub>4</sub>, образуя N-фурфурилзамещенные амины **2a-c** с выходами от 67 до 77 %.



Внутримолекулярная циклизация соединений **2a-c**, приводящая к формированию бензимидазольного кольца, протекает при 60–65 °С в этанольном растворе, насыщенном сухим газообразным хлороводородом до концентрации 10 %. Выходы 1-фурфурилбензимидазолов **3a-c** составляют 84–89 %

При кипячении бензимидазолов **3** в спиртовом растворе хлороводорода (2%-ный раствор) в течение 6–20 часов происходит протолитическое раскрытие фуранового кольца с образованием соответствующих дикетонов **4a-c**. Отметим, что реакция раскрытия фуранового кольца и формирования дикетона является равновесной, что уже описано нами ранее при изучении реакции рециклизации фурилметанов ряда 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридина [1]. Целевые дикетоны **4a-c** выделены из реакционной смеси колоночной хроматографией.

Для гладкого замыкания пиррольного кольца оказалось возможным проводить взаимодействие дикетонов **4a-c** с первичными ароматическими и алифатическими аминами **5a-g** при кипячении в толуоле в присутствии Ti(OPr-*i*)<sub>4</sub> и триэтиламина. При этом выходы целевых 1-пирролилметилбензимидазолов **6a-g** достигают 61–83 %.

### Литература:

- [1] Д.Ю. Косулина, В.К. Василин, Е.А. Сбитнева, Т.А. Строганова, Г.Д. Крапивин, ХГС, 1380 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 1105 (2009)].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0829.

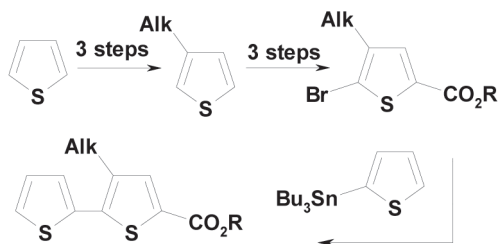
## Новый подход к синтезу эфиров 3-замещенных 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот

Костюченко А.С.,  
Аверков А.М.,  
Фисюк А.С.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
пр. Мира 55а, Омск, 644077, Россия;  
e-mail kostyuchenko@chemomsu.ru

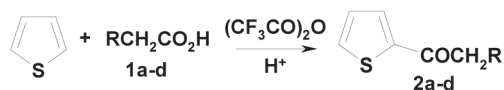
Функционально замещенные битиофены являются предшественниками в синтезе флуоресцентных маркеров и  $\pi$ -сопряженных олиготиофенов и полимеров использующихся в органической электронике в качестве материалов для различных устройств, таких как органические светодиоды, оптические переключатели, солнечные ячейки [1–3].

Основной стратегический подход к синтезу битиофенов построен на реакциях кросс-сочетания. В этом случае в качестве строительных блоков используются 2-галоген-3-алкил(арил)замещенные тиофены, которые получают в несколько стадий исходя из тиофена [4, 5].



Такой подход к синтезу функционально замещенные битиофены является многостадийным, требует использования токсичных реагентов (оловоорганические соединения, хлорид палладия) и низких температур.

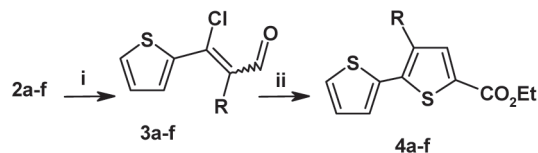
Мы разработали альтернативный подход к синтезу 3-замещенных 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот и их эфиров.



a. R = Me b. R = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> c. R = n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>  
d. R = Ph e. R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,4-(OMe)<sub>2</sub> f. R = C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NHCOPh

Реакцией тиофена с карбоновыми кислотами **1a-f** и трифторуксусного ангидрида были получены тиенилкетоны **2 a-f** с выходом 45–88%.

Взаимодействие соединений **2** с диметилформамидом и хлорокисью фосфора привело к образованию смеси E- и Z-изомеров соединений **3**. Суммарный выход 64–70%.



i. DMF, POCl<sub>3</sub>, 5 h, 65 °C; ii. EtONa, HSCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et, 3 h, reflux;

Эфиры 3-замещенных 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот **5** получали реакцией непредельного альдегида **3** с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты в присутствии этилата натрия с выходом 53–71%.

Метод позволяет получать эфиры 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот, содержащие в положении 3 алкильную, арильную группы, в том числе, имеющие функциональные заместители.

### Литература:

- [1] Mishra A., Ma Ch.-Qi, Bäuerle P. *Chem. Rev.* 109, 1141 (2009).
- [2] A. S. Fisyuk, R. Demadrille, C. Querner, M. Zagorska, J. Bleuse, A. Pron. *New J. Chem.*, 25, 707, (2005).
- [3] Capobianco M. L., Barbarella G., Manetto A. *Molecules*, 17, 910 (2012).
- [4] Zhang Y., Chunchang Z., Yang J., Kapiamba M., Haze O., Rothberg L. J., Ng M. K. *J. Org. Chem.*, 77, 9475 (2006).
- [5] Zhao C., Zhang Y., Wang C., Rothberg L. J., Ng M.-K. *Org. Lett.*, 8, 1585 (2006).

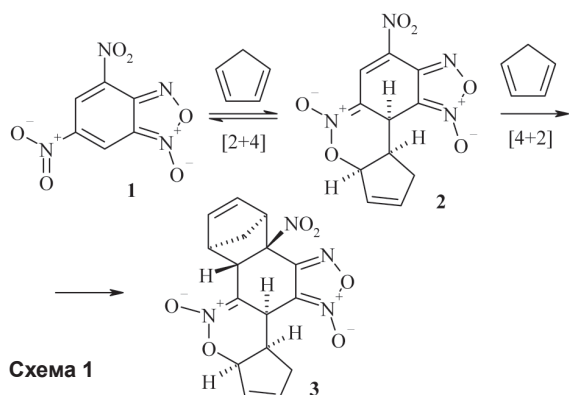
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-98013-р\_сибирь\_a

## Реакции [4+2] циклоприсоединения к 7-арил-4,6-динитробензофуросанам

**Кочубей А.С.,  
Морозов П.Г.,  
Татаров А.В.**

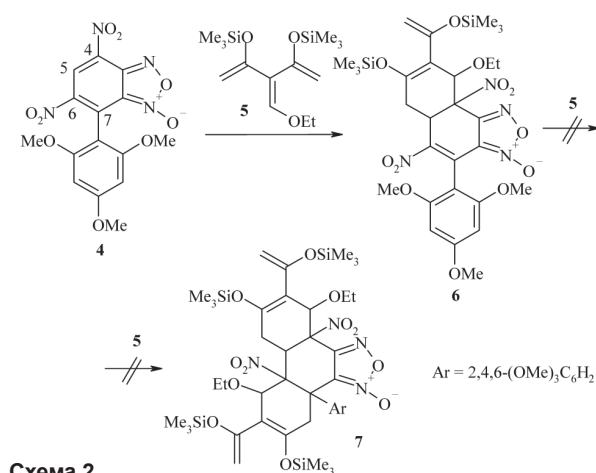
Химический факультет  
Южный федеральный университет,  
ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону, 344090, Россия; e-mail: alena210492@mail.ru

4,6-динитробензофуросан **1** имеет два нитроолефиновых фрагмента, каждый из которых может выступать в качестве активированного алкена или электронодефицитного гетеродиена в реакциях Дильса-Альдера. В результате данных взаимодействий, протекающих с нормальными [4+2] и обращенными электронными требованиями [2+4], образуются моно- и диаддукты, или исключительно диаддукты, в зависимости от реакционной способности диенов [1].



Мы сообщаем о синтезе новых, конденсированных бензофуросанов **6** путем циклоприсоединения к 7-арил-4,6-динитробензофуросанам **4** кросс-сопряженных триенов **5**. Наличие в положении 7 бензофуросанового

цикла объемного  $\pi$ -избыточного арильного заместителя существенным образом повышает селективность моноприсоединения, так что даже с избытком триена **5** не отмечается образования диаддукта **7**. Полученное нами соединение **6** представляет собой ценный синтон для синтеза новых конденсированных бензофуросанов, поскольку содержит в своей структуре  $\pi$ -избыточный диеновый фрагмент способный к последующим реакциям [4+2] циклоприсоединения.



Структуры всех синтезированных соединений подтверждены данными  $^1\text{H}$  ЯМР.

### Литература:

[1] Sepulcri P., Hallé J.C., Goumont R., Riou D., Terrier F., *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 9254

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №12-03-31171 мол\_а.



## Синтез, структура и свойства координационных полимеров на основе арил- и гетероарил(поли)фосфиновых кислот

**Краюшкина А. В.,  
Милюков В. А.,  
Шекуров Р. П.,  
Катаева О. Н.,  
Синяшин О. Г.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук,  
ул. Академика Арбузова, д.8, Казань, 420088, Россия  
e-mai: krayushkina@iopc.ru

Координационные полимеры представляют особый интерес как в синтетической, так и в прикладной химии. На их основе создаются новые перспективные материалы, используемые для хранения, транспортировки и разделения газов, катализа, в области нелинейной оптики, магнетизма и люминесценции.



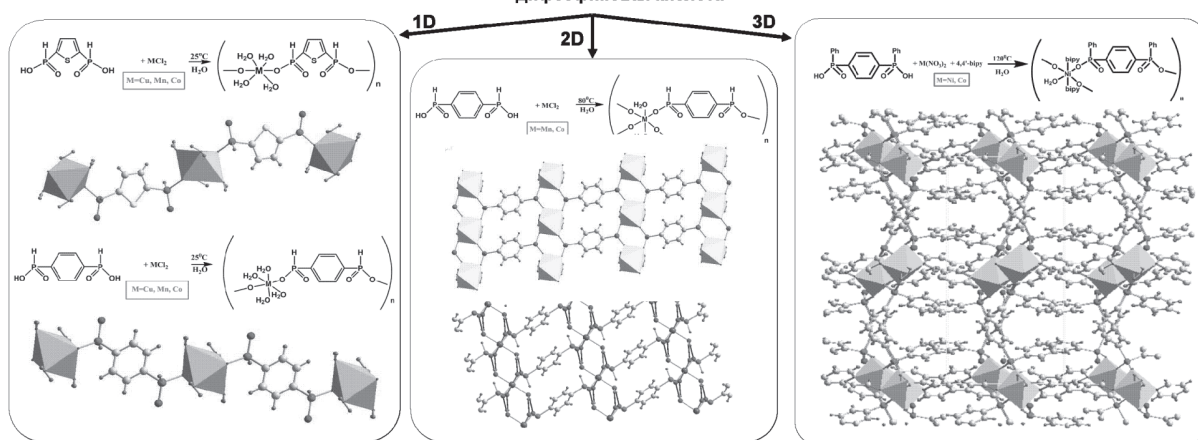
Нами получен ряд различных ди- и полифосфиновых кислот, содержащих

между атомами фосфора такие ароматические линкеры, как бензол, бифенил, тиофен, 1,3,5-трифенилбензол.

На основе синтезированных кислот в результате реакции самосборки ионов переходных металлов, выступающих в качестве координационных центров, связанных между собой различными органическими мультидентатными лигандами (анионами выше указанных кислот), была получена серия координационных полимеров различной размерности. Нами выявлено, что архитектура координационных полимеров зависит от условий проведения реакции самосборки и добавления мостикового лиганда.

Таким образом, были получены полимерные цепочки (1D), полимерных слои (2D) и пористые координационные полимеры (3D).

### КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АРИЛ- И ГЕТЕРОАРИЛДИФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт №8446).



## Производные 2,4,6-тринитротолуола – перспективные прекурсоры в синтезе красителей с комплексом практически важных свойств

**Кузнецов Д.Н.,  
Кобраков К.И.,  
Станкевич Г.С.**

Московский государственный университет дизайна и технологии,  
кафедра органической химии,  
ул. Садовническая д.33, Москва, 115035, Россия; e-mail: occd@mail.ru

Проведенные в последние годы в ряде исследовательских центров работы со всей убедительностью показали, что 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ) обладает не только известным высоким энергетическим, но и мощным синтетическим потенциалом.

Решение проблемы превращения ТНТ и продуктов его химической трансформации в продукцию гражданской направленности позволит превратить его в сырье двойного назначения тем самым решить ряд задач, связанных с экологически и экономически целесообразными способами утилизации ТНТ, проблемой поддержки производства ТНТ.

В докладе приведены данные по синтезу и изучению свойств азопигментов и азокрасителей на основе продуктов химической модификации ТНТ и продукта его окислительного деметилирования – 1,3,5-тринитробензола (ТНБ): соответствующих функционально-замещенных анилинов и 2,4,6-тригидрокситолуола (метилфлороглуцина, МФГ).

В ходе исследования установлено влияние строения, положения и количества функциональных групп ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OAr}$ ,  $-\text{OHet}$ ,  $-\text{OAlk}$ ,  $-\text{SAr}$ ) в молекуле анилина на скорость реакции диазотирования и выходы образующихся солей диазония. Полученные соли диазония были вовлечены *in situ* в реакции азосочетания с рядом промышленно выпускаемых промежуточных продуктов и получены неописанные ранее моно- и бисазосоединения. Выбор азокomпонентов был определен поставленной задачей синтеза азокрасителей для всех типов волокон с широким колористическим диапазоном.

Впервые систематически изучена реакция азосочетания МФГ с различными по строению солями диазония и описаны неизвестные ранее закономерности реакции, обуславливающие ее высокую селективность. Разработаны методики, позволяющие направленно получать моно- и бисазосоединения, содержащие один или более фрагментов МФГ.

По первой и второй схемам получено свыше 100 неописанных ранее азокрасителей, испытание которых показали, что они обеспечивают высокие эксплуатационные показатели окрашенных образцов, превосходящие аналогичные показатели промышленно выпускаемых красителей. Среди синтезированных азокрасителей найдены соединения, обладающие выраженными фунгицидными свойствами, высокой термостабильностью, комплексообразующими и индикаторными свойствами.

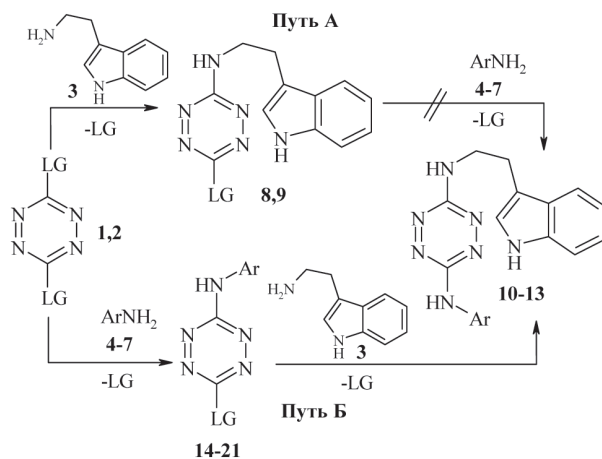
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-000079-а).

## Реакции нуклеофильного замещения в ряду производных 1,2,4,5-тетразина

Лесина И. А.,  
Морозов П. Г.,  
Швец А. А.

Химический факультет, Южный федеральный университет, ул. Зорге, 7,  
г. Ростов-на-Дону, 344090, Россия.  
e-mail: i.lessina@gmail.com

1,2,4,5-тетразины – ценный класс гетероциклических соединений, отдельные представители которого обладают фотохромными свойствами [1] и широким спектром биологической активности [2]. Благодаря электронному дефициту, они легко вступают в реакции нуклеофильного замещения [3] и [4+2] циклоприсоединения [4] с обратными электронными требованиями, что открывает большие перспективы для функционализации 1,2,4,5-тетразинов и их трансформации в конденсированные гетероциклы.



- 1, 8, 14-17 LG = Cl;  
2, 9, 18-21 LG = 3,5-диметилпиразол-1-ил  
4, 10, 14, 18 Ar = Ph;  
5, 11, 15, 19 Ar = *n*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
6, 12, 16, 20 Ar = *n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
7, 13, 17, 21 Ar = *n*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Мы сообщаем о синтезе асимметрично замещенных 3,6-диаминотетразинов **10–13** взаимодействием 3,6-дихлор- и 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов **1, 2** с аминами **3–7**.

Показано, что из двух возможных путей синтеза тетразинов **10–13**, синтетически реализуемым является путь Б.

Низкая подвижность уходящих групп LG в **8–9**, обусловленная сильным электронно-донорным эффектом алифатической аминогруппы, делает невозможным последующее нуклеофильное замещение ароматическими аминами. Ариламиногруппа в субстратах **14–21** более слабый донор электронов и позволяет превратить их в диаминотетразины **10–13**. Важно отметить, что в реакциях тетразинов **18–21** с триптамином **3**, наряду с замещением 3,5-диметилпиразолильной группы, замещается и ариламиногруппа, в результате чего образуется смесь двух продуктов **10–13** и **9**. В аналогичной реакции хлортетразинов **14–17** дают исключительно продукты замещения **10–13**. Таким образом, для синтеза 3,6-диаминотетразинов **10–13** хлор является наиболее предпочтительной уходящей группой.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными <sup>1</sup>H ЯМР, а для продуктов **14–17** – <sup>13</sup>C ЯМР.

### Литература:

- [1] Clavier G., Audebert P., *Chem. Rev.*, **110**, 3299 (2010)  
[2] Nhu D., Duffy S., Avery V.M., Hughes A., Baell J.B., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **20**, 4496 (2010)  
[3] Novak Z., Bostai B., Csekei M., Lorincz K., Kotschy A., *Heterocycles*, **60**, 2653 (2003)  
[4] Boger D.L., Schaum R.P., Garbaccio R.M., *J. Org. Chem.*, **63**, 6329 (1998)

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-31177 мол\_а.

## Методы *пери*-аннелирования шестичленных карбо- и гетероциклов на основе раскрытия цикла азинов в ПФК

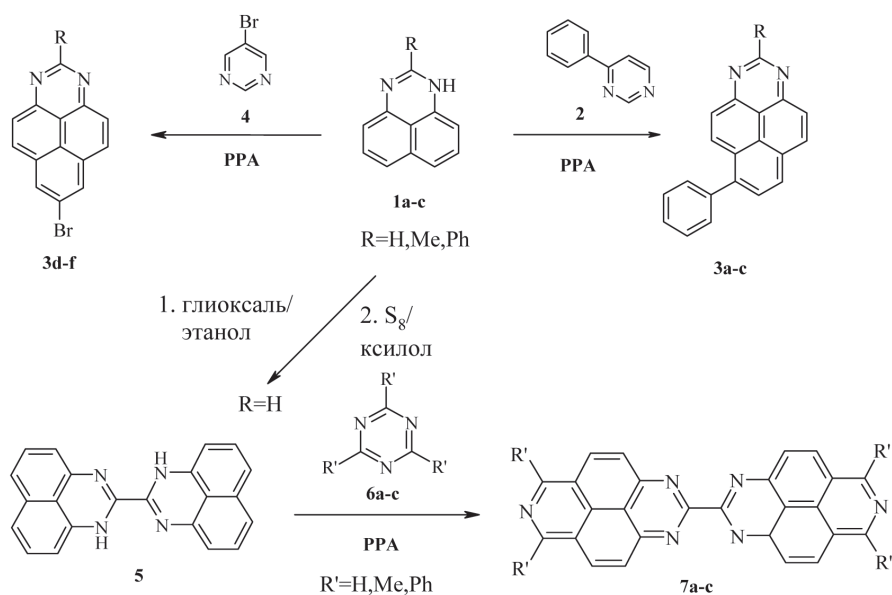
Лобач Д.А.  
Лобач И.В.,  
Аксенов А.В.

Северо-Кавказский федеральный университет  
355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1а.  
E-mail: denlobden@mail.ru

Химия гетероциклических поликонденсированных соединений на основе 1*H*-перимидинов продолжает бурно развиваться, что обусловлено высокой биологической активностью и ценными прикладными свойствами, обнаруженными у уже известных аналогов подобно построенных структур. К таковым можно отнести вещества с противораковой активностью, а также способные выступать в роли интеркаляторов нуклеиновых кислот. В последние десятилетия в связи с бурным развитием супрамолекулярной химии дополнительный интерес к полиазапиренам связан с возможностью конструирования на их основе так называемых «молекулярных устройств» и использования их в координационной химии.

В настоящем докладе обсуждаются некоторые подходы к *пери*-аннелированию шестичленных карбо- и гетероциклов к 1*H*-перимидинам на основе раскрытия цикла 1,3,5-триазинов (*сим.*-триазинов) и 1,3-диазинов (пиримидинов) в полифосфорной кислоте, разработанные сотрудниками кафедры химии Северо-Кавказского федерального университета за последние несколько лет.

Строение всех полученных продуктов подтверждено данными элементного анализа, а также ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C-спектроскопии.



## Синтезы на основе электрофильного аминирования азидом натрия в ПФК

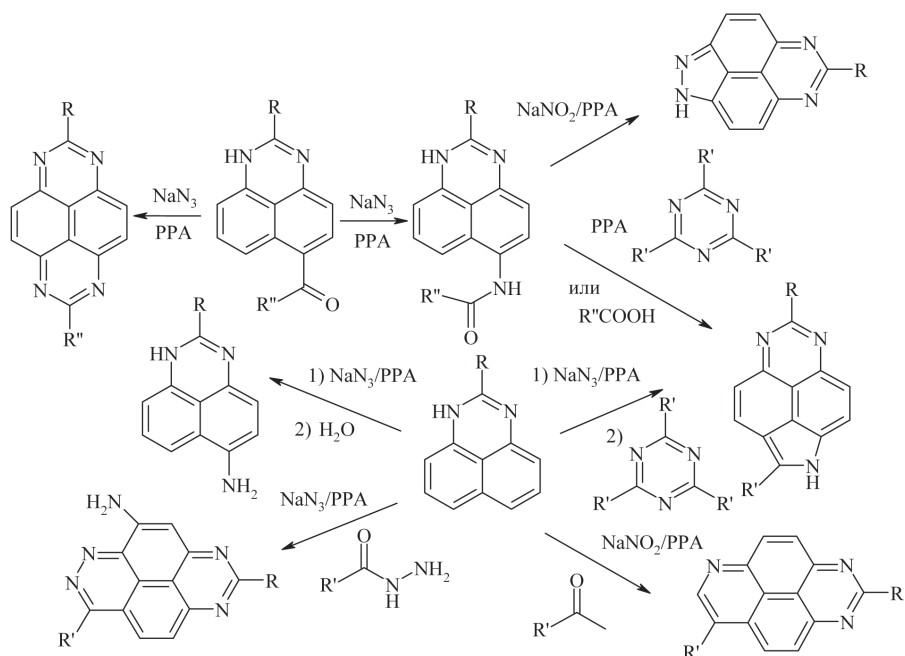
Ляховненко А.С.

Редько Т.С.,  
Сонина Т.В.,  
Гончаров В.И.,  
Аксенов А.В.

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

E-mail: geterocycles@gmail.com

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



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-31646мол\_а)

## 7 $\alpha$ -метилирование экдистероидов метилйодидом в литий аммиачном растворе

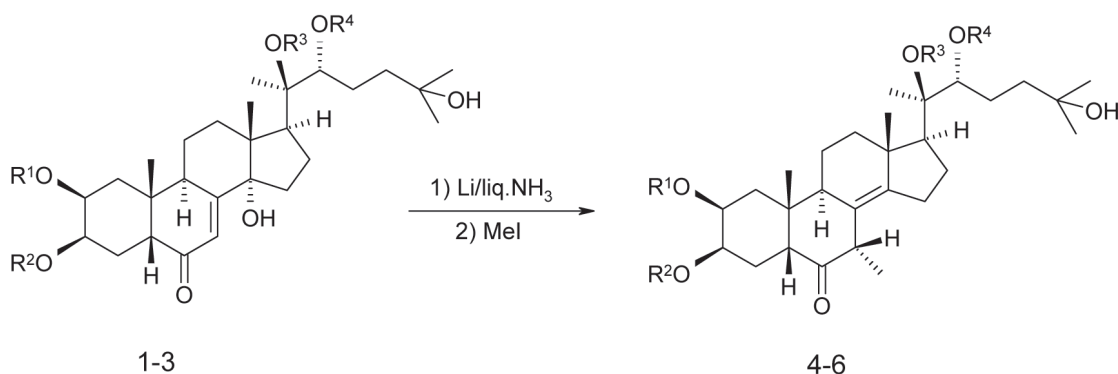
**Мельникова Д. А.<sup>а</sup>,  
Зарипова Э. Р.<sup>б</sup>,  
Саметов В. П.<sup>б</sup>,  
Галяутдинов И. В.<sup>а</sup>,  
Одинокоев В. Н.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141. E-mail: ink@anrb.ru.

<sup>б</sup> Башкирский государственный университет, 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Восстановительным трансформациям сопряженной еноновой группировки в химии стероидов уделяется серьёзное внимание, что обусловлено, в частности, необходимостью преобразования енонового цикла в лактонный в синтезе brassinosteroidов [1]. Наиболее простым путём превращения  $\alpha,\beta$ -енонового цикла в соответствующий циклический кетон, способный далее к окислительной трансформации в лактон, представляется селективное гидрирование. Широко зарекомендовал себя метод селективного восстановления двойной связи сопряжённых енонов с помощью щелочных металлов в растворе жидкого аммиака [2,3].

Нами установлено, что при обработке литий – аммиачных растворов экдистероидов **1-3** йодистым метилом в инертной атмосфере превращаются в ранее неизвестные 7 $\alpha$ -метил-14-дезоксид- $\Delta^{8(14)}$ -аналоги. Структуры синтезированных соединений надёжно доказаны с помощью 1D и 2D спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и методом РСА. Таким образом, нами впервые синтезированы 14-дезоксид-7-метил- $\Delta^{8(14)}$ -аналоги экдистероидов, от которых можно ожидать высокой экдизонной активности.



$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$  (**1,4**);  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ ,  $\text{R}^3,\text{R}^4=\text{Me}_2\text{C}$  (**2,5**);  $\text{R}^1,\text{R}^2=\text{R}^3,\text{R}^4=\text{Me}_2\text{C}$  (**3,6**);

### Литература:

- [1] Ковганко Н.В., Ананич С.К. Прогресс в химическом синтезе brassinosteroidов. // Хим. прир. соедин. – 2002. – №2. – С. 99–117.
- [2] Caine D. Organic Reactions. *Reduction and Related Reactions of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds with Metals in Liquid ammonia*. Dauben, W.G., Ed.; Wiley: New York, 1976. – Vol. 23.
- [3] Dryden Jr. H.L. Organic Reactions in Steroid Chemistry. *Reduction of Steroids By Metal-Ammonia Solutions*. – Fried J., Edwards J.A.: Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1972. – Vol. 1.

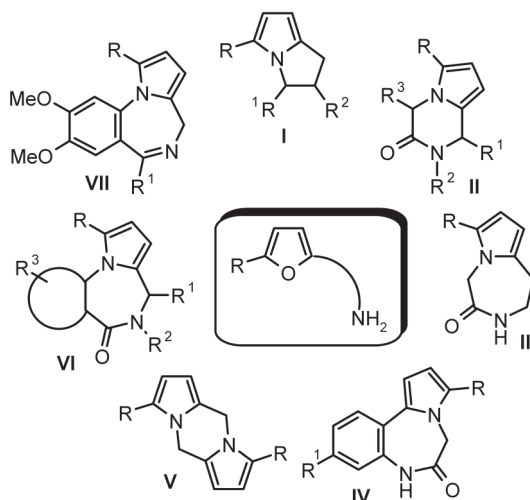
## Фураны в синтезе 1,2-аннелированных пирролов

**Неволина Т.А.,  
Бутин А.В.**

Пермский государственный национальный исследовательский университет  
Букирева 15, Пермь, 614990, Россия; e-mail: tata.home\_08@mail.ru

Одним из методов получения производных пирролов является реакция Пааля-Кнорра, заключающаяся во взаимодействии 1,4-дикетонов с первичными аминами или аммиаком. Предшественниками 1,4-дикарбонильных соединений могут служить фураны, и это свойство фурановых соединений позволяет осуществлять их рециклизации в различные гетероциклические системы. При наличии удобно расположенной аминогруппы в фурановом субстрате можно проводить внутримолекулярную реакцию Пааля-Кнорра в *one-pot* режиме с получением различных 1,2-аннелированных пирролов.

В докладе рассматривается применение реакции Пааля-Кнорра с использованием фуранов для синтеза азагетероциклов, таких как пирролизины **I** [1,2], пирроло[1,2-*a*]пиперазины **II** [3], пирроло[1,2-*d*][1,4]дизапины **III**, **IV** [4,5], дипирроло[1,2-*a*;1',2'-*d*]пиперазины **V** [6], пирроло[1,2-*a*][1,4]дизапины **VI** [7,8], **VII** [9]. Обсуждается влияние различных факторов на ход реакции рециклизации и выходы целевых продуктов.



Рассматриваемая методология может найти применение в синтезе природных и биологически активных соединений. Простота и эффективность этого подхода недавно была отмечена в работе [10].

### Литература

- [1] И. М. Скворцов, Н. А. Бунтякова, М. И. Курамшин, С. А. Филимонов, *ХГС*, 1424 (1983).
- [2] Y. Takeuchi, K. Azuma, H. Abe, T. Harayama, *Heterocycles*, **53**, 1424 (2000).
- [3] I. V. Trushkov, T. A. Nevolina, V. A. Shcherbinin, L. N. Sorotskaya, A. V. Butin, *Tetrahedron Lett.*, **54**, 3974 (2013).
- [4] В. А. Щербинин, Т. А. Неволина, А. В. Бутин *ХГС*, 1903 (2010).
- [5] Т. А. Неволина, В. А. Щербинин, О. В. Сердюк, А. В. Бутин, *Synthesis*, 3547 (2011).
- [6] Т. А. Неволина, В. А. Щербинин, П. М. Шпунтов, А. В. Бутин, *ХГС*, 888 (2012).
- [7] Т. А. Stroganova, А. В. Бутин, В. К. Василін, Т. А. Неволина, G. D. Krapivin, *Synlett*, 1106 (2007).
- [8] А. В. Бутин, Т. А. Неволина, В. А. Щербинин, I. V. Trushkov, D. A. Cheshkov, G. D. Krapivin, *Org. Biomol. Chem.*, **8**, 3316 (2010).
- [9] А. В. Бутин, Т. А. Неволина, В. А. Щербинин, М. Г. Учускин, О. В. Сердюк, I. V. Trushkov *Synthesis*, 2969 (2010).
- [10] S. Bhowmik, A. K. S. Kumar, S. Batra, *Tetrahedron Lett.*, **54**, 2251 (2013).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-96024) и министерства образования Пермского края.

## Возможные пути модификации моно-мезо-фенилпорфиринов с использованием реакции ацилирования

**Печникова Н.Л.**  
**Твердов Ю.Г.**  
**Любимцев А.В.**  
**Агеева Т.А.**  
**Сырбу С.А.**

НИИ Макрогетероциклических соединений  
Ивановского государственного химико-технологического университета,  
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.

e-mail: peclin@mail.ru

На сегодняшний день порфиринполимеры представляют несомненный интерес как гибридные органические материалы, сочетающие в себе свойства как полимеров, так и включенных в них различными способами тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Наиболее часто используются различные физические методы закрепления порфиринов в массе полимера. Однако существенным их недостатком является неизбежная потеря порфирина с поверхности полимера в процессе эксплуатации [1]. В связи с этим целесообразнее использовать химическое связывание полимеров с тетрапиррольными макроциклами (макромолекулярный синтез, сополимеризация) путем взаимодействия активных функциональных групп обоих соединений [1]. Для получения порфирин-содержащих полимеров методом сополимеризации с другими традиционными виниловыми мономерами порфирин должен иметь на периферии молекулы винильную группу.

Методы препаративной химии позволяют вводить винильную группу в порфирины различными способами [2]. Нами была выбрана реакция ацилирования соответствующих моно-мезо-замещенных гидроксифенилпорфирина и аминофенилпорфирина акрилоилхлоридом. Реакцию проводили в тетрагид-

рофуране с использованием триэтиламина, а также в системе хлороформ-пиридин при комнатной температуре в течение суток. При незначительном изменении условий реакции наряду с винилсодержащими порфиринами в качестве основного продукта образуется остаток, который частично растворяется в полярных органических растворителях. Электронные спектры поглощения и <sup>1</sup>H ЯМР спектры данного соединения позволяют предположить, что образуются олигомеры, содержащие порфириновые фрагменты, чередующиеся со звеньями акрилоилхлорида. При проведении ацилирования как моно-мезо-гидроксифенилпорфирина, так и моно-мезо-аминофенилпорфирина протекают две конкурирующие реакции: образование мономеров на основе порфиринов – моно-мезо-акрилоилоксифенилпорфирина или акриламидофенилпорфирина, соответственно, и олигомеров порфириновой природы. Обсуждается влияние природы растворителя на протекание реакции ацилирования моно-мезофенилпорфиринов.

Показано, что изменяя условия реакции ацилирования порфиринов, можно направлять ее в сторону образования либо мономера, либо олигомера и целенаправленно изменять соотношение основного и побочного продуктов реакции.

### Литература:

- [1] Порфиринполимеры. О.И. Койфман, Т.А. Агеева – М.: Издательство физико-механической литературы, 2006. – 194с.  
[2] Киценко Н.А., Ишков Ю.В., Волошановский И.С., Алиев З.Г., Помогайло А.Д. // Известия Академии наук. Серия хим., 1995. №9. С. 1827-1832.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-01014-а.



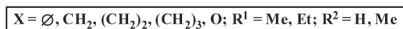
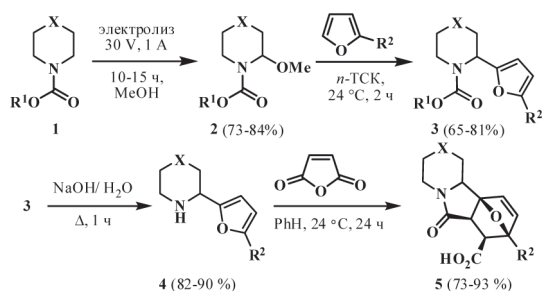
## Влияние размера цикла на возможность IMDAF реакции в ряду 2-фурилпергидроазогетероциклов

Поплевин Д. С.,  
Зубков Ф. И.

Российский университет дружбы народов, Москва  
dimprople@gmail.com; fzubkov@sci.pfu.edu.ru

На сегодняшний день в литературе отсутствуют данные о влиянии размера цикла в насыщенных 2-фурилзамещённых азогетероциклах на возможность протекания внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера (IMDAF) [1, 2].

В этом сообщении описаны первые результаты полученные нами на примере взаимодействия 2-фурилпергидро-азогетероциклов **4** с малеиновым ангидридом.



Исходные 2-фурилпроизводные **4** получены по трёхстадийной методике, включающей электролиз карбаматов **1** и последующее электрофильное замещение в фуране или силване приводящее к уретанам **3**. Гидролиз последних позволяет получить целевые фурфуриламины **4** с хорошими выходами. Все стадии осуществлялись в мультиграммовых масштабах, соединения **1–4** выделялись при помощи фракционной перегонки в вакууме.

Практически во всех случаях образование производных **5** протекает легко при комнатной температуре. При этом первоначальное *N*-ацилирование аминов **4** малеиновым ангидридом сопровождается спонтанной IMDAF реакцией. Тетрациклы **5** представляют собой бесцветные, трудно растворимые в органических растворителях вещества.

Нам не удалось осуществить последнюю стадию процесса при X =  $\emptyset$  (пирролидиновый цикл). В этом случае образуется лишь *N*-малеинамид-2-фурилпирролидина, внутримолекулярное [4+2]-циклоприсоединение в котором не удаётся осуществить даже в кипящем толуоле. Причины этого сейчас исследуются.

Таким образом показано, что исследуемая реакция может быть с успехом применена для синтеза эпоксиизоиндолов, конденсированных с 6-8 членными циклами.

### Литература:

- [1] FedorI. Zubkov, TimurR. Galeev, EugeniyaV. Nikitina, IrinaV. Lazenkova, VladimirP. Zaytsev, AlexeyV. Varlamov. *Synlett*. **2010**, 14, 2063–2066  
[2] SomnathNagy, SanjayBatra. *Tetrahedron*. **2011**, 67, 8959-9006

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13-03-00105.



## Синтез новых 3-[5-(2-метил-оксазол-5-ил)-тиофен-2-сульфонил]-пропионовых кислот

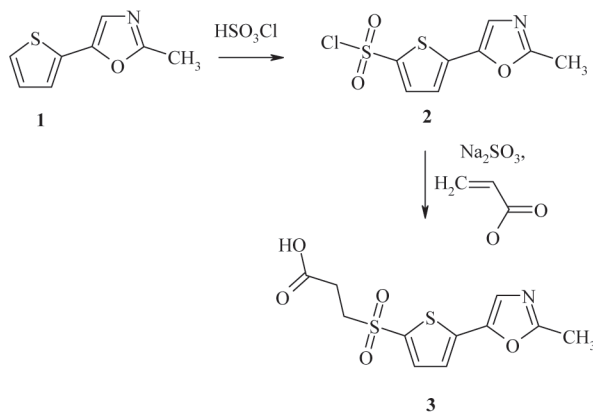
Постнов В. А.,  
Корсаков М. К.,  
Дорогов М. В.

Ярославский государственный педагогический университет  
имени К.Д.Ушинского.  
MKKors@mail.ru

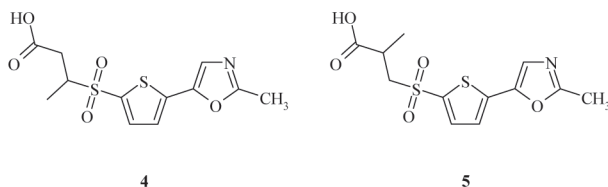
Известно, что многие производные сульфониалкан карбоновых кислот обладают высокой биологической активностью. В работе [1] предложен подход к синтезу производных тиофен-сульфонилпропионовых кислот с помощью известной для синтеза сульфонов реакции окисления соответствующих сульфанилалканов перекисью водорода.

Нами предложен способ получения 3-[5-(2-метил-оксазол-5-ил)-тиофен-2-сульфонил]-пропионовой кислоты и ее структурных аналогов из соответствующих сульфонилхлоридов.

Действием на 2-метил-5-тиофен-2-ил-оксазол **1** хлорсульфоновой кислоты региоселективно был получен сульфонилхлорид **2**. Путем его восстановления сульфитом натрия до сульфоновой кислоты и *one pot* нуклеофильного присоединения по активированной двойной связи акриловой кислоты была получена целевая сульфонилпропионовая кислота **3**. Первый этап процесса – восстановление – проводили в сильно щелочной водной среде. Для нуклеофильного присоединения и последующего выделения продукта требуется создание ацетатного буфера.



С помощью разработанного подхода при использовании вместо акриловой кислоты соответственно кротоновой кислоты и метакриловой кислоты были получены структурные аналоги **4** и **5**.



### Литература

[1] Shepard Kenneth L., Graham Samuel L., Hudcosky Ronald J., et. al. J. Med. Chem., 1991, 34, N 10, p. 3098-3105

## Алкилирование резорцина камфеном в присутствии гетерополикислот, нанесенных на оксид титана

Попова С.А.,  
Чукичева И.Ю.

Институт химии Коми Научного центра Уральского отделения РАН,  
Россия, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.  
E-mail: popsyz@yandex.ru

Антиоксидантные свойства и фармакологическая активность терпенофенолов [1, 2] открывают перспективы по использованию их в промышленных масштабах и способствуют поддержанию интереса к поиску селективных и эффективных методов алкилирования фенолов терпеноидами. Нанесенные гетерополикислоты структуры Кеггина ранее в алкилировании фенолов терпеноидами не исследовались.

Алкилирование резорцина **1** камфеном **2** в присутствии 12-фосфорновольфрамовой кислоты (HPWO) и 12-кремневольфрамовой кислоты (HSiWO), нанесенных на оксид титана, протекало с образованием соединений **3-6**.

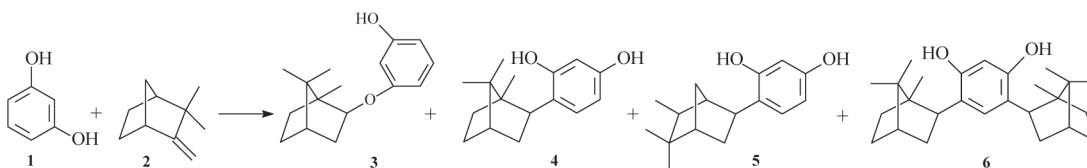
При алкилировании резорцина камфеном в присутствии 20% HPWO/TiO<sub>2</sub> при 120 °С основными продуктами были выделены 4-изоборнилрезорцин и 4-изокамфилрезорцин с выходами 39 и 30% соответственно. Алкилирование на катализаторе 20% HSiWO/TiO<sub>2</sub> в тех же условиях протекало с более низкой конверсией резорцина.

Реакционная смесь с двукратным избытком камфена имела крайне сложный изомер-

ный состав, поэтому реакцию проводили в растворе.

При кипячении раствора реагентов в смеси растворителей CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CHCl<sub>3</sub> над 20% HPWO/TiO<sub>2</sub> были выделены изоборнилрезорцин **3** и 2,6-диизоборнилрезорцин **6**. Проведение реакции при кипячении в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с небольшим количеством 1,4-диоксана приводило к увеличению выхода диалкилированного продукта **6** до 34%. Замена CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на CHCl<sub>3</sub> также способствовала увеличению селективности процесса. 2,6-диизоборнилрезорцин **6** образовывался с выходом 52%. Алкилирование резорцина на HSiWO/TiO<sub>2</sub> в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CHCl<sub>3</sub> протекало с селективным образованием эфира **3** и минорных количеств С-алкилированных продуктов.

Таким образом, алкилирование резорцина камфеном проходит более селективно в присутствии HPWO/TiO<sub>2</sub>, чем HSiWO/TiO<sub>2</sub>. Проведение реакции на HPWO/TiO<sub>2</sub> в растворе CHCl<sub>3</sub>-1,4-диоксан способствует получению 2,6-диизоборнилрезорцина с выходом 52%.



### Литература:

- [1] Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С., Чукичева И.Ю., Кучин А.В., Краснов Е.А. Бюл. эксперим. биол. и мед. 2010. Т. 149, 6. С. 660-662.  
[2] Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Федорова И.В., Борисенков М.Ф., Кучин А.В. Известия Академии наук. Серия химическая. 2010. № 12. С. 2220-2224

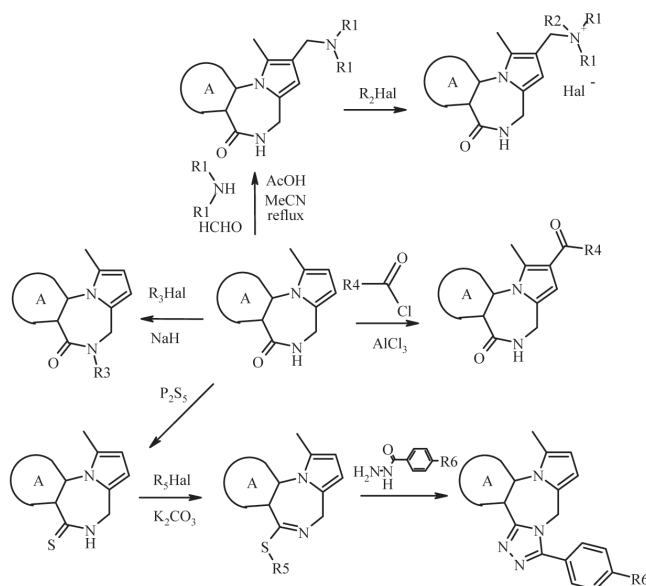
## Бензо- и гетероаннелированные 1,4-дiazепины: синтез и реакционная способность

Редькин В.М.,  
Строганова Т.А.,  
Крапивин Г.Д.

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет»,  
Краснодар, ул. Московская, 2.  
vit141@rambler.ru

В данной работе представлены результаты по синтезу и изучению ряда химических свойств производных пирроло[1,2-а][1,4]дiazепина, аннелированных с ароматическим и гетероциклическим фрагментом. Исходные соединения синтезированы с использованием разработанного в КубГТУ метода [1, 2], основанного на катализируемой кислотами рециклизации фуранового кольца вицинальных *N*-фурфурилзамещенных аминок амидов ароматических или гетероароматических карбоновых кислот. Пирролодiazепины **1** представляют собой молекулы, содержащие несколько реакционных центров, что способствует проведению дополнительных модификаций системы с целью создания новых производных и выявления веществ, обладающих биологической активностью (схема 1) [3, 4].

Схема 1



### Литература:

- [1] Т. А. Строганова, А. В. Бутин, В. К. Василин, Т. А. Неволина, Г. Д. Крапивин, *Synlett*, 2007, 7, 1106.
- [2] Т. А. Строганова, В. К. Василин, Е. А. Зеленская, В. М. Редькин, Г. Д. Крапивин, *Synthesis*, 2008, 19, 3098.
- [3] В. М. Редькин, Т. А. Строганова, В. К. Василин, Г. Д. Крапивин, *ХГС*, 2011, 10, 1588.
- [4] Т. А. Строганова, В. М. Редькин, В. К. Василин, Г. Д. Крапивин, *J. Heterocycl. Chem.*, 2013, in press, DOI 10.1002/jhet.1581.

## Синтез трифторметилированных азотсодержащих гетероциклов

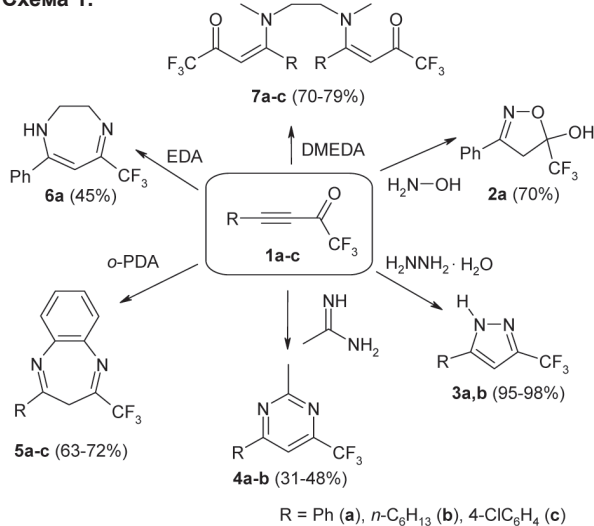
Романов А.Р.

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1.  
E-mail: romanov@irioc.irk.ru

Трифторметилированные азотсодержащие гетероциклы благодаря уникальным свойствам и широкому спектру биологической активности являются объектом интенсивных исследований и уже нашли применение в медицине, биохимии, сельском хозяйстве.

Из всех методов синтеза соединений такого типа наиболее привлекательным является синтонный подход, который использует уже готовые  $\text{CF}_3$ -содержащие строительные блоки. Нами изучены реакции трифторметил(алкинил)кетонов **1a-c** с различными N,N- и N,O-бинуклеофилами и найдены оптимальные условия для сборки циклов (схема 1).

Схема 1.

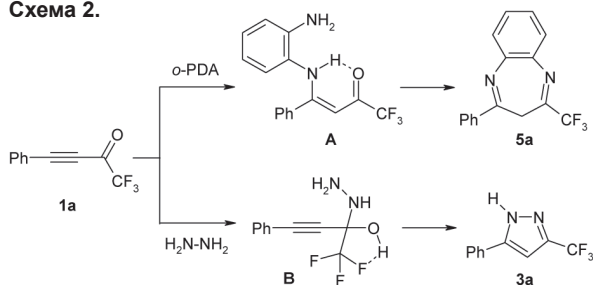


Используя в реакциях с инонами **1a-c** различные бидентатные нуклеофилы, мы получили производные изоксазола (**2**), пиразола (**3**), пиримидина (**4**) и 1,4-дiazепина (**5**). Ди-

амины, содержащие две вторичные аминогруппы, не образуют гетероциклы, направляя реакцию к ациклическим продуктам двойного присоединения (**7**). Последние представляют интерес как лиганды в комплексных соединениях, проявляющих свойства жидких кристаллов.

Проведённый ЯМР-мониторинг реакций инона **1a** с различными N-нуклеофилами показал, что механизм образования циклической системы зависит от природы диамина. Так, каскад превращений инона **1a** с *o*-фенилендиамином начинается с образования аза-аддукта Михаэля **A**. Последующая атака карбонильной группы интермедиата вторым нуклеофильным центром диамина и элиминирование воды приводит к конечному diaзепину **5a** (схема 2). В реакции с гидразин гидратом на первой стадии формируется полуаминаль **B**, внутримолекулярная циклизация которого с последующей дегидратацией завершает процесс формирования пиразольного кольца.

Схема 2.



Проведённое исследование показало, что  $\text{CF}_3$ -иноны являются ценными синтонами для создания различных гетероциклических систем.

Научный консультант – д.х.н. А. Ю. Рулёв.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №13-03-00063-а).

## Синтез, превращения и биологическая активность индолилацетогидроксамовых кислот

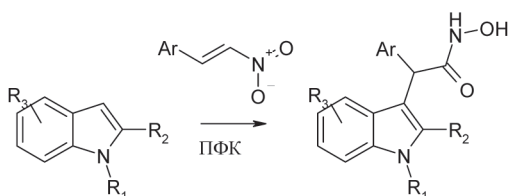
Аксенов А.В.,  
Смирнов А.Н.,  
Аксенов Н.А.,  
Воронина О.П.,  
Аксенова И.В.

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

E-mail: alexaks05@rambler.ru

Раковые опухоли, устойчивые к апоптозу представляют серьезную проблему в медицине, поскольку большинство химиотерапевтических препаратов работают по этому механизму. Кроме того, метастатические раковые клетки приобрели устойчивость к апоптозу благодаря процессу, называемому аноиксис. Один из способов воздействия на такие опухоли влечет за собой дополнение цитотоксического направления в терапии цитостатическим.

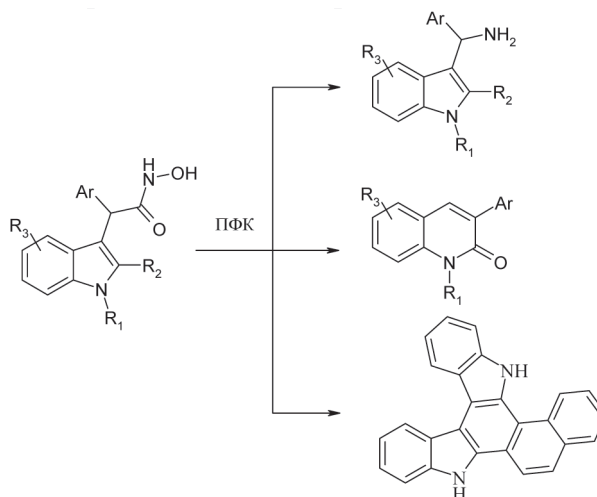
Перспективным классом цитостатических препаратов являются гидроксамовые кислоты, в том числе содержащие индольный фрагмент. Нами были синтезированы индолилацетогидроксамовые кислоты исходя из инолов в реакции с  $\beta$ -нитростиролами в полифосфорной кислоте (ПФК)



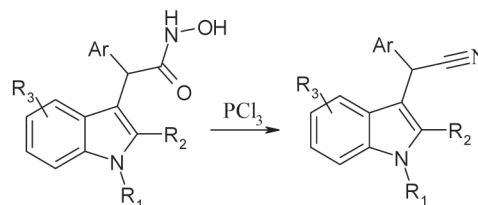
В докладе мы описываем индолилацетогидроксамовые кислоты как новый скаффолд, который демонстрирует значительную противоопухолевую активность через цитостатический неапоптотический механизм действия. Кроме того, мы покажем, что при использовании концентраций, превышающих  $IC_{50}$  антипролиферативных значений в несколько раз, происходит гибель раковых клеток с участием процессов вакуолизации во всех типах клеток, испытанных до настоящего времени. Обнаруженные соединения проявляют активность по отношению к клет-

кам, устойчивым к действию таких препаратов, как таксол и винбластин.

Так же представляются результаты исследований химических превращений индолилацетогидроксамовых кислот. В реакциях с ПФК результат реакции зависит от температуры и содержания оксида фосфора (IV) в ПФК, в одном случае происходит реакция Лоссена, в другом – трансаннелирование индольного ядра, в третьем происходит образование 5,12-дигидроиндоло[2,3-с]карбазолов.



Под действием  $PCl_3$  гидроксамовые кислоты могут быть превращены в нитрилы



Таким образом, гидроксамовые кислоты, содержащие индольное ядро, помимо противоопухолевой активности являются хорошей основой в синтезе различных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-003004а).

## Метод получения 2-арилпирролидинов реакцией резорцина и его производных с $\gamma$ – (тио)уреидоацеталами

Смолобочкин А.В.<sup>1</sup>,  
Газизов А.С.<sup>2</sup>,  
Бурилов А.Р.<sup>2</sup>,  
Пудовик М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68;

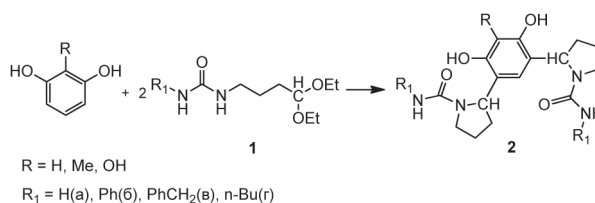
<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8.  
SmolobochkinAV@mail.ru

Ацетали, благодаря высокой реакционной способности, являются удобными предшественниками для синтеза различных азотсодержащих органических соединений. Соединения, сочетающие в своей структуре гетероциклический фрагмент и ароматический фрагменты, обладают рядом новых химических и физиологических свойств. Имеются данные об использовании  $\alpha$ -арилпирролидинов в качестве ингибиторов рецепторов соматостатина, модуляторов глутаматных рецепторов, препаратов для лечения психических и нейрофизиологических расстройств, таких как болезнь Паркинсона и Альцгеймера.

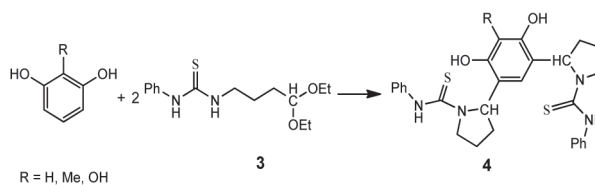
Исходные  $\gamma$ -уреидоацеталы (**1**) были получены по стандартной методике, взаимодействием 4,4-диэтоксипутан-1-амина с различными изоцианатами.  $\gamma$ -тиоацеталь (**3**) был получен аналогично, при взаимодействии 4,4-диэтоксипутан-1-амина с фенилтиоизоцианатом.

Синтез незамещенного  $\gamma$ -уреидоацетала осуществлялся путём взаимодействия  $\gamma$ -аминоацетала с триметилсилилизоцианатом и последующего гидролиза полученной триметилсилилмочевины.

Взаимодействие соединений **1 а,б** с производными резорцина в хлороформе в присутствии трифторуксусной кислоты привело к образованию 2-арилпирролидина (**2**).



Взаимодействие соединения **3** с производными резорцина в бензоле в присутствии трифторуксусной кислоты привело к образованию 2-арилпирролидина (**4**).



Взаимодействие  $\gamma$ -уреидоацеталей (**1 в,г**), содержащих алкильный заместитель у атома азота, с производными резорцина протекает с трудом и не приводит к образованию значительных количеств гетероциклических соединений.

Таким образом, в результате проведенных исследований реакции многоатомных фенолов с  $\gamma$ -уреидоацеталами был разработан удобный одностадийный метод синтеза новых бис(пирролидин-1-карбоксамидов), содержащих арильный заместитель во 2 положении гетероциклического кольца.



## Реакции 4-нитробензодифуроксана с кросс-сопряженными триенами

Тавунова Ю.П.,  
Морозов П.Г.,  
Татаров А.В.

Химический факультет, Южный федеральный университет,  
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7.  
e-mail: tavunova@mail.ru

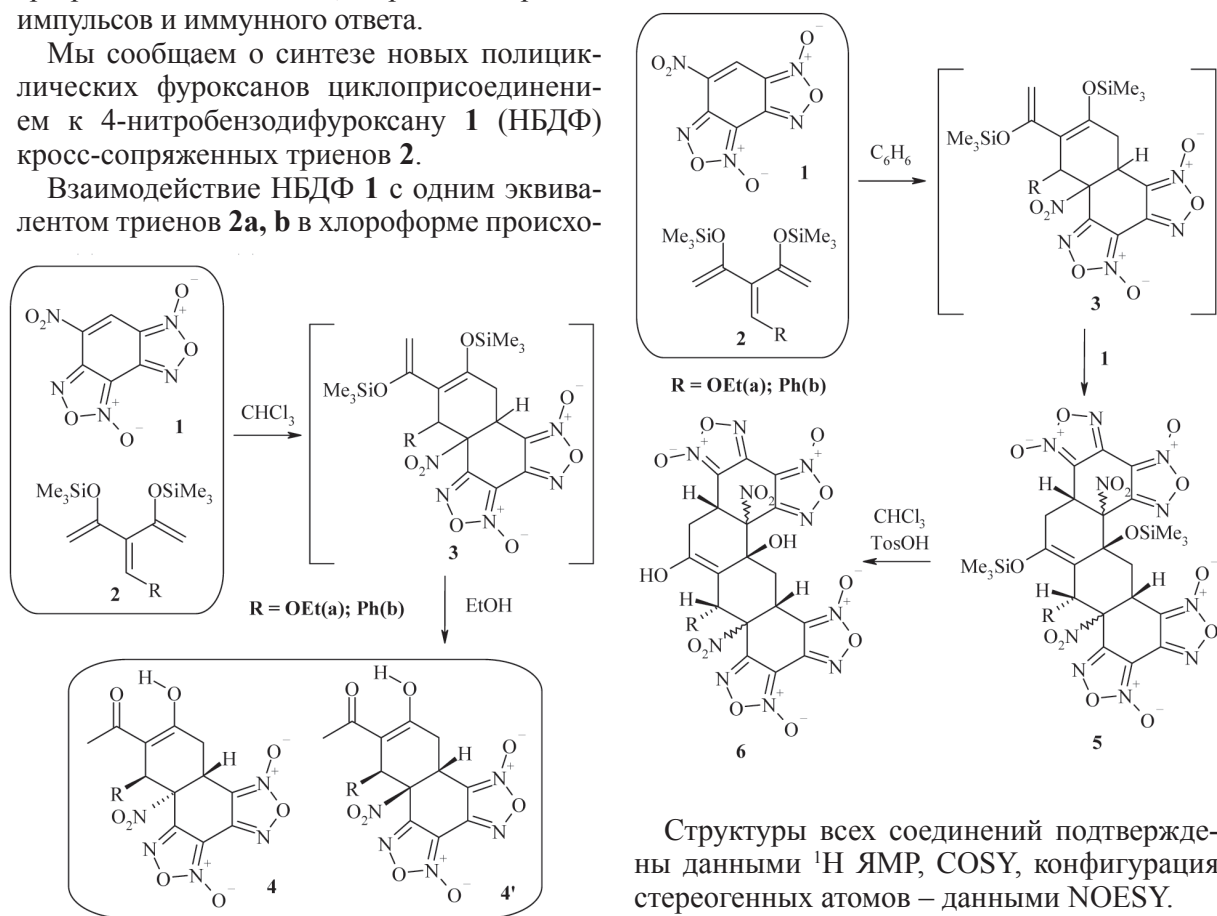
Бензофуроксаны и их конденсированные аналоги типа **1** обладают широким спектром биологической активности [1], среди которой можно выделить противомикробную, фунгицидную, антиагрегирующую и противосудорожную. В большей степени, конденсированные фуроксаны интересны как источники экзогенного оксида азота (II) [1, 2], который, как известно, участвует в процессах регуляции артериального давления, передачи нервных импульсов и иммунного ответа.

Мы сообщаем о синтезе новых полициклических фуроксанов циклоприсоединением к 4-нитробензодифуроксану **1** (НБДФ) кросс-сопряженных триенов **2**.

Взаимодействие НБДФ **1** с одним эквивалентом триенов **2a, b** в хлороформе происхо-

дит практически мгновенно и после обработки реакционной смеси этанолом приводит к смеси диастереомеров **4** и **4'**.

В реакции триена **2a** с двумя эквивалентами НБДФ препаративно был выделен индивидуальный диастереомер **5a**, который был мягко гидролизован в карбинол **6a**. Аналогичный продукт присоединения **5b** выделить не удалось из-за его высокой лабильности.



Структуры всех соединений подтверждены данными <sup>1</sup>H ЯМР, COSY, конфигурация стереогенных атомов – данными NOESY.

### Литература:

- [1] Cerecetto H, Porcal W. *Mini. Rev. Med. Chem.*, 2005, 5, 57  
[2] Граник В.Г., Григорьев Н.Б. Оксид азота (NO): Новый путь к поиску лекарств. М. Вузовская книга, 2004

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-31171 мол\_а.

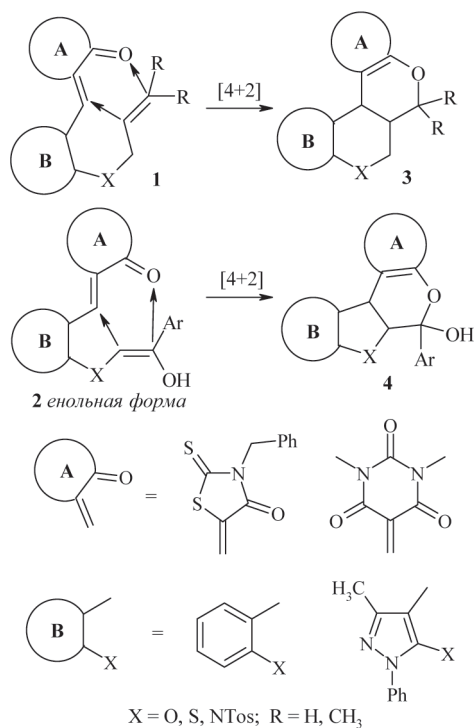


## Синтоны для реакций внутримолекулярного циклоприсоединения

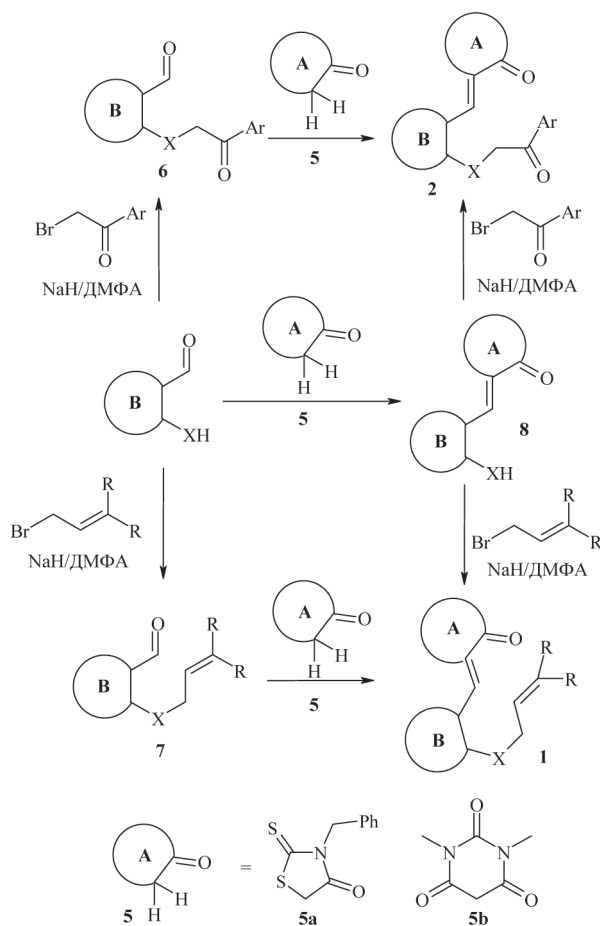
Темякова С.Ю.,  
Морозов П.Г.,  
Швец А.А.

Химический факультет, Южный федеральный университет,  
ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия.  
e-mail: chernetsova\_s@mail.ru

Направленный синтез новых полициклических гетероциклических систем, содержащих фрагменты фармакофорных гетероциклических систем – одно из важных направлений органической химии. Известно, что производные роданина и барбитуровой кислоты обладают широким спектром биологической активности [1, 2]. Разрабатываемый нами подход к диверсификации данных гетероциклических систем заключается в синтезе на их основе синтонов типа **1** и **2**, способных вступать в реакции внутримолекулярного [4+2] циклоприсоединения типа **1**→**3** и **2**→**4**.



Мы сообщаем о синтезе соединений **1** и **2** взаимодействием роданина **5a** и барбитуровой кислоты **5b** с *ortho*-замещенными альдегидами **6** и **7**, а также из арилиден и гетарилиден производных **8** путем их алкилирования соответствующими галогеналкилами.



Строение всех соединений подтверждено данными <sup>1</sup>H ЯМР.

### Литература:

- [1] Tomasic T., Masic L. P., *Curr. Med. Chem.*, 2009, **16**, 1596  
[2] Vijaya Laxmi S., Janardhan B., Rajitha B. *Int. J. Cur. Res. Rev.*, 2012, **4**, 89

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-31177 мол\_а.

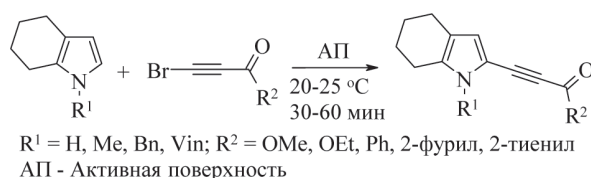
## Синтез и реакции С-этинилпирролов

**Томилин Д.Н.,  
Собенина Л.Н.,  
Михалева А.И.,  
Трофимов Б.А.**

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского  
Иркутск, 664033, ул. Фаворского, 1.  
e-mail: tomilin@irioc.irk.ru

Важное место среди соединений пиррольного ряда занимают их С-этинильные производные. Наличие в их молекулах одновременно пиррольного ядра и тройной связи – фрагментов, обладающих высокой реакционной способностью, позволяет с успехом использовать данные соединения для синтеза различных функционализированных пирролов, а также сопряженных и комбинированных гетероциклических систем.

Развивая новую методологию прямого региоселективного введения ацетиленового заместителя с электроноакцепторным фрагментом в положение 2 пиррольного кольца или положение 3 индольного кольца, базирующуюся на реакции пирролов или индолов с электронодефицитными галогенацетиленами в среде  $Al_2O_3$ , мы показали, что на поверхностях оксидов кальция, магния, бария, цинка, а также на карбонате калия возможно эффективное этинирование положения С2 тетрагидроиндольного остова бромидом ацилацетиленов и алкилпропиоатов.



Кросс-сочетание осуществляется в мягких условиях (комнатная температура, без растворителя и основания, в отсутствие медно-палладиевых каталитических систем) и, в отличие от известных методов С-этинирования пиррольного или индольного колец, не требует их предварительной функционализации.

Общность и границы применимости предложенного подхода к С2-функционализации тетрагидроиндольного остова проиллюстрированы нами реакциями присоединения к активированной тройной связи синтезированных 2-этинил-4,5,6,7-тетрагидроиндолов аминов, аминокислот, а также бифункциональных нуклеофилов (гидроксиламина и гидразин гидрата) и азид-аниона с выходом на ансамбли тетрагидроиндолов с другими азолами.

### Литература:

- [1] (a) Trofimov, B.A.; Stepanova, Z.V.; Sobenina, L.N.; Mikhaleva, A.I.; Ushakov, I.A. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *34*, 6513-6516. (b) Trofimov, B.A.; Sobenina, L.N. *Targets in Heterocycl. Syst.*, **2009**, *13*, 92.

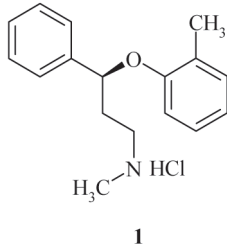
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-91150 ГФЕН-а) и Президиума РАН (проект № 28).

## Функционализация атомоксетина 3,5-диметил-4-гетерил-изоксазольным структурным фрагментом

**Шумилова Л.А.,  
Корсаков М.К.,  
Дорогов М.В.**

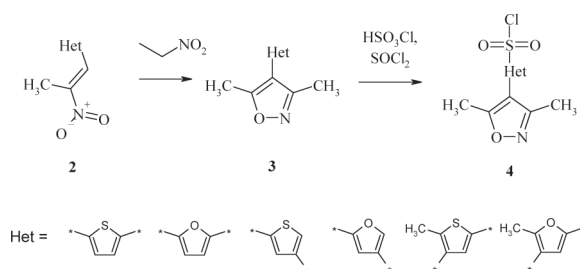
Ярославский государственный педагогический университет  
имени К.Д. Ушинского.  
MKKors@mail.ru

Атомоксетин является известным лекарственным средством для лечения синдрома дефицита внимания, представляет собой гидрохлорид метил-(3-фенил-3-о-толилокси-пропил)-амин **1** [1]. Известно несколько вариантов его синтеза, описанные в работах [2-4].

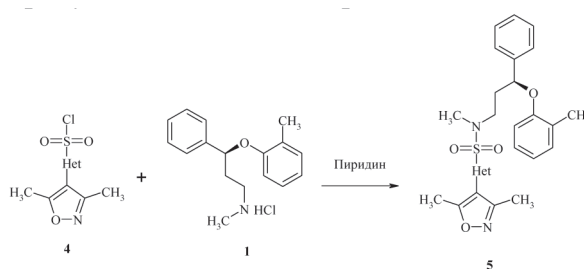


В данной работе было проведено исследование по функционализации молекулы атомоксетина гидрохлорида гетероциклическими сульфохлоридами с получением ряда структурных сульфонамидных аналогов.

3,5-Диметил-4-гетерил-изоксазолы **3** были получены из соответствующих неопределенных нитросоединений **2**, при взаимодействии их с нитроэтаном в щелочной среде. Их сульфохлорирование проводили в избытке хлорсульфоновой кислоты в присутствии тионилхлорида. При этом положение электрофильной атаки сульфогруппы определяется совокупным влиянием заместителей в тиофеновом цикле. Был получен ряд сульфонилхлоридов **4**, строение которых было доказано методами ЯМР-спектроскопии.



Используя полученные сульфохлориды **4** была проведена сульфоамидизация атомоксетина гидрохлорида (синтезированного по методике [3]) с получением ряда сульфонамидов **5**. Реакцию проводили в ацетонитриле в присутствии избытка пиридина.



Полученные в работе сульфонамиды удовлетворяют требованиям, предъявляемым к молекулам – кандидатам для поиска лекарственных средств и рекомендованы для биомедицинских исследований.

### Литература

- [1] Sunmee Wee, William Лю Woolverton. Drug and Alcohol Dependence., 2004, vol. 75, 3, p. 271–276.
- [2] Fermion O. Patent: WO2007/10082 A1, 2007.
- [3] Srebnik Morris, Ramachandran P.V., Brown H.C. Journal of Organic Chemistry, 1988, vol. 53, 13, p. 2916–2920.
- [4] Koenig T.M., Mitchell D. Tetrahedron Letters, 1994, vol.35, 9, p. 1339–1342.

## Полифторсалициловые кислоты и их производные

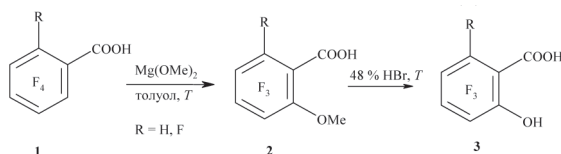
**Щегольков Е.В.**<sup>a</sup>  
**Бургарт Я.В.**<sup>a</sup>  
**Салютин В.И.**<sup>a</sup>  
**Ковалева Н.В.**<sup>b</sup>  
**Болтнева Н.П.**<sup>b</sup>  
**Махаева Г.Ф.**<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт органического синтеза УрО РАН, 620990, ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, Россия; schegolkov@ios.uran.ru.

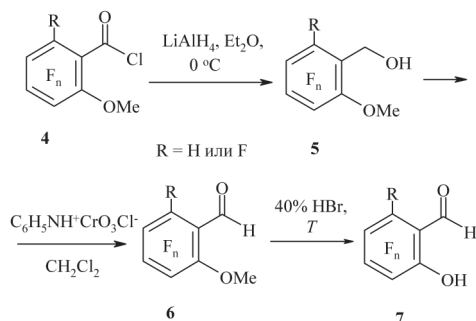
<sup>b</sup> Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Северный проезд, 1, Черноголовка, Россия; gmakh@ipac.ac.ru

Салициловая кислота является важным реагентом в органическом синтезе для получения различных открыто-цепных и гетероциклических молекул. Перспективность исследований в данной области обусловлена тем, что салициловая кислота и её производные проявляют разнообразное биологическое действие [1]. Сведения о методах синтеза и превращениях полифторсалициловых кислот в литературе весьма ограничены.

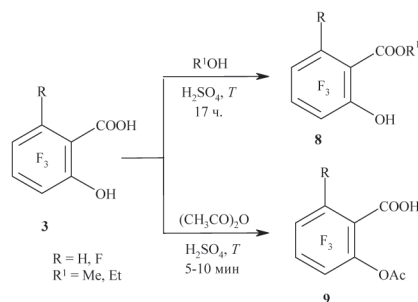
Нами разработаны эффективные методы синтеза 3,4,5-трифтор- и 3,4,5,6-тетрафтор-2-гидроксibenзойных кислот **3** путем нуклеофильного *орто*-замещения атома фтора полифторбензойных кислот **1** под действием метоксида магния с последующим кислотным гидролизом метоксипроизводных **2** [2].



Предложена схема синтеза неизвестных ранее полифторированных салициловых альдегидов **7** на основе хлорангидридов 2-метоксиполифторбензойных кислот **4** с промежуточным получением бензиловых спиртов **5** и метоксизамещенных альдегидов **6**.



С целью получения полифторированных аналогов лекарственных препаратов салицилового ряда нами изучены реакции модификации полифторсалициловых кислот по карбоксильной и гидроксильной группе. Реакцией этерификации полифторсалициловых кислот **3** получены их алкилсалицилаты **8**. Ацилирование соединений **3** уксусным ангидридом приводит к фторированным аналогам ацетилсалициловой кислоты **9**.



Для ряда синтезированных соединений проведены биологические испытания. Установлено, что этиловый эфир 3,4,5,6-тетрафторбензойной кислоты показал высокую ингибиторную активность в отношении бутирилхолинэстеразы ( $IC_{50}$  1,27 мкМ) и карбоксилэстеразы ( $IC_{50}$  0,27 мкМ) при невысокой активности в отношении ацетилхолинэстеразы ( $IC_{50}$  15 мкМ), что указывает на перспективность поиска селективных ингибиторов сериновых гидролаз в ряду полифторсалициловых кислот и их производных.

### Литература:

- [1] Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. М.: Новая Волна. 2005.  
 [2] Bazyl' I.T. et al. *J. Fluor.Chem.* 1999, **94**, 11.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект 12-П-1030, 12-М-23-2054) и Совета по грантам Президента РФ (грант МК-837.2012.3).

## Кинетическое разделение рацемических аминов при ацилировании хлорангидридами хиральных 2-арилалкановых кислот

Чулаков Е.Н.,  
Левит Г.Л.,  
Кожевников Д.Н.,  
Краснов В.П.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20.  
E-mail: chulakov@ios.uran.ru

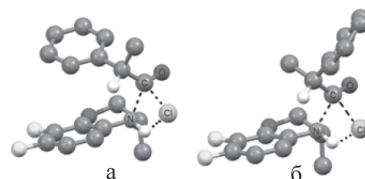
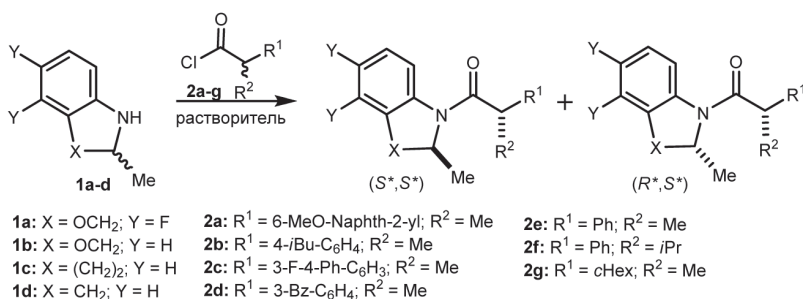


Рис. 1. Геометрия (*S,S*)- (а) и (*R,S*)- (б) переходных состояний в реакции ацилирования амина (*S*)-**1a** хлорангидридом **2e**

Кинетическое разделение (КР) с использованием диастереоселективных ацилирующих агентов является удобным методом получения оптически чистых аминов.

В данной работе представлены результаты КР рацемических аминов **1a-d** при ацилировании хлорангидридами 2-арилалкановых кислот **2a-f** и 2-циклогексилпропионовой кислоты **2g**.

Для оценки эффективности разделяющих агентов мы применили подход, заключающийся в проведении реакции между рацемическим амином и рацемическим ацилирующим агентом. Селективность процесса определяли по соотношению образующихся рацемических амидов [ $dr = (S^*,S^*):(R^*,S^*)$ ].

Установлено, что во всех случаях при ацилировании аминов **1a-d** хлорангидридами **2a-g** происходит преимущественное образование (*S*<sup>\*</sup>,*S*<sup>\*</sup>)-диастереомеров амидов. Наибольшая селективность ацилирования наблюдалась в толуоле, снижение селективности происходило в более полярных растворителях, понижение температуры незначительно влияло на селективность. Хлорангидриды **2a-f**, имеющие ароматический заместитель, в одинаковых условиях проявили примерно равную селективность. Несколько более селективными были хлорангидриды **2a**, **2b** и **2e** ( $dr$  до 99,0:1,0).

Квантово-химическими расчётами (DFT-D3/BLYP/def2-TZVP) были определены геометрии переходных состояний в реакции ацилирования (*S*)-амина **1a** (*R*)- и (*S*)-хлорангидридами **2e**, и выявлены причины стереоселективности. Установлено, что при образовании (*S,S*)-диастереомера слабые ароматические  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между фрагментами амина и хлорангидрида приводят к некоторой стабилизации переходного состояния по сравнению с реакцией образования (*R,S*)-амида. Вычисленные значения энергии активации составили 6,3 и 7,6 ккал/моль для образования (*S,S*)- и (*R,S*)- амидов, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-03-00647; 12-03-31615; 12-03-33029), Уральского отделения РАН (проект 12-П-3-1030) и государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-5505.2012.3).



Алиева Ф.С.	71
Аскерова А.Р.	72,73,74
Астахова В.В.	75
Бабаева Е.М.	76
Байчурин Р.И.	77
Бахманова Ф.Н.	78
Беликов М.Ю.	79
Беляева К.В.	80
Биджиева А.С.	81
Бобылев С.С.	82
Бобова Т.А.	83
Булатова Л.М.	84
Вакаров С.А.,	85
Верещагин А.Н.	86
Вигоров А.Ю.	87
Воинков Е.К.	88
Демидов А.Д.	89
Дрищёва А.Г.	90
Еделева М.В.	91,92
Ершова Е.А.	93
Иванова И.В.	94,95
Кармацкий А.А.	96
Ковтоногова И.В.	97
Колодина А.А.	98
Копчук Д.С.	99
Кудякова Ю.С.	100
Кулешова Е.С.	101
Лаушкин В.В.	102
Магамадова М.Х.	103
Макарова Н.Ю.	104
Маликова И.В.	105
Меркушев А.А.	106
Мошкина Т.Н.	107
Мукминов Р.Р.	108
Насибуллин И.О.	109
Насибуллина С.Э.	110
Немтарев А.В.	111
Никитина В.Н.	112
Никонов И.Л.	113
Остроглядов Е.С.	114
Поплаухина А.С.	115
Пятаков Д.А.	116
Радионова Е.С.	117
Родионов В.И.	118
Розенцвейг И.Б.	119
Рубцов А.Е.2	120
Сентякова Ю.И.	121
Серёгина И.С.	122
Супрунчук В. Е.	123
Трофимова Д. В.	124
Турмасова А.А.	125
Хасанов А.Ф.	126
Храпов А.А.	127
Чулаков Е.Н.	128
Шетнев А.А.	129
Шипиловских С. А.	130
Шишканов С.А.	131
Уломский Е.Н.	132
Юнусова С.Г.	133
Янкин А.Н.	134







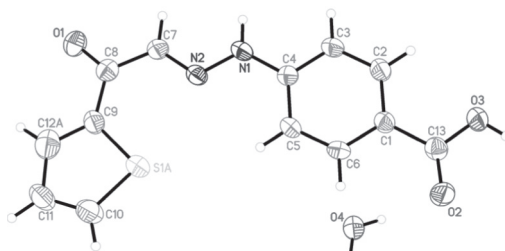
## Молекулярная и кристаллическая структура $C_{13}H_{12}N_2O_4S$

Магеррамов А.М.,  
Алиева Р.А.,  
Алиева Ф.С.,  
Гусейнов Ф.Е.,  
Курбанов А.В.,  
Чырагов Ф.М.

Бакинский государственный университет,  
химический факультет  
Az1148 Азербайджан, Баку, ул. 3. Халилова, 23.  
farqana\_chem@mail.ru

В данном докладе было рассмотрено изучение рентгено структурным методом нового монокристалла. Кристалл синтезирован по известным методикам. Состав синтезированного соединения определен термогравиметрическим и элементным анализом. Исследование монокристалла проводили на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD ( $MoK_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование). Эксперимент был проведен при комнатной температуре с кристаллами  $0,20 \times 0,20 \times 0,20 \text{ мм}$  размера. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии в пространственной группе  $Pna2_1$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 17.9257(15)$ ,  $b = 12.0071(10)$ ,  $c = 6.2978(5) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V=1355.51(19) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ .

Методом РСА установлена молекулярная и кристаллическая структура этого соединения. Молекулярное строение комплекса представлено на рисунке.



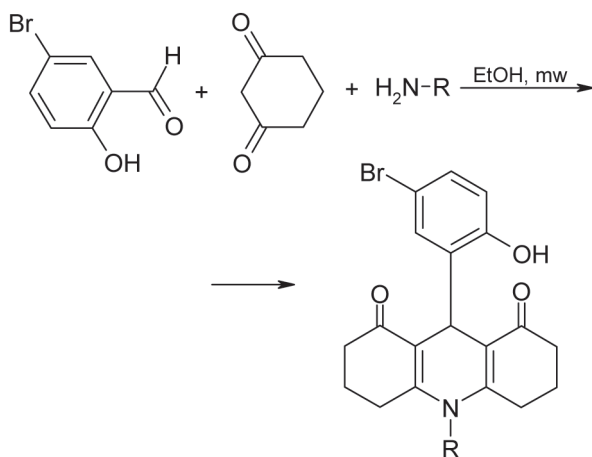
Исследование соединения  $C_{13}H_{12}N_2O_4S$  показало, что его кристаллическая структура состоит из дискретных одноядерных комплексов.

## Синтез производных акридиндиона в условиях микроволнового излучения

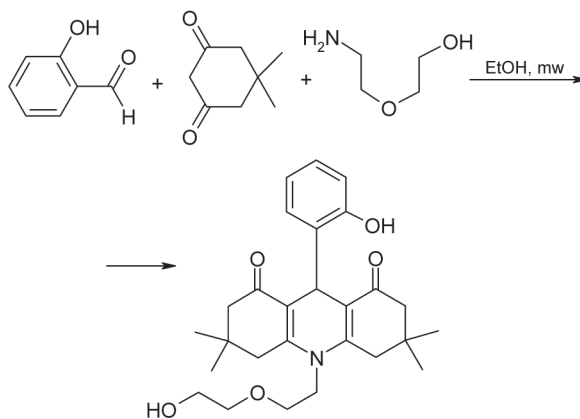
Магеррамов А.М.,  
Нагиев Ф.Н.,  
Халилов А.Н.,  
Алыева Х.Н.,  
Аскерова А.Р.,  
Аллахвердиев М.А.

Бакинский государственный университет  
Баку, ул. З. Халилова, 23.  
rayten507@mail.ru

Давно известно свойство акридиновых соединений блокировать калиевые каналы-клетки, а также их противораковая, противомалярийная и противолейшманийная активность. В продолжение этих исследований, был проведен ряд синтезов производных акридиндиона в условиях микроволнового излучения. В то время как при проведении реакции путем кипячения и в этаноле, продолжительность реакции составляет 5–6 часов, в условиях микроволнового излучения на проведение реакции по требовалось всего 7 минут.



Реакция была проведена также в системе салициловый альдегид, димедон и 2-(2-аминоэтокси)этанол, при тех же условиях, в результате чего был получен следующий продукт реакции.



Все синтезированные соединения являются кристаллическими соединениями и перекристаллизовываются из этанола. Выход продуктов составил 78–96%. В качестве элюента использовали смесь этилацетат: циклогексан в соотношении 1:4. Чистота синтезированных соединений была установлена методом тонкослойной хроматографии, а структура – с помощью методов ИК спектроскопии <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CЯМР.

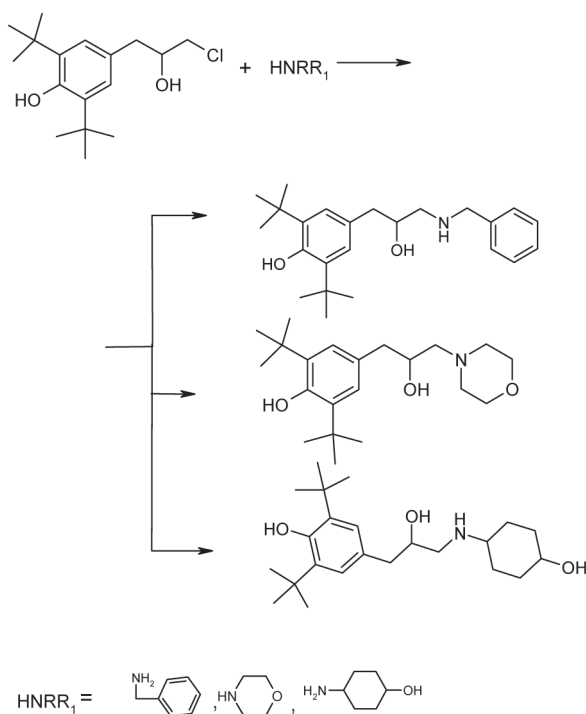
Представленная работа выполнена при поддержке внутриуниверситетского гранта «50+50» Бакинского государственного университета.

## Синтез 1,2-аминоспиртов, содержащих фрагмент пространственно-затрудненного фенола

Магеррамов А.М.,  
Аскерова А.Р.,  
 Халилов А.Н.,  
 Нагиев Ф.Н.,  
 Мамедов Е.Я.,  
 Курбанов А.В.,  
 Бабаева Е.М.,  
 Аллахвердиев М.А.

Бакинский государственный университет  
 Баку, ул. 3. Халилова, 23.  
 rayten507@mail.ru

Соединения, содержащие фрагмент пространственно-затрудненного фенола, проявляют высокие антиокислительные свойства. По этой причине, подобные производные фенола применяются в промышленности в процессе предотвращения окисления различных соединений и продуктов питания. С другой стороны, за счет высокой биологической активности, известно и спользование некоторых их представителей в качестве лекарственных препаратов. Синтез производных, содержащих оба функционально-активных фрагмента, имеет большое практическое значение. В связи с этим, на основе 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(3-хлор-2-гидроксипропил)фенола были синтезированы новые 1,2-аминоспирты, содержащие фрагменты пространственно-затрудненного фенола:



Чистота полученных продуктов была подтверждена методом тонкослойной хроматографии, а структура – данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и рентгеновской кристаллографии.



## Синтез 6-(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксифенил)-4-фенил-1H-пиримидин-2-тиона в условиях микроволнового излучения

Магеррамов А.М.,  
 Аскерова А.Р.,  
 Халилов А.Н.,  
 Курбанов А.В.,  
 Бабаева Е.М.,  
 Аллахвердиев М.А.

Бакинский государственный университет  
 Баку, ул. 3. Халилова, 23.  
 rayten507@mail.ru

Нами синтезирован 3-(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксифенил)-1-фенилпропенон, содержащий фрагмент пространственно-затрудненного фенола, путем реакции 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксибензальдегида с ацетофеноном. Реакция проводилась в присутствии  $H_2SO_4$ , при кипении в среде метанола.

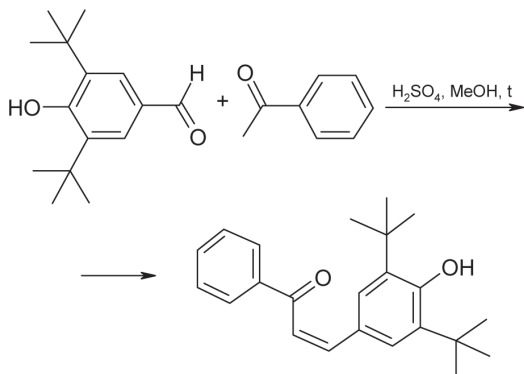


Схема 1

кого количества трифторуксусной кислоты, и дальнейшего наблюдения за кинетикой процесса, никаких изменений в среде обнаружено не было. Положительного результата добились при проведении реакции в течение двух минут в условиях микроволнового облучения. Было получено новое производное пиримидин-2-тиона.

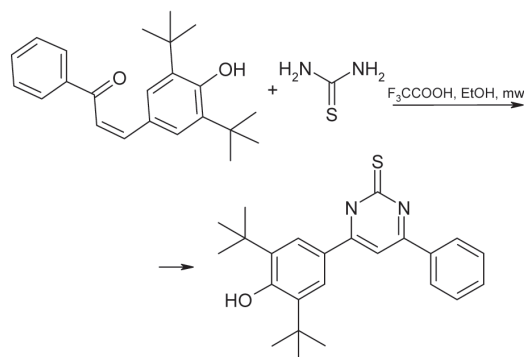


Схема 2

Затем, на полученное производное хальконапо действовали эквимоллярным количеством тиокарбамида. Сначала была предпринята попытка провести реакцию при кипячении в среде этилового спирта, которая оказалась безуспешной. При добавлении каталитичес-

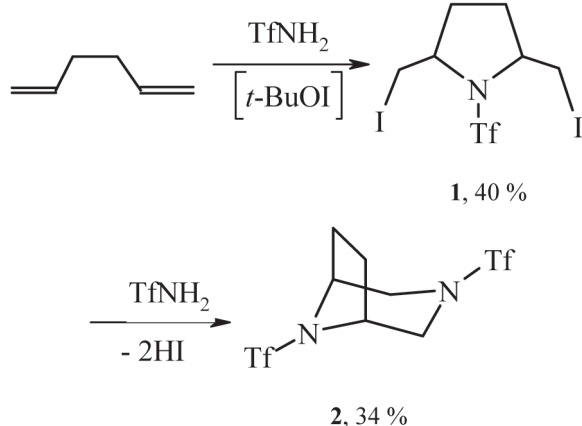
Чистота полученных продуктов была подтверждена методом тонкослойной хроматографии, а структура – при помощи методов  $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии и рентгеновской кристаллографии.

## Новые гетероциклические соединения в реакциях окислительного циклоприсоединения трифторметансульфонамида к диенам

Москалик М.Ю.,  
Астахова В.В.

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1;  
e-mail: moskalik@iriioch.irk.ru

Реакция трифторметансульфонамида с 1,5-гексадиеном в окислительных условиях (в присутствии *t*-BuOCl+NaI) даёт два продукта, 2,5-бис(йодметил)-1-(трифторметилсульфонил)пирролидин **1** и 3,8-бис(трифторметилсульфонил)-3,8-дизабицикло[3.2.1]октан **2** с общим выходом 74%:



Отношение продуктов **1** к **2** составило 3:2 (по данным ЯМР <sup>1</sup>H после разделения). Строение полученных продуктов доказано РСА. Данная реакция является первым примером одnoreакторной двухстадийной сборки 3,8-дизабицикло[3.2.1]октановых структур.

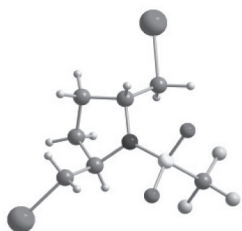


Рис. 1. РСА 1

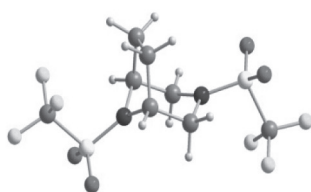


Рис. 2. РСА 2

В аналогичных условиях взаимодействие 2,5-диметилгексадиена-2,4 с трифламидом приводит к образованию 2,2,4,4-тетраметил-3,6-бис(трифторметилсульфонил)-3,6-дизабицикло[3.1.0]гексана **3**, строение которого также доказано РСА:

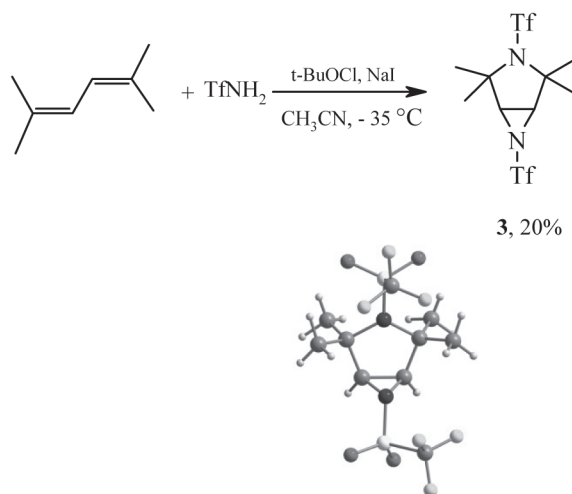
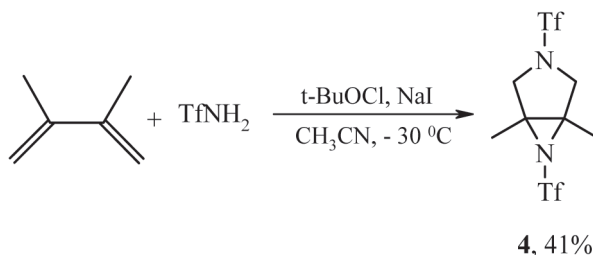


Рис. 3. РСА 3

В том же направлении протекает реакция трифламида с 2,3-диметилбутадиеном-1,3. Здесь образуется 3,6-дизабицикло[3.1.0]гексан **4**:



В литературе не найдено примеров одnoreакторной сборки аналогов соединения **4**.

## Азометины – производные тиазолов, их синтез и комплексообразующие свойства

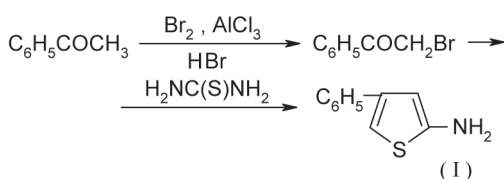
**Бабаева Е.М.,  
Гамзаева С.А.**

Бакинский государственный университет  
Баку, ул. 3. Халилова, 23. rayten507@mail.ru

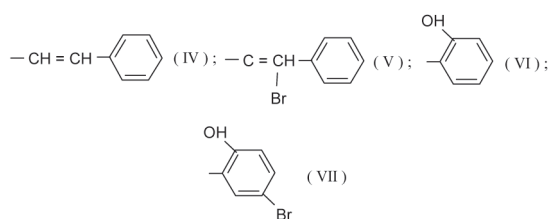
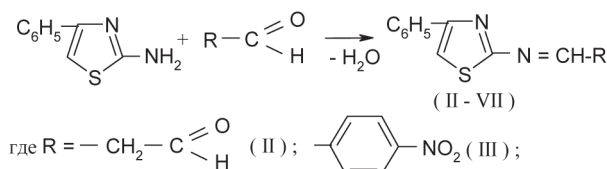
Известно, что тиазолы и их производные, в большинстве своем, обладают целым набором полезных свойств, что и предопределяет целесообразность синтеза и изучения свойств тиазолов. В большей степени это относится к тиазолам, имеющим в своем составе одновременно несколько функциональных групп и фрагментов.

Учитывая тот факт, что сероорганические соединения в сочетании с фенольными фрагментами могут проявлять новые свойства, не присущие ни фенолам, ни сульфидам, а именно, способность продуктов их окисления каталитически разлагать гидроксиды на молекулярные продукты и вызывать многократный обрыв цепей окисления, нами изучены реакции 2-амино-4-фенил-1,3-тиазола с различными альдегидами.

Исходный 2-амино-4-фенил-1,3-тиазол (I) достаточно легко может быть получен с высоким выходом (87–90%) в две стадии – бромирование ацетофенона с последующим взаимодействием полученного  $\alpha$ -бромацетона с тиокарбамидом по схеме:



Конденсацией 2-амино-4-фенил-1,3-тиазола с альдегидами были синтезированы азометины (II–VII):



Выход в зависимости от бензальдегидного реагента варьировался в интервале 41–82%.

Идентификация синтезированных азометинов проводилась с помощью ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии. В соединениях II–VII присутствуют полосы поглощения в области 1638–1643  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для  $\text{HC}=\text{N}$ -групп и отсутствует поглощение (область 3500–3300  $\text{cm}^{-1}$ ) валентных колебаний  $\text{NH}_2$ -групп (II–V). В ИК-спектрах соединений (III–VII) четко идентифицируются полосы поглощения валентных (1600–1610  $\text{cm}^{-1}$ ) и деформационных (690–710, 770–730 и 880–820  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний  $\text{CH}$ -связей ароматических фрагментов в молекулах азометинов. В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрах для соединений (II–VII) регистрируются сигналы с химическим сдвигом 7.85–8.14 м.д., характеризующие протон азометинового фрагмента ( $\text{CH}=\text{N}$ ), мультиплет 7.2–7.6 м.д. определяется ароматическими протонами, а синглет в области 3.5–3.7 м.д. (III–VII)  $\text{OH}$ -группы (VI, VII).

Для оценки аналитических возможностей синтезированных азометинов использовали комплексы солей переходных металлов, определены константы диссоциации азометинов (II–VII) и константы устойчивости их комплексов с  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Для синтезированных азометинов (II–VII) константы устойчивости варьируются в очень узком интервале, зависят от природы комплексообразующего металла, убывают в следующей последовательности:  $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ca}$  и могут быть использованы в аналитической химии для концентрации переходных металлов.

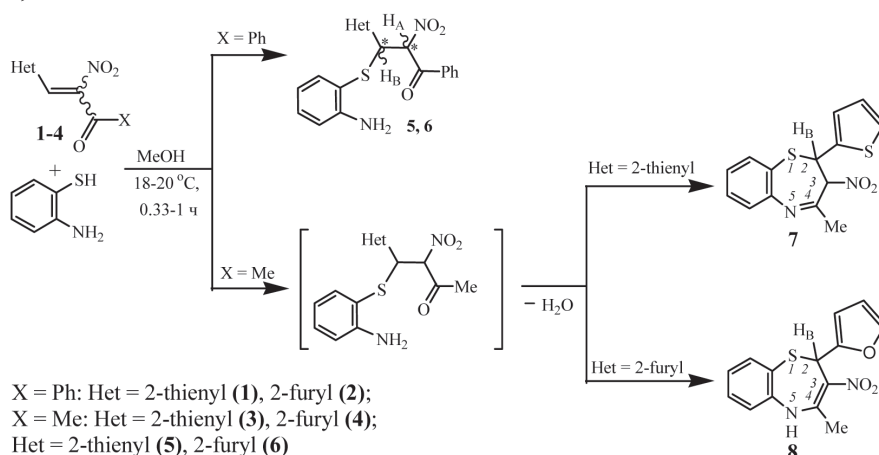
## Синтез тиофен- и фурансодержащих дигидро-1,5-бензотиазепинов на основе гем-ацилнитроэтиленов

**Байчурин Р.И.,  
Абоскалова Н.И.,  
Берестовицкая В.М.**

Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена,  
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48;  
e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Ранее было показано, что гем-ацилнитростирола реагируют с *o*-аминотиофенолом с образованием замещенных дигидробензотиазепинов [1].

С целью синтеза оригинальных тиофен- и фурансодержащих дигидробензотиазепиновых структур нами изучена реакция гем-ацилнитроэтиленов тиофенового и фуранового рядов (**1-4**) с *o*-аминотиофенолом. Оказалось, что взаимодействие протекает в метаноле при комнатной температуре в течение 0.33-1 ч и в случае гем-бензоилнитроэтиленов (**1, 2**) приводит к линейным *S*-аддуктам (**5, 6**), а при использовании гем-ацетилнитроэтиленов (**3, 4**) – к циклическим дигидро-1,5-бензотиазепиновым структурам (**7, 8**). Причем следует отметить, что тиофенсодержащая структура (**7**) имеет строение 2,3-дигидро-1,5-бензотиазепина, а фурановый аналог (**8**) – 2,5-дигидро-1,5-бензотиазепина. Соединение (**8**) можно рассматривать как продукт изомеризации первоначально образующегося 2,3-дигидро-1,5-бензотиазепина.



Строение впервые синтезированных соединений (**5-8**) подтверждено данными ИК и ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , НМРС, НМВС) спектроскопии.

Широкое применение в медицинской практике лекарственных средств, содержащих в молекулах бензотиазепиновый фрагмент (*дилтиазем, кветиапин* и др. [2, 3]), позволяет рассматривать синтезированные нитросодержащие дигидро-1,5-бензотиазепины тиофенового и фуранового рядов (**7, 8**) в качестве потенциально биологически активных веществ.

### Литература:

- [1] Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Берестовицкая В.М. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 10. С. 1583.  
[2] Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: РИА «Новая волна»: Издатель Уманков. 2007. 1206 с.  
[3] Chaffman M., Brogden R.N. // Drugs. 1985. Vol. 29. N 5. P. 387.



## Рентгеноструктурное исследование нового комплекса уранила

Магеррамов А.М.,  
Алиева Р.А.,  
Бахманова Ф.Н.,  
Курбанов А.В.,  
Чырагов Ф.М.

Бакинский государственный университет, химический факультет  
Az1148 Азербайджан, Баку, ул. 3. Халилова, 23.  
fidan\_chem@rambler.ru

В последние десятилетия химия сложных актинидсодержащих оксидных систем привлекает большой интерес в связи с поиском наиболее стабильных матриц для захоронения радиоактивных отходов. По этому более глубокое понимание координационной химии урана имеет ключевое значение для развития новых технологии для безопасной обработки и иммобилизации облученного ядерного топлива. Многие лиганды на основе  $\beta$ -дикетонатов были исследованы для разделения микроколичеств актинидов из сильно активных отходов ядерной промышленности.

В продолжение всех этих работ мы синтезировали комплекс уранила с дифенилкарбазидом (ДФК) в присутствии 3-(2-(2,4-диоксопентан-3-илиден)гидразинил)-2-гидрокси-5-нитробензолсульфокислоты. Монокристаллы годные для РСА были получены перекристаллизацией из этанолового спирта. Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор,  $\varphi$  и  $\omega$ -сканирование).

Исследование соединения методом РСА показало, что его кристаллическая структура состоит из дискретных одноядерных комплексов. Молекулярное строение комплекса представлено на рисунке.

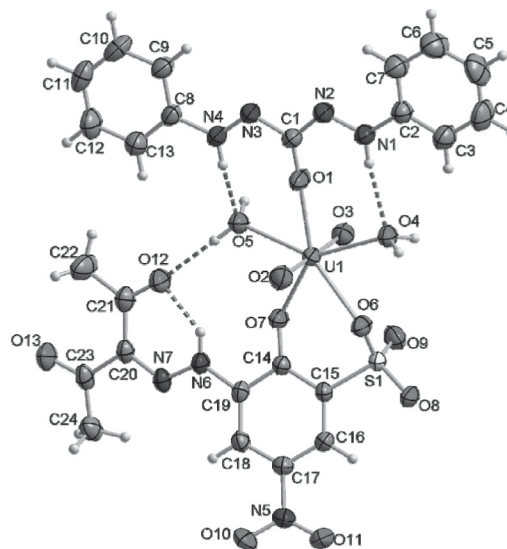


Рис. Молекулярная структура комплекса

## Тетрацианоэтилированные 1,2-диарилкетоны – новые исходные соединения в синтезе фотохромных молекул

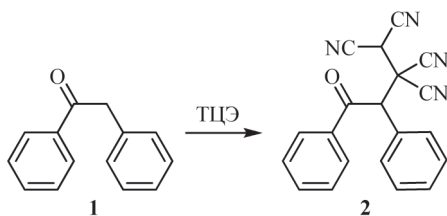
Беликов М.Ю.

Чувашский государственный университет, пр. Московский, д.15, Чебоксары, 428015, Россия e-mail: belikovmil@mail.ru

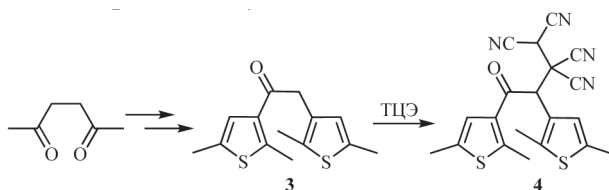
Фотохромные диарилэтены являются интенсивно исследуемыми объектами из-за их использования в различных оптоэлектронных устройствах, молекулярных переключателях, системах хранения, записи и обработки информации.

Для синтеза фотохромных молекул нами предлагается новый подход, согласно которому в качестве промежуточной синтетической стадии используется процесс взаимодействия тетрацианоэтилена (ТЦЭ) с карбонильными соединениями. Отметим, что тетрацианоэтирование кетонов является хорошо изученной областью, однако 1,2-диарилзамещенные кетоны в реакциях с ТЦЭ исследованы не были. Как мы считаем изучение данного взаимодействия является крайне перспективным, так как известно, что на основе аддуктов ТЦЭ с различными кетонами получены разнообразные гетероциклические соединения, содержащие двойную связь между С-атомом карбонильной группы и α-углеродным атомом при СО-группе исходного кетона. В случае использования 1,2-диарилкетонов в данных процессах возможно построение различных диарилэтенон – новых потенциально фотохромных молекул.

Простейшим примером 1,2-диарилкетона является коммерчески доступный диоксибензоин **1**. При его взаимодействии с ТЦЭ с выходом 68% нами синтезировано тетрацианоэтильное производное **2**.

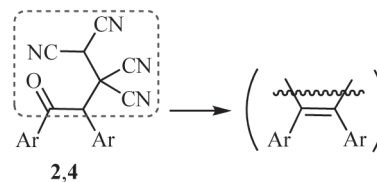


Известно, что для создания практически полезных фотохромных устройств одними из наиболее перспективных молекул являются диарилэтены, содержащие в качестве арильных составляющих тиенильные заместители. В связи с этим нами осуществлен многостадийный синтез дитиенилкетона **3** исходя из продажного гександиона-2,5. При введении соединения **3** во взаимодействие с ТЦЭ был синтезирован аддукт **4** с выходом 82%.



Строение полученных соединений доказано с использованием ИК и ЯМР спектроскопии.

Таким образом, нами показана принципиальная возможность тетрацианоэтирования диарилкетонов. Наличие в синтезированных структурах **2,4** тетрацианоэтильного фрагмента в сочетании с карбонильной группой планируется в дальнейшем использовать в синтезе диарилэтенон с различным функциональным окружением при этеновом мостике.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-31335 мол\_а).

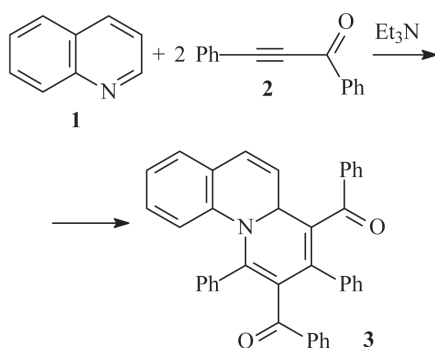
## Неожиданная трехкомпонентная реакция между бензоилфенилацетиленом, триэтиламинем и водой: синтез 3-(диэтиламино)-1,3-дифенил-2-пропенона

**Беляева К.В.,  
Андрянова Л.В.,  
Никитина Л.П.,  
Волостных О.Г.,  
Малькина А.Г.,  
Трофимов Б.А.**

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

Изучена реакция между хинолином (1) и бензоилфенилацетиленом (2) в среде триэтиламина. На основании литературных данных реакции хинолина с ДМАД в этиловом эфире [1] мы ожидали образование аннелированного аддукта – пиридо[1,2-*a*]хинолина 3.

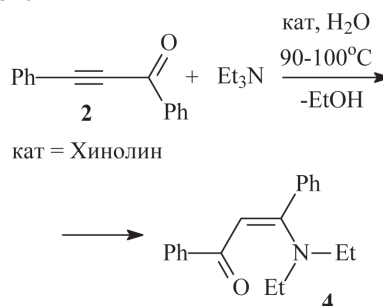
Схема 1



Но в действительности вышеназванные реагенты взаимодействуют иначе: происходит нуклеофильное присоединение триэти-

ламина к тройной связи бензоилфенилацетилена, катализируемое хинолином. Отщепление этильного заместителя в виде молекулы этанола под действием следовых количеств воды приводит к 3-(диэтиламино)-1,3-дифенил-2-пропен-1-ону (4) (выход 44%).

Схема 1



Данные спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК и масс-спектрометрии 3-(диэтиламино)-1,3-дифенил-2-пропен-1-она (4) полностью совпадают с описанными в литературе для соединения 4, полученного ранее другими методами [2,3].

### Литература:

- [1] Diels O., Alder K. *Just. Lieb. Ann. Chem.* **1934**, 510, 87.  
[2] Большедворская Р.А., Коршунов С.П., Демина С.И., Верещагин Л.И. *ЖОрХ.* **1968**, 4, 1541.  
[3] Karpov A.S., Muller T.J.J. *Synthesis.* **2003**, 2815.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-31618), Научной школы при Президенте РФ (НШ 1550.2012.3) и ОХНМ РФ (грант № 5.1.3). Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

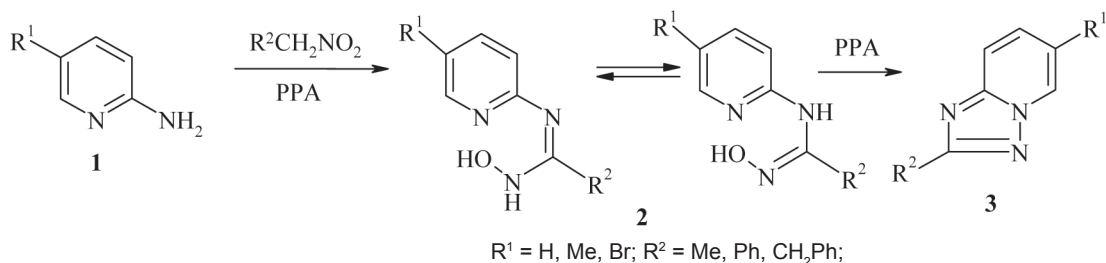
## Синтез 1,2,4-триазоло[1,5-а]пиридинов

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

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

В поисках новых методов аннелирования гетероциклов путем электрофильного аминирования, мы обратили внимание на алифатические нитросоединения, которые являются важными реагентами для синтеза различных органических соединений: аминов (реакция восстановления), карбонильных соединений (реакция Нейфа),  $\beta$ -замещенных нитроалканов (реакция Михаэля),  $\alpha, \beta$ -непредельных соединений (реакции Генри), синтез фуранов и пирролов и т.д. Многие из этих реакций основаны на легкости образования под действием оснований анионов нитроновых кислот. Но если синтетический потенциал таких анионов изучен достаточно хорошо, имеется всего три работы, в которых в качестве реагента используются протонированные нитроновые кислоты, и полностью отсутствуют сведения о реакциях их фосфорилированных производных, хотя применение таких производных могло лечь в основу методов прямого электрофильного аминирования. В настоящей работе сообщается о реакции первичных нитросоединений с 2-аминопиридинами.

Реакция первичных нитросоединений в ПФК с 86% содержанием  $P_2O_5$  с 2-аминопиридинами **1** протекает не так как другими аренами. Она осложняется наличием нуклеофильной аминогруппы, к которой нитросоединения присоединяются необратимо с образованием смеси таутомеров анилидов гидроксамовых кислот **2**:



В ПФК с 80% содержанием  $P_2O_5$  реакция не идет, что, вероятно, является следствием ее большей кислотности. Особенностью строения этих соединений является наличие медленной во времени ЯМР таутомерии. При увеличении времени и температуры реакции соединения **2** реагируют по дополнительному нуклеофильному центру – атому азота гетероциклического кольца. В результате образуется дополнительный гетероцикл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-003004а).

## Синтез, биологические и колористические свойства новых производных метилфлороглюцина

**Бобылев С.С.,  
Алафинов А.И.,  
Кузнецов Д.Н.,  
Кобраков К.И.,  
Караваева Е.Б.**

Московский государственный университет дизайна и технологии,  
кафедра органической химии,  
ул. Садовническая д. 33, Москва, 115035, Россия.  
e-mail: occd@mail.ru

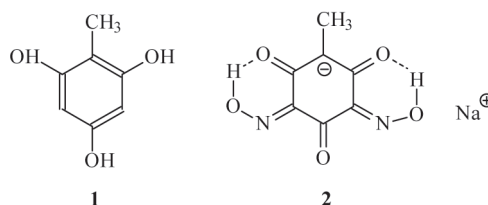
Ранее нами было показано, что МФГ обладает высокой и специфической реакционной способностью в реакциях электрофильного замещения. Так, в частности установлено, что такие реакции электрофильного замещения как бромирование и азосочетание протекают в стандартных условиях с низкой селективностью с образованием смеси продуктов моно- и дисзамещения. В случае реакции азосочетания селективно получить моноазопродукты можно только используя для различных диазосоставляющих свои конкретные условия реакции.

В настоящем докладе мы приводим результаты изучения неописанных ранее реакций нитрозирования и карбоксилирования МФГ и его, полученных нами ранее, моноазопродуктов.

В случае нитрозирования МФГ ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t = -20 \div +10 \text{ }^\circ\text{C}$ , соотношение реагентов от 1÷0,25 до 1÷2,5) нам не удалось идентифицировать и выделить из реакции продукт монозамещения. Во всех случаях в реакционной смеси находился продукт динитрозирования и, при недостатке нитрозирующего агента, не вступивший в реакцию МФГ. Структура продукта динитрозирования в растворе и в кристаллическом состоянии установлена с использованием ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$  – спектроскопии, ЭСП, масс-спектрометрии, рентгено-структурного и элементного анализа и обсуждается в докладе. В частности показано, что выделенный из реакции продукт динитрозирования представляет собой соль **2**.

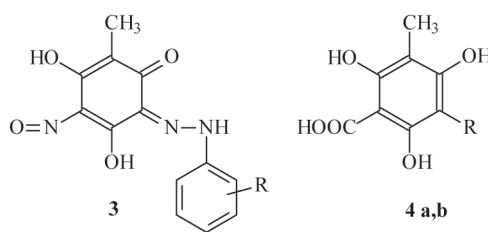
Реакция нитрозирования моноазопродуктов МФГ протекает гладко и приводит к целевым азопродуктам **3** с выходами 80-

90% продукты реакции представляют собой окрашенные соединения и интересны в качестве перспективных красителей для текстильных материалов.



Реакция карбоксилирования МФГ ( $\text{NaHCO}_3$ , 2 часа,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , соотношение реагентов 1÷5) приводит к продукту монозамещения – 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензойной кислоте **4a** с выходом 60%.

По аналогичной методике из моноазопродуктов МФГ получены соответствующие водорастворимые красители **4b** с выходами 60–80%



**a** R = H; **b** R = -N=N-Ar

Испытания на фунгицидную активность показали, что ряд синтезированных соединений проявляют выраженную активность в отношении наиболее патогенных спор грибов, развивающихся на текстильных материалах.

## Синтезы на основе дикарбоновых кислот, содержащих N-гетероциклический фрагмент

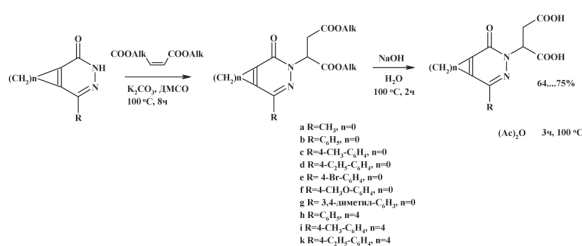
Бобова Т.А.,  
Колобов А.В.

Ярославский государственный технический университет,  
г. Ярославль, Московский пр-т, 88; bobovata@yustu.ru

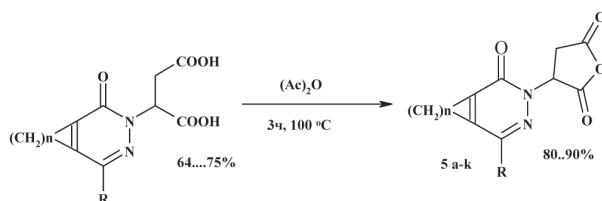
Известно, что производные пиридазин-3(2H)-онов проявляют широкий спектр биологической активности. В этой связи, актуален синтез легко трансформируемых 1,4-дикарбонильных соединений, содержащих в своей структуре фрагмент пиридазина.

Нами был исследован способ получения гетарилантарных кислот на основе аза-реакции Михаэля, где донором Михаэля выступали диэфиры малеиновой кислоты, а акцепторами 6-замещенные пиридазин-3(2H)-оны.

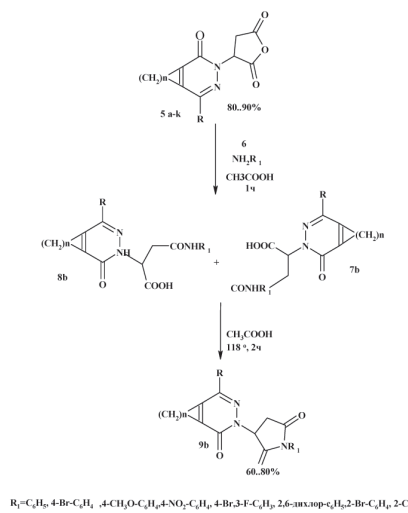
Было показано, что длительное нагревание исходных соединений в среде апротонного полярного растворителя не приводит к получению эфиров **3**. Целевые соединения **3a-k** удалось получить только с использованием в качестве депротонирующего агента карбоната калия.



Нами была исследована реакция ангидризации полученных кислот **3a-k** под действием хлористого ацетила и уксусного ангидрида. Наилучшие результаты были получены в случае уксусного ангидрида в течение 2 ч при температуре 100 °С.



Результатом взаимодействия **5 a-k** с ароматическими аминами при комнатной температуре являлась смесь изомерных амидов **7b** и **8b**. Последующее нагревание смеси приводит к получению имидов **9** в качестве единственного продукта.



Чистота и строение синтезированных соединений были доказаны методами <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии.

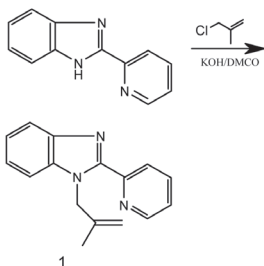
## Синтез и галогенирование 1-металлил-2-(2-пиридил)-бензимидазола

**Булатова Л.М.,  
Фролова Т.В.,  
Ким Д.Г.**

Южно-Уральский государственный университет,  
проспект Ленина, 76, Челябинск, 454080, Россия.  
email: Lyfik@mail.ru

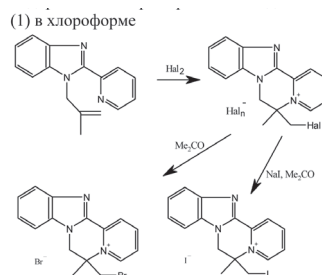
Ряд производных бензимидазола являются биологически активными соединениями, которые применяются в качестве фармацевтических препаратов, например, дибазол, обладающий сосудорасширяющим, спазмолитическим и гипотензивным действием.

Нами впервые осуществлено взаимодействие 2-(2-пиридил)-бензимидазола с хлористым металлиллом и установлено, что произошло алкилирование с образованием 1-металлил-2-(2-пиридил)бензимидазола (1).



Наличие двойной связи в металлилльном фрагменте и атома азота в пиридиновом цикле в соединении (1) делает возможным

протекание реакции гетероциклизации под действием галогенов. Нами осуществлено йодирование и бромирование соединения (1) в хлороформе.



Согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$  бромирование и йодирование протекает аналогично галогенированию 1-аллил-2-(2-пиридил)бензимидазола [1] по пути галогенциклизации с аннелированием диазинового цикла с образованием галогенидов 6-(галогенметил)-6-метил-6,7-дигидропиридо [2',1': 3,4] пирозино [1,2-a] бензимидазолов.

### Литература:

[1] Д.Г. Ким / Химия гетероциклических соединений. – 2007. – №12. – С. 1877–1878.



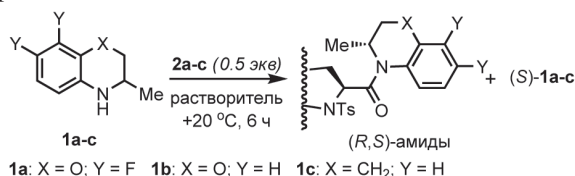
## Кинетическое разделение рацемических гетероциклических аминов хлорангидридом *N*-тозил-(*S*)-пролина и его структурными аналогами

**Вакаров С.А.,  
Груздев Д.А.,  
Левит Г.Л.,  
Краснов В.П.**

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20.

E-mail: savakarov@ios.uran.ru

Энантиомеры гетероциклических аминов **1a-c** являются структурными фрагментами ряда биологически активных соединений.



**Таблица.** Результаты КР аминов **1a-c** при ацилировании хлорангидридами **2a-c**

Разделяющий агент	Амин	Растворитель	$s = k_{(R)}/k_{(S)}$
	<b>1a</b>	толуол	28
	<b>1a</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	21
	<b>1b</b>	толуол	28
	<b>1b</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,1
	<b>1c</b>	толуол	10
	<b>1c</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,9
	<b>1a</b>	толуол	11
	<b>1b</b>		28
	<b>1c</b>		8,9
	<b>1a</b>	толуол	8,4
	<b>1b</b>		6,2
	<b>1c</b>		2,7

Для получения оптически чистых аминов часто применяется метод кинетического разделения (КР) рацематов [1]. Ранее хлорангидрид *N*-тозил-(*S*)-пролина (**2a**) был использован для КР аминов **1b** и **1c** [2]. В данной работе проведено сравнительное изучение КР рацемических аминов **1a-c** при ацилировании хлорангидридом **2a** и его структурными аналогами **2b** и **2c**.

### Литература:

- [1] V. P. Krasnov, D. A. Gruzdev, G. L. Levit, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 1471–1493.  
[2] V. P. Krasnov, G. L. Levit, I. M. Bukrina et al., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**, *14*, 1985–1988.  
[3] H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Top. Stereochem.*, **1988**, *18*, 249–330.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-03-00647; 12-03-31615; 12-03-33029), Уральского отделения РАН (проект 12-П-3-1030) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-5505.2012.3).

В образующихся амидах во всех случаях преобладали (*R,S*)-диастереомеры (по данным РСА и ВЭЖХ), а не вступившие в реакцию амины были обогащены (*S*)-энантиомерами (по данным хиральной ВЭЖХ). Значения фактора селективности, *s* (таблица) рассчитаны исходя из данных о стереоизомерном составе продуктов КР по формуле Кагана [3].

На примере КР аминов **1a-c** хлорангидридом *N*-тозил-(*S*)-пролина (**2a**) показано, что наиболее селективно ацилирование протекает в толуоле. КР 3-метил-дигидробензоксазинов **1a** и **1b** (*s* 28) было более эффективным, чем КР амина **1c** (*s* 10).

КР дифтор-замещённого амина **1a** хлорангидридом *N*-тозил-(*S*)-индолин-2-карбоновой кислоты (**2b**), имеющей аннелиро-ванный ароматический цикл, проходило менее эффективно, чем при использовании хлорангидрида **2a**. Вероятно, это обусловлено возможностью ароматических взаимодействий молекулы разделяемого амина как с тозильной группой, так и с индолиновым циклом разделяющего агента. Ацилирование аминов **1b** и **1c** хлорангидридом **2b** протекало с той же селективностью, что и в случае реагента **2a**. Хлорангидрид *N*-метил-*N*-тозил-(*S*)-фенилаланина **2c** был наименее селективным реагентом среди изученных.

Таким образом, хлорангидрид *N*-тозил-(*S*)-пролина (**2a**) является более эффективным реагентом для КР гетероциклических аминов, чем его аналоги, имеющие дополнительные ароматические фрагменты.

## Новый подход к синтезу замещённых 3-азабицикло[3.2.0]гепт-2-ен-1,5-динитрилов

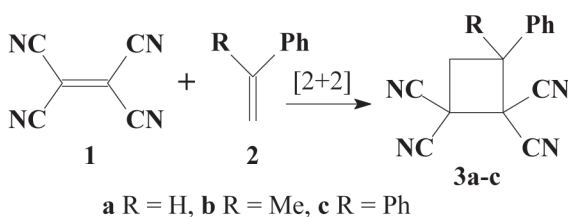
**Верещагин А.Н.,  
Дорофеева Е.О.,  
Элинсон М.Н.**

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

Бициклические системы, содержащие конденсированные пирролиновый или пирролидиноновый фрагменты, являются ключевыми фрагментами многих природных биологически активных соединений и современных лекарственных средств [1]. Разработка методов синтеза конденсированных гетероциклических систем, содержащих пирролиновый фрагмент представляет значительный интерес.

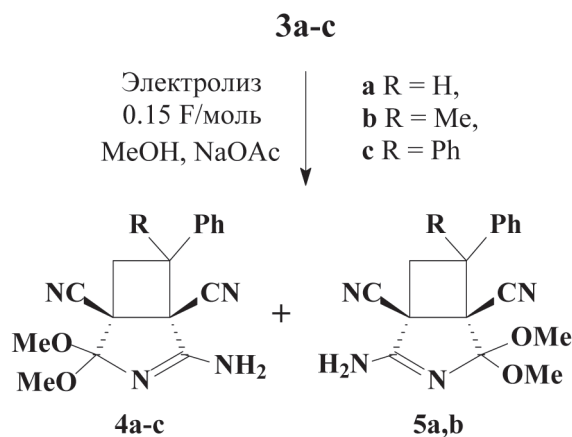
Известно, что тетрацианоциклопропаны под действием каталитических количеств электричества легко циклизуются в бициклы, содержащие циклопропановый и пирролиновый фрагменты.

В настоящей работе показано, что реакция [2+2] циклоприсоединения с дальнейшим вовлечением образующихся замещённых тетрацианоциклобутанов в электрокаталитические цепные процессы в метаноле в бездиафрагменной ячейке в присутствии ацетата натрия в качестве медиатора приводит к образованию функционально замещённых 3-азабицикло[3.2.0]гепт-2-енов **4** и **5**.



Циклизация **3a** и **3b** приводит к образованию смеси двух диастериомеров **4** и **5** с выходом 70–75% по веществу и 470–500% по току.

Повышение стерической загруженности циклобутана (R = Ph) приводит к стереоселективному образованию (1*R*,5*S*)\*-азабицикло[3.2.0]гепт-2-ен-1,5-дикарбонитрила **4c** с выходом 75% по веществу и 500% по току.



Таким образом, предложенный двухстадийный синтез 3-азабицикло [3.2.0]гепт-2-енов, включающий стадию цепной электрокаталитической циклизации, представляет собой эффективный метод построения конденсированных гетероциклических систем, содержащих пирролиновый и циклобутановый фрагменты – потенциально фармакологически активных соединений.

### Литература:

- [1] D. Georgiou, V. Toutountzoglou, K. W. Muir, D. Hadjipavlou-Litina, Y. Elemes, *Bioorg. Med. Chem.*, **2012**, *20*, 5103.  
[2] M.N. Elinson, S.K. Feducovich, T.L. Lizunova and G.I. Nikishin *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 3063-3069.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект мол\_А № 12-03-31511.

## Синтез производных 2-аминопурина, модифицированных аминокислотными фрагментами

**Вигоров А.Ю.,**  
**Груздев Д.А.,**  
**Меньшикова А.А.,**  
**Вакаров С.А.,**  
**Дёмин А.М.,**  
**Левит Г.Л.,**  
**Краснов В.П.**

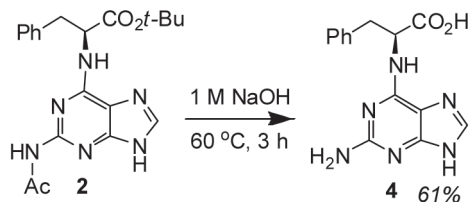
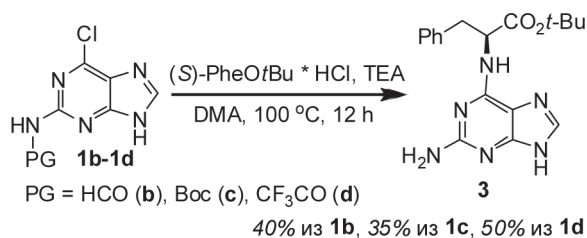
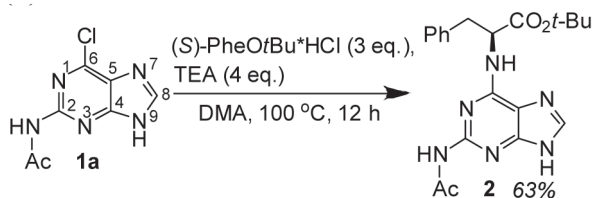
Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
 ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20,  
 г. Екатеринбург, 620990, Россия.  
 e-mail: vigorov@ios.uran.ru

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и исследованию аналогов нуклеозидов, среди которых найдены соединения, проявляющие противовирусную и противоопухолевую активность.

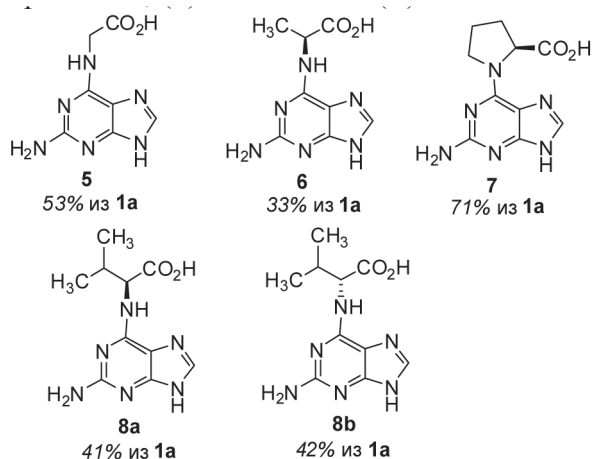
Целью исследования являлась разработка метода синтеза производных пурина, содержащих в положении C<sup>6</sup> остатки аминокислот.

В качестве исходного соединения выбран 2-амино-6-хлор-9H-пурин, аминогруппу которого мы защищали посредством ацетильной, формильной, *трет*-бутоксикарбонильной и трифторацетильной групп. Был получен ряд N<sup>2</sup>-защищенных производных 2-амино-6-хлорпурина **1a-1d**.

На примере взаимодействия соединений **1a-1d** с гидрохлоридом *трет*-бутилового эфира (*S*)-фенилаланина показано, что нуклеофильное замещение хлора при атоме C<sup>6</sup> в соединении **1a** позволяет получать целевой продукт **2**, в то время как в случае соединений **1b-1d** реакция сопровождалась отщеплением N-защитных групп с образованием соединения **3** с умеренными выходами. Щелочной гидролиз соединения **2** приводил к N-(2-амино-9H-пурин-6-ил)-(S)-фенилаланину (**4**).



Метод был распространен нами на синтез N-(2-аминопурин-6-ил) производных глицина **5**, (*S*)-аланина **6**, (*S*)-пролина **7**, (*S*)-валина **8a** и (*R*)-валина **8b**.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-03-33029 мол\_а\_вед и 12-03-31614 мол\_а), УрО РАН (проект 12-П-3-1030), а также в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ 5505.2012.3).

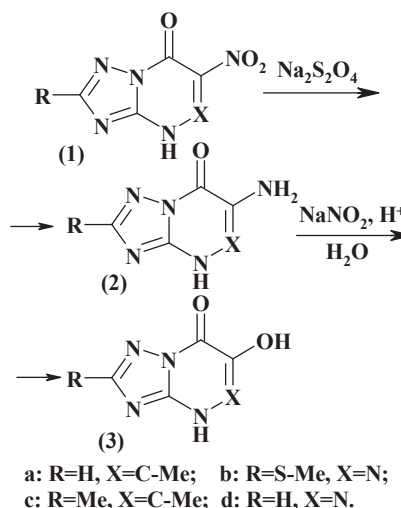
## Синтез окси- и аминотриазолотриазинов и триазолопиримидинов

**Воинков Е.К.,  
Борисов С.С.,  
Саватеев К.В.,  
Федотов В.В.,  
Уломский Е.Н.,  
Русинов В.Л.**

Уральский федеральный университет  
имени первого Президента Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург.  
E-mail: voinkov-egor@mail.ru

Проблемы поиска биологически активных веществ, а также создание новых противовирусных препаратов на их основе обусловлена действием нескольких факторов, таких как распространение опасных вирусных заболеваний, появление новых вирусных штаммов, а также адаптацией их к традиционно применяемым лекарственным соединениям. Перспективным подходом к выявлению противовирусных соединений – аналогов «Триазавирина», является поиск возможных продуктов биологических превращений препарата. Одними из таких соединений являются amino- и оксиазолотриазины и соответствующие пиримидины.

В работе нами предложен синтез 6-амино- и 6-оксоазолотриазинов и пиримидинов на основе препарата «Триазавирин» и его структурных аналогов. В качестве агента, восстанавливающего нитрогруппу, был взят дитионит натрия, являющийся удобным и доступным восстановителем. Диазотирование полученных аминопроизводных с последующим разрушением диазосоединения приводит к соответствующим 6-оксоазолотриазинам и пиримидинам.



Таким образом, были синтезированы различные 2-R-6-амино-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-7-оны и 2-R-5-метил-6-амино-1,2,4-триазоло[5,1-а]пиримидин-7-оны из соответствующих 6-нитропроизводных. Последующее диазотирование и разложение вышеупомянутых соединений привело к получению 6-оксиазолотриазинов и пиримидинов.

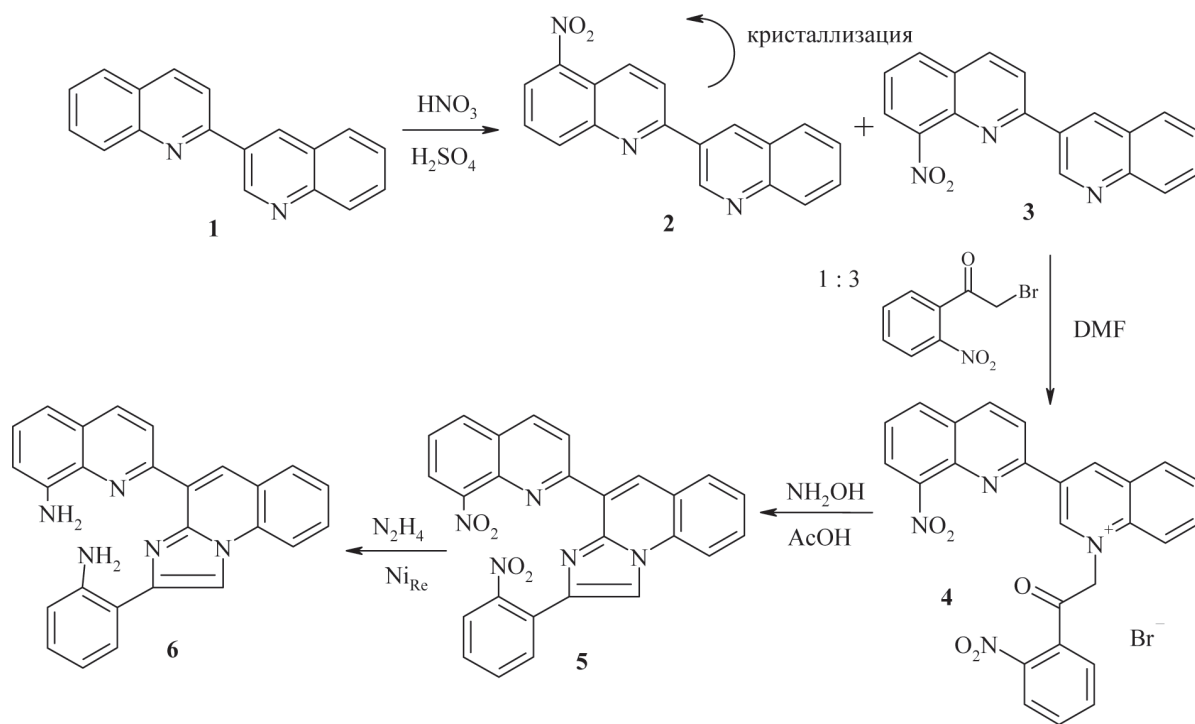
## Синтез 4-(2-хинолил)имидазо[1,2-а]хинолинов

Демидов А.Д.  
Аксенова И.В.,  
Гончаров В.И.,  
Аксенов А.В.

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

Люминесцентные хелатообразующие соединения являются важными реагентами для анализа различных неорганических соединений, поэтому поиск таких новых селективных реагентов является актуальной задачей.

В данном докладе сообщается о методе синтеза таких материалов на основе доступнейших 2,3'-бихинолинов:



Нитрование этих соединений приводит к смеси соединений 2 и 3 с преобладанием нужного изомера 3. Это соединение легко отделяется с помощью перекристаллизации из разбавленной серной кислоты. Взаимодействие с *o*-нитрофенацилбромидом в ДМФА приводит к соли 4, которая с близким к количественному выходом образует имидазол 5 в результате реакции с гидроксиламином в уксусной кислоте. Восстановление гидразином на никеле Ренея образуется с количественным выходом соединение 6.

## Реакция ацет- и бензамидов 1*H*-перимидинов с элементарной серой

**Дрищёва А.Г.,  
Щербаков С.В.,  
Лобач Д.А.,  
Аксенов А.В.**

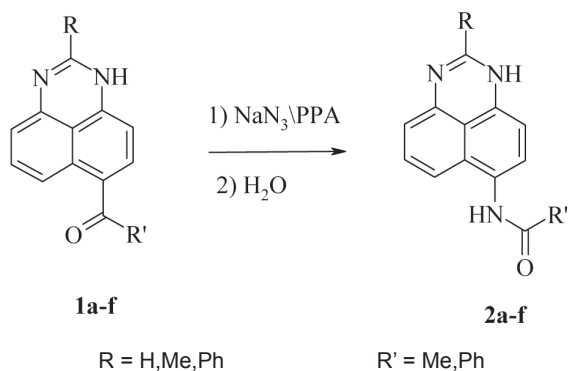
Северо-Кавказский федеральный университет  
355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1а.  
E-mail: denlobden@mail.ru

Поликонденсированные соединения типа полиазапиренов традиционно лежат в поле зрения химиков-органиков, в связи с их широким спектром биологической активности, а также ценными свойствами [1].

Введение в такие структуры атома серы могло бы усилить или даже изменить свойства полученных соединений.

Ранее в нашей лаборатории был разработан метод синтеза анилидов **2** на основе реакции Шмидта [2] (схема 1):

Схема 1



С другой стороны нами было показано, что бензоильные производные перимидинового ряда способны вступать в реакцию циклизации, что приводит к аннелированию серосодержащего цикла [3] (схема 2).

На основе имеющегося опыта мы решили исследовать реакцию анилидов **2** с серой и

избытком щелочи. Взаимодействие гладко протекает в диметилформамиде или бензонитриле, но наилучшие результаты были получены при использовании диметилсульфоксида (схема 3).

Схема 2

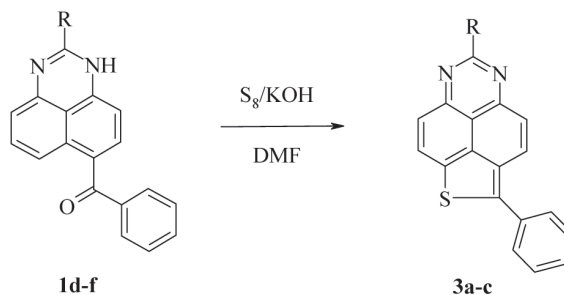
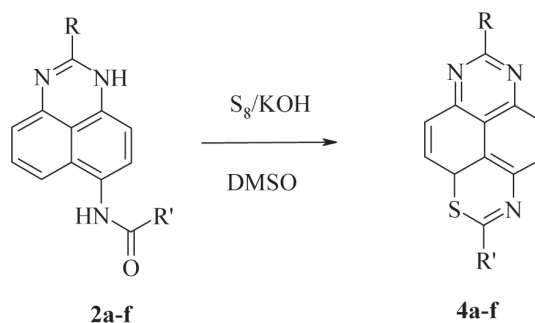


Схема 3



Таким образом, с выходом порядка 60-70% были синтезированы неизвестные ранее 10*aH*-1-тиа-3,6,8-триазапирены (**4a-f**).

### Литература:

- [1] Боровлев И.В., Демидов О.П., Синтез аза- и полиазапиренов // ХГС – 2008. – С. 1613.
- [2] Аксенов А.В., Ляховненко А.С., Лобач Д.А., Перлова Т.С., Аксенова И.В. Реакции с участием N-электрофильных реагентов в синтезе пери-аннелированных гетероциклов // Новые направления в химии гетероциклических соединений: II Международная конференция. Железноводск, – 2011. – С. 65.
- [3] Аксенов Н.А., Щербаков С.В., Аксенов А.В. Реакция 6(7)-бензоилперимидинов с элементарной серой // Новые направления в химии гетероциклических соединений: II Международная конференция. Железноводск, – 2011. – С. 272.



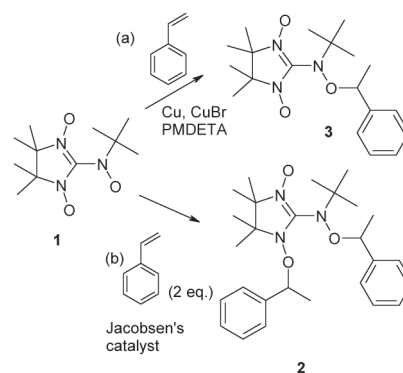
## Синтез и свойства алкоксиаминов на основе сопряженных нитроксильных бирадикалов

**Еделева М.В.,  
Пархоменко Д.А.,  
Канагатов Б.Х.,  
Татарова Л.Е.,  
Толстиков С.Е.,  
Третьяков Е.В.,  
Овчаренко В.И.,  
Багрянская Е.Г.**

ФГБУ «Международный томографический центр» СО РАН,  
Новосибирск, 630090, Институтская, 3а.  
masha@tomo.nsc.ru

Радикальная контролируемая полимеризация (РКП) в присутствии нитроксильных радикалов (НР) является современным методом получения высокотехнологичных полимеров. РКП сочетает в себе простоту проведения обычной радикальной полимеризации и синтетические возможности ионной полимеризации по получению узкодисперсных полимеров с заданной молекулярной массой и структурой цепи. Актуальным направлением в РКП является поиск новых медиаторов полимеризации, позволяющих получать полимеры сложной структуры. При использовании алкоксиаминов на основе нитроксильных бирадикалов (НБР), возможно в двухстадийном процессе получить блок-сополимер состава АБА. Известно применение НБР симметричного строения [1]. Особенность таких соединений- процессе полимеризации каждая из нитроксильных групп ведет себя как изолированный радикал. При использовании несимметричных НБР можно ожидать интересных эффектов при полимеризации.

Разработан метод синтеза нового бис(алкоксиамина) **2** на основе НБР **1** несимметричной структуры. Установлено, что реакция алкилирования **1** по методу Матья-



шевского [2] проходит только по одной нитроксильной группе с образованием продукта **3** (реакция а), что было подтверждено методом ЭПР. При взаимодействии НБР **1** с двумя эквивалентами стирола в присутствии катализатора Якобсена [3] (реакция б) выделено диамагнитное соединение, со структурой бисалкоксиамина **2** (по данным ЯМР). Исследование методом ЭПР показало, что при термоллизе в присутствии кислорода происходит разложение в двухстадийном процессе с последовательным гомолизом С-ОН связей в молекуле **2**. В дальнейшем планируется установить детальный механизм разложения **2** и использовать его полимеризации различных мономеров.

### Литература

- [1] Huang W. et al. Unique behavior of nitroxide biradicals in the controlled radical polymerization of styrene // *Macromolecules*. – 2002. – Т. 35. – №. 6. – С. 2305-2317.
- [2] Matyjaszewski K. et al. Simple and efficient synthesis of various alkoxyamines for stable free radical polymerization // *Macromolecules*. – 1998. – Т. 31. – №. 17. – С. 5955-5957.
- [3] Hill N. L., Braslau R. Synthesis and Characterization of a Novel Bisnitroxide Initiator for Effecting «Outside-In» Polymerization // *Macromolecules*. – 2005. – Т. 38. – №. 22. – С. 9066-9074.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 12-03-1042а, 12-03-00737а, 12-03-33010), ОХНМ 5.1.1 и Грантов Президента Российской Федерации МК-1654.2013.3 и МК-5791.2013.3.





## Стерически затрудненные нитроксильные радикалы и нитроны как перспективные медиаторы радикальной контролируемой полимеризации

Еделева М.В.,  
Морозов Д.А.,  
Пархоменко Д.А.,  
Канагатов Б.,  
Кирилук И.А.,  
Багрянская Е.Г.

ФГБУ «Международный томографический центр» СО РАН,  
Новосибирск, 630090, Институтская, 3а.  
masha@tomo.nsc.ru

Радикальная контролируемая полимеризация (РКП) в присутствии нитроксильных радикалов (НР) является современным методом получения высокотехнологичных полимеров с узким молекулярно-массовым распределением, заданным молекулярным весом и сложным составом, строением цепи. Известно, что эффективность РКП зависит от констант скорости гомолиза и реформации алкоксиаминов – аддуктов нитроксильных и алкильных радикалов растущей полимерной цепи. Протекание побочных реакций также может иметь отрицательный эффект на полимеризацию.

В представленной работе были изучены нитроксильные радикалы и нитроны имидазолинового ряда в качестве медиаторов полимеризации различных мономеров. Ранее было показано, что увеличение стерической затрудненности нитроксильного радикала приводит к снижению вклада побочных реакций переноса атома водорода [1]. Последние препятствуют проведению РКП метакриловых мономеров. Для исследуемых имидазолиновых алкоксиаминов были измерены параметры гомолиза и изучены побочные реакции. Показано, что вклад последних мал, что позволило провести контролируемую полимеризацию метилметакрилата с образованием «живого» полимера, реиницирующего полимеризацию стирола. РКП стирола, инициированная тем же алкоксиамином также протекала в контролируемом режиме. Реиницирование позволило получить блок-сополимеры состава полистирол-блок-поли-ММА.

Нитроксильные радикалы могут генерироваться *in situ* при проведении полимеризации в присутствии нитронов. Таким образом, в качестве контролирующего агента будет выступать нитроксид с полимерным заместителем, обладающим высокой стерической затрудненностью. Нами изучена полимеризация стирола в присутствии ряда имидазолиновых нитронов. Методом ЭПР показано образование нитроксила в ходе полимеризации. Измерены константы присоединения полимерного алкильного радикала к нитрону.

### Литература:

[1] M. Edeleva, I. Kirilyuk et al. , J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2009. 47. 6579-6595.

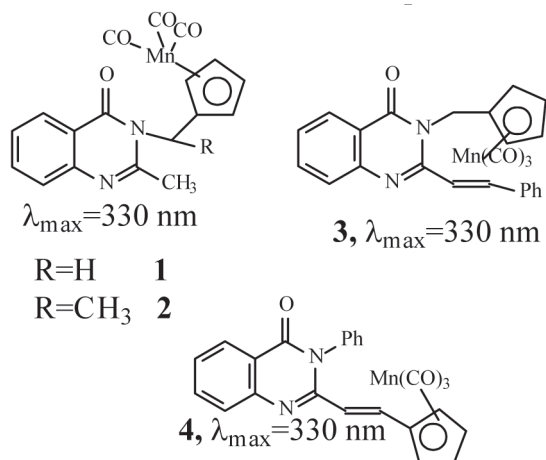
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 12-03-1042а, 12-03-00737а, 12-03-33010), ОХНМ 5.1.1 и Грантов Президента.

## Синтез и изучение фотохимических свойств цимантренильных производных хиназолинонов

**Ершова Е.А.,  
Келбышева Е.С.,  
Езерницкая М.Г.,  
Стрелкова Т.В.,  
Лойм Н.М.,  
Носова Э.В.**

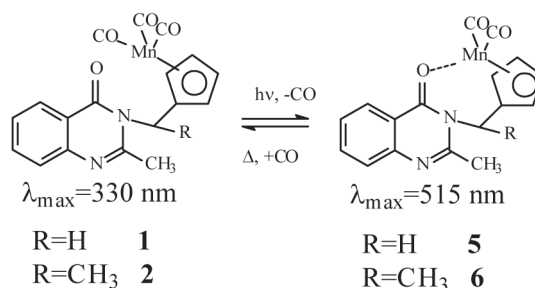
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук (ИНЭОС РАН),  
119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28, Россия.  
Kellena80@mail.ru

В литературе описаны более 50 классов соединений, проявляющих фотохромные свойства, являющиеся перспективными для создания на их основе молекулярных переключателей и элементов памяти. Тем не менее, постоянно ведется поиск новых фотохромных систем, с другими полезными свойствами, в частности флуоресцентными. С целью создания новых фотохромных систем на основе цимантрена с заданными свойствами нами впервые были получены производные хиназолинонов, содержащие цимантренильный остаток в 2 и 3 положениях 1–4 и изучена их фотохимия. За ходом фотохимических реакций растворов данных соединений следили с помощью ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопий.



В частности, было установлено что, фотолиз растворов **1** и **2** в бензоле и ТГФ Нг-лампой приводит к получению хелатных дикарбонильных комплексов **5** и **6** ( $\lambda_{\max}=515$

нм), образующихся за счет координации С=О группы амидного фрагмента хиназолинона с атомом Mn с временами полупревращения хелатов **3** и **25** мин соответственно.



В результате облучения **3** и **4** в бензоле образуются олефиновые дикарбонильные хелатные комплексы ( $\lambda_{\max}$  340–350 нм) с временами полупревращения 20 часов и 1 мин, соответственно.

Фотолиз же **4** в ТГФ приводит к образованию термодинамически стабильного иминового дикарбонила с  $t_{1/2}=40$  мин ( $\lambda_{\max}$  420 нм). Образующиеся дикарбонильные хелаты в закрытых системах в присутствии СО обратно термически изомеризуются в исходные трикарбонилы **1–4**, последующее облучение которых снова приводит к соответствующим хелатным комплексам.

Анализ спектров флуоресценции соединений **3** и **4** показал, что данные соединения обладают флуоресцентными свойствами, но в меньшей степени по сравнению с их органическими аналогами [1], из чего можно сделать вывод, что цимантренильный фрагмент является тушителем флуоресценции

### Литература:.

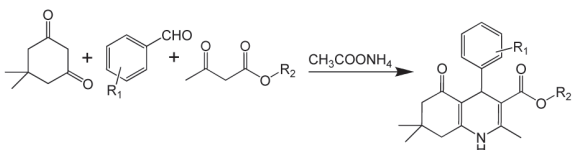
- [1] Т.В. Трашхова, Э.В. Носова, М.С. Валова, П.А. Слепухин, Г.Н. Липунова, В.Н. Чарушин. // Журнал Органической Химии, **2011**, 47 (5), 748.

## Синтез и противомикробная активность алкил-4-арил-2,7,7-триметил-5-оксо-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбоксилатов

Иванова И.В.,  
Казанцева М.И.,  
Гейн В.Л.

Пермская государственная фармацевтическая академия,  
614990, Россия, г. Пермь, Полевая, 2.  
iri74006435@yandex.ru

В литературе описана реакция между димедоном, этилацетатом, ароматическими альдегидами и ацетатом аммония [1]. Среди полученных соединений были обнаружены вещества, обладающие противомикробным и гипогликемическим действием. Продолжая поиск новых биологически активных соединений, а также изучая новые возможности протекания мультикомпонентных реакций, представляло интерес исследовать влияние на данную реакцию новых ароматических альдегидов и эфиров ацетилуксусной кислоты. Нами было установлено, что при выдерживании смеси димедона, арилальдегида, эфира ацетилуксусной кислоты и аммония ацетата при температуре 150-160 градусов в отсутствие растворителя образуются 4-арил-2-метил-5-оксо-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбоксилаты (**I а-р**).



**I:** R<sub>1</sub> = H (а, б); 2-Cl (в, г, р); 4-OCH<sub>3</sub> (д, е, м, н, о); 3-NO<sub>2</sub> (ж, з, и); 2-OCH<sub>3</sub> (к, л); 5-OCH<sub>3</sub> (к, л); 3-OCH<sub>3</sub> (м, н, о); 3-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (п); 4-OH (п); R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> (а, в, д, ж, к, м, п); CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (б, е, з, о, р); CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (г, и, л, н).

Полученные соединения **I а-р** представляют собой светло-желтые кристаллические вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, при нагревании в этаноле, нерастворимые в воде.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H полученных соединений (**I а-р**), кроме ароматических протонов и сигналов алкильных заместителей в сложнэфирных группах, присутствуют два синглета протонов двух метильных групп в положении 7 при 0.80-0.86 м.д. и 1.03-1.06 м.д., синглет метильной группы в положении 2 гетероцикла при 2.25-2.34 м.д., два дублета протонов в положении 6 и 8 при 1.96-2.00, 2.15-2.21 м.д. (*J*=15,8-16,5 Гц) и 2.25-2.34, 2.38-2.45 м.д. (*J*=16,5-17,4 Гц), синглет метинового протона в положении 4 гетероцикла при 4.70-5.00 м.д., сигнал -NH протона в положении 1 гетероцикла при 8.78-9.25 м.д.

Антимикробную активность изучали методом последовательных серийных разведений в мясопептонном бульоне. Были установлены минимальные подавляющие концентрации (МПК) по отношению к штаммам золотистого стафилококка и кишечной палочки, которые варьируют в интервале от 250 до 1000 мкг/мл.

### Общая методика.

Смесь 0.01 моль димедона, 0.01 моль арилальдегида, 0.01 моль эфира ацетилуксусной кислоты и 0.01 моль ацетата аммония выдерживают при температуре 150-160°C в течение 10-20 минут до прекращения газовыделения и затвердевания реакционной смеси, после охлаждения остаток обрабатывают этанолом, отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта.

### Литература:

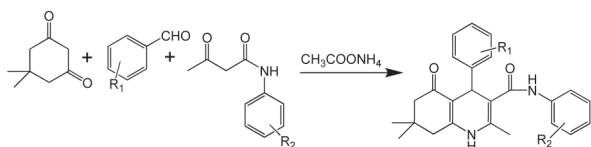
[1] Suryakant B. Sapkal, Kiran F. Shelke, Bapurao B. Shingate, Murlindar S. Shingare. *Tetrahydron Letters* 2009 V.50.P.1754-1756.

## Синтез и противомикробная активность N-фенил-2,7,7-триметил-5-оксо-4-арил- 1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбоксамидов

**Иванова И.В.,  
Казанцева М.И.,  
Гейн В.Л.**

Пермская государственная фармацевтическая академия,  
614990, Россия, г. Пермь, Полевая 2.  
iri74006435@yandex.ru

В литературе описана реакция между димедоном, ариламидом ацетоуксусной кислоты, ароматическими альдегидами и ацетатом аммония [1]. Среди полученных соединений были обнаружены вещества, обладающие противомикробным и гипогликемическим действием. Продолжая поиск новых биологически активных соединений, а также с целью изучения возможности протекания мультикомпонентных реакций в присутствии новых ароматических альдегидов и N-ариламидов, нами было установлено, что при выдерживании смеси димедона, арилальдегида, ацетоацетанилида и аммония ацетата при температуре 150–160 градусов в отсутствие растворителя образуются N-фенил-2,7,7-триметил-5-оксо-4-арил-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбоксамиды **I а-д**.



**I:** R<sub>1</sub> = H (а, б, в, г); 2-Cl (д); R<sub>2</sub> = H (б); 2-CH<sub>3</sub> (а, в); 4-CH<sub>3</sub> (в); 2-OCH<sub>3</sub> (г, д).

Полученные соединения **I а-д** представляют собой светло-желтые кристаллические вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, при нагревании в этаноле, нерастворимые в воде.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H полученных соедине-

ний, кроме сигналов ароматических протонов и связанных с ними групп, присутствуют пики протонов двух метильных групп в положении 7 гетероцикла при 0,89–0,92 и 1,03–1,06, синглет метильной группы в положении 2 гетероцикла при 2,05–2,09, два дублета протонов H<sub>A</sub>-8, H<sub>B</sub>-8 при 1,98–2,00 и 2,14–2,17 (*J* = 15,8–16,5 Гц) и H<sub>A</sub>-6, H<sub>B</sub>-6 при 2,29–2,34 и 2,38–2,42 (*J* = 16,5–17,4 Гц), синглет протона H-4 при 4,96–5,10, сигнал протона NH в гетероцикле при 8,58–8,82 м.д., сигнал протона NH в боковой цепи при 8.10–9.49 м.д.

Антимикробную активность изучали методом последовательных серийных разведений в мясопептонном бульоне. Были установлены минимальные подавляющие концентрации (МПК) по отношению к штаммам золотистого стафилококка и кишечной палочки, которые варьируют в интервале от 250 до 1000 мкг/мл.

### Общая методика.

Смесь 0.01 моль димедона, 0.01 моль арилальдегида, 0.01 моль ацетоацетанилида и 0.01 моль ацетата аммония выдерживают при температуре 150–160°C в течение 10–20 минут до прекращения газовой выделения и затвердевания реакционной смеси, после охлаждения остаток обрабатывают этанолом, отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта.

### Литература:

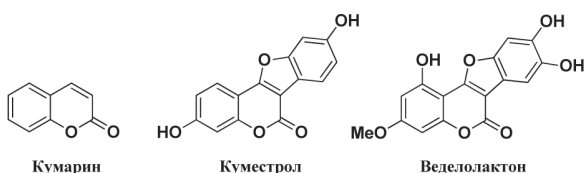
[1] В.Л. Гейн, М.И. Казанцева, А.А. Курбатова // ХГС. – 2010. - № 5. – С. 784–786.

## Восстановительная циклизация 3-(2-нитро-арил)кумаринов в условиях реакции кадогана при микроволновом облучении: новый удобный подход к синтезу 11*H*-хромено[4,3-*b*]индол-6-онов

**Кармацкий А.А.<sup>1</sup>,  
Иргашев Р.А.<sup>1</sup>,  
Русинов Г.Л.<sup>1,2</sup>,  
Чарушин В.Н.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Институт органического синтеза УрО РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20  
<sup>2</sup> Уральский федеральный университет,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

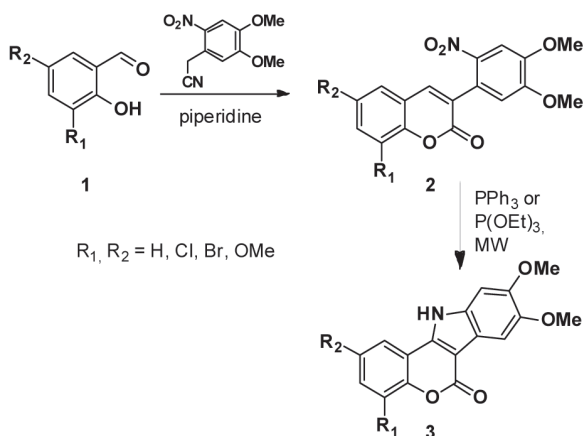
Кумарины природного происхождения, а также их синтетические аналоги, проявляют широкий спектр фармакологических свойств, включая антибактериальную, противовирусную (в том числе анти-ВИЧ-1) и противоопухолевую активность, противовоспалительные, антиоксидантные и антикоагуляционные свойства, а некоторые из них являются перспективными агентами при лечении нейродегенеративных заболеваний.



11*H*-Хромено[4,3-*b*]индол-6-оны являются азотсодержащими аналогами куместанов (бензофуоро[3,2-*c*]хромен-6-онов), таких как Куместрол и Велделолактон. Куместаны широко распространены в растительном мире, а отдельные представители данного класса обладают эстрогенной, противоопухолевой и антигепатотоксической активностью.

Нами установлено, что 3-(2-нитро-4,5-диметоксифенил)кумарины **2**, в условиях реакции Кадогана, способны к восстановительной циклизации в 11*H*-хромено[4,3-*b*]индол-6-оны **3** под действием триэтилфос-

фита и трифенилфосфина в условиях микроволнового облучения. Следует отметить, что проведение циклизации Кадогана при микроволновом облучении позволяет сократить время реакции до нескольких минут, в отличие от нескольких часов обычного нагревания.



Ряд кумаринов **2** был синтезирован конденсацией Кнёвенагеля салициловых альдегидов **1** с 2-нитро-4,5-диметоксифенилацетонитрилом при катализе пиперидином.

Строение всех новых соединений подтверждено данными ЯМР и элементного анализа.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8430.

## Взаимодействие 5-арил-4-ароил-3-гидрокси-1-(4-гуанидилсульфонилфенил)-3-пирролин-2-онов с гидразингидратом

**Ковтоногова И.В.,**  
Гейн В.Л.,  
Бобровская О.В.

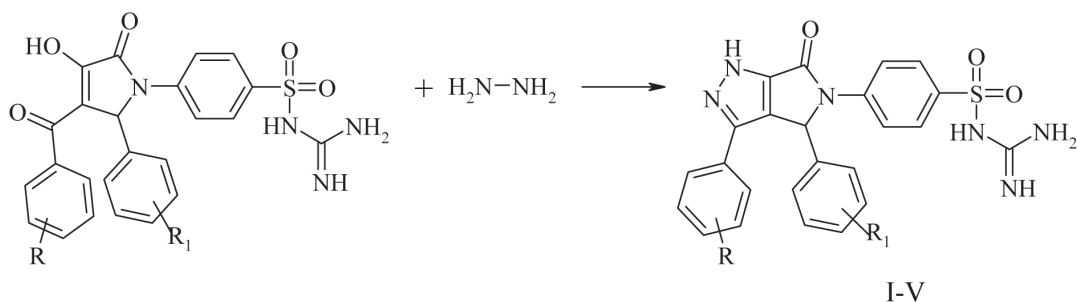
Пермская государственная фармацевтическая академия,  
614990, Пермь, ул. Полевая, 2;  
e-mail: geinv48@mail.ru.

В настоящее время значительный ряд фармацевтических препаратов представляют собой конденсированные гетероциклические системы [1].

Продолжая синтез биологически активных соединений, содержащих в своем составе остаток сульфонамидов, нами было изучено взаимодействие 5-арил-4-ароил-3-гидрокси-1-(4-гуанидилсульфонилфенил)-3-пирролин-2-онов с гидразингидратом.

Реакция протекает при кипячении исходных реагентов в течение 1-2 часов в среде ледяной уксусной кислоты с образованием 3,4-диарил-5-(4-гуанидилсульфонилфенил)-4,6-дигидропирроло[3,4-с]пирозол-6-онов (I-V) (схема).

Схема



I (R=H; R<sub>1</sub>=Br), II (R=H; R<sub>1</sub>=4-NO<sub>2</sub>), III (R=H; R<sub>1</sub>=4-Cl), IV (R=H; R<sub>1</sub>=2-NO<sub>2</sub>), V (R=4-CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>=2-NO<sub>2</sub>).

Полученные соединения (I-V) представляют собой бесцветные или слегка желтоватые кристаллические вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, при нагревании в диоксане, уксусной кислоте, нерастворимые в воде.

Структура синтезированных соединений подтверждена данными ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H (I-V) присутствуют сигналы ароматических протонов в виде мультиплета (7,00–8,02 м.д.), синглет метинового протона (6,78–6,85 м.д.), синглет протонов аминогрупп гуанидинового фрагмента (6,52–6,61 м.д.), синглет протона NH группы в области (13,98–14,05 м.д.).

Соединения (I-V), в отличие от исходных веществ, не дают характерного вишневого окрашивания со спиртовым раствором железа (III) хлорида, что, наряду со спектральными данными, подтверждает указанную структуру.

### Литература:

[1] Машковский М.Д. Лекарственные средства: пособие для врачей. – М.: РИА Новая волна, 2008. – 1206 с.



## Синтез новых 8-гидроксихинолиновых лигандных систем, содержащих во втором положении 1,3-трополоновый

Колодина А.А.

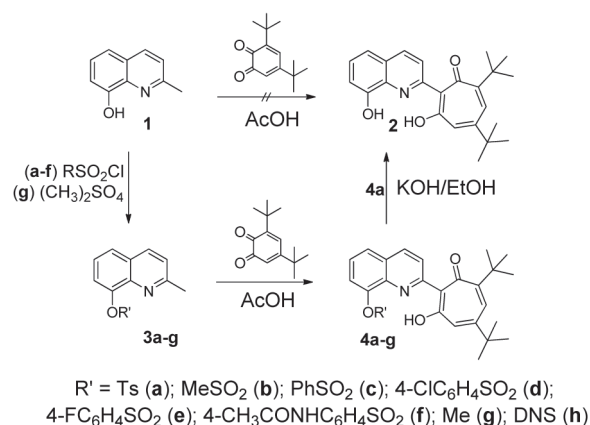
Южный научный центр Российской академии наук,  
ул. Чехова 41, г. Ростов-на-Дону, 344006, Россия e-mail: lexandra@inbox.ru

С целью модификации 8-гидроксихинолиновой системы нами была предпринята попытка введения в ее второе положение  $\beta$ -трополонового фрагмента в результате взаимодействия метиленактивных азотистых гетероциклов с 1,2-бензохинонами, приводящего к расширению *o*-хинонового цикла. Данные гетероциклические лиганды важны не только как прекурсоры новых металлокомплексных люминофоров для OLEDs [1], но и могут представлять интерес при получении препаратов с высокой биологической активностью, широким спектром которой обладают как трополон и его ближайшие структурные аналоги [2, 3] так 8-гидроксихинолин и его производные.

Ранее была разработана методика синтеза  $\beta$ -трополонового цикла на основе реакции расширения цикла, протекающей при взаимодействии замещенных 2-метилхинолинов и 1,2-бензохинонов [4]. Однако указанная выше методика оказалась неприменимой в случае 8-гидрокси-2-метилхинолина **1**, что очевидно связано с наличием фенольного гидроксила в восьмом положении 8-гидроксихинолина. Искомый 2-(8-гидроксихинолин-2-ил)-1,3-трополон **2** удалось получить в три стадии с использованием тозильной

защиты гидроксильной группы исходного соединения **1** (схема 1).

Схема 1



Нами была синтезирована серия производных 8-гидроксихинолина с 1,3-трополоновым фрагментом во втором положении **4a-h**. Строение полученных соединений установлено методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY, NOESY, HMQC/CPD, HMBC/PLD, ИК-, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также с помощью рентгеноструктурного анализа.

### Литература:

- [1] Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. // Вестник ЮНЦ. 2010. Т. 6. С. 32–45.
- [2] Banwell M.G. // Aust. J. Chem. 1991. Vol. 44. P. 1–36.
- [3] Asao T., Oda M., Regitz M. *Methoden der Organischen Chemie*. // Houben Weyl; George Thieme: Stuttgart. 1985. Vol. 5. № 2. P. 710–768.
- [4] Саяпин Ю.А., Комиссаров В.Н., Минкин В.И., Ткачев В.В., Алдошин С.М., Шилов Г.В. // ЖОРХ. 2005. Т. 41. С. 1571–1575.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00145а и 12-03-00179а) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).



## Получение (3-аминофенил)пиридинов в результате реакции (3-нитрофенил)-1,2,4-триазинов с 1-морфолиноциклопентеном

Копчук Д.С.<sup>1,2</sup>  
Хасанов А.Ф.,<sup>1</sup>  
Ковалев И.С.,<sup>1</sup>  
Зырянов Г.В.<sup>1,2</sup>

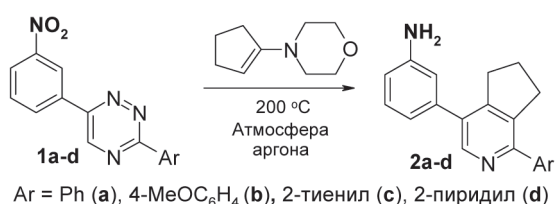
<sup>1</sup> Уральский Федеральный университет, ул. Мира, д.19, Екатеринбург, 620002, Россия e-mail: dкорчук@mail.ru.

<sup>2</sup> Институт органического синтеза УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20, 620990, Россия

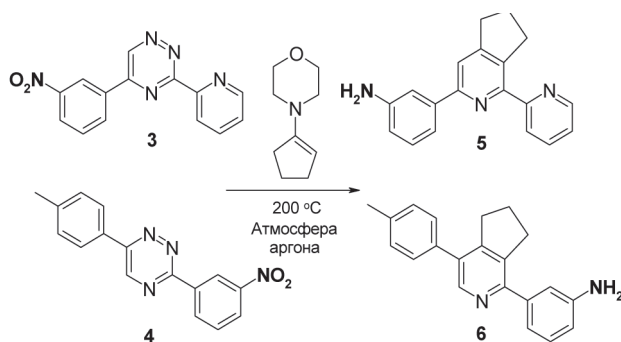
Аминофенилзамещенные производные пиридинов представляют интерес с точки зрения широких возможностей их дальнейшей функционализации. Также 2-(гет)арилпиридины являются лигандами для получения различных комплексов с катионами металлов, одним из применений которых является использование в качестве биолюминесцентных меток. Для возможности такого применения хелата необходимо обеспечить наличие функциональной группы для связывания с биомолекулами. Достаточно часто для этой цели используется аминогруппа, которая может быть превращена в изотиоцианатную непосредственно перед биоконъюгацией.

Для получения целевых лигандов нами была использована методология получения замещенных пиридинов через их 1,2,4-триазиновые аналоги. Целью исследования являлось получение перспективных с точки зрения фотофизических свойств 2-(гет)арилзамещенных циклоалкено[с]-пиридинов, дополнительно содержащих аминофенильный заместитель в положении С5. Для этого нами была использована эффективная процедура, основанная на нагревании соответствующих 1,2,4-триазинов в растворе енамина при 200 °С в инертной атмосфере. В результате мы неожиданно обнаружили, что для 1,2,4-триазинов **1a-d**, наряду с ожидаемой трансформацией 1,2,4-триазинового цикла в пиридиновый дополнительно реализуется восстановление нитрогруппы до аминопроизводного. В дальнейшем было установлено, что

это превращение не реализуется при С4-расположении нитрогруппы в ядре фенильного заместителя, реакция приводит к получению сложной смеси продуктов.



Для оценки влияния положения 3-нитрофенильного заместителя на протекание реакции мы проверили возможность использования описанной реакции в случае изомерных 1,2,4-триазинов **3** и **4**:



В результате также были получены соответствующие аминопроизводные **5,6**. Таким образом, данная трансформация реализуется только для 3-нитрофенильного заместителя независимо от его положения в цикле 1,2,4-триазина.

## Синтез и биологическая активность азометинов на основе этил-2-[(аминофенил)аминоен]-3-(полифтор)алкил-3-оксопропионатов

Кудякова Ю.С.,<sup>a</sup>  
Бургарт Я.В.,<sup>a</sup>  
Салоутин В.И.,<sup>a</sup>  
Ковалева Н.В.,<sup>b</sup>  
Болтнева Н.П.,<sup>b</sup>  
Махаева Г.Ф.<sup>b</sup>

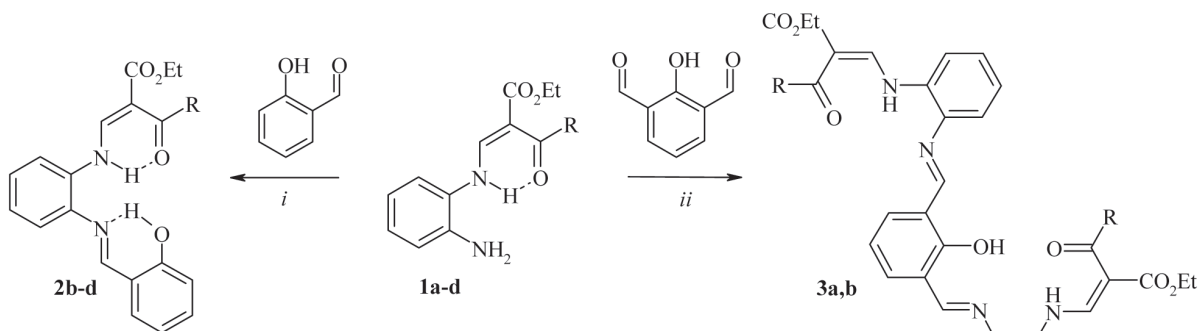
<sup>a</sup> ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620990, Россия; e-mail: kud@ios.uran.ru

<sup>b</sup> ФГБУН Институт физиологически активных веществ РАН, Северный проезд, 1, Черноголовка, 142432, Россия

Показано, что синтезированные нами [1] этил-2-[(2-аминофенил)аминометилиден]-3-(полифтор)алкил-3-оксопропионаты **1a-d**, содержащие свободную аминогруппу, являются перспективными субстратами для получения полидентатных лигандов, которые могут быть использованы в супрамолекулярной и координационной химии для создания моно- и полиядерных металлокомплексов. Так, их взаимодействием с салициловым альдегидом

и 2-гидроксибензол-1,3-дикарбоксальдегидом получены тетра- и гептадентатные азометины **2, 3**, обладающие координационными свойствами по отношению к ионам металлов.

Помимо комплексообразующих свойств установлена биологическая активность азометинов **2** и **3**. Туберкулостатический скрининг в их ряду выявил соединения с умеренной активностью в отношении лабораторного штамма микобактерий H<sub>37</sub>Rv (табл.).



R = Me (**a**), CF<sub>3</sub> (**b**), H(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**c**), C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> (**d**)

i: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, AcOH, Δ; ii: EtOH, Δ

Соединение	Минимальная ингибирующая концентрация, мкг/мл
<b>2b</b>	2,5
<b>3a</b>	6,2
<b>3b</b>	6,2
Изониазид	0,15

Соединение **2b** проявило ингибиторную активность в отношении карбоксил-эстеразы (при концентрации  $1 \times 10^{-5}$ М ингибирование активности фермента составило 60%,  $IC_{50} = (7,61 \pm 0,43) \times 10^{-6}$ М).

### Литература:

[1] Ю.С. Кудякова, М.В. Горяева, Я.В. Бургарт, В.И. Салоутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1707 (2010)

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проекты № 12-Т-3-1025, 12-П-3-1020, НП 13-3-673).

## Синтез 4''-О- производных авермектина, содержащих стероидный фрагмент

Кулешова Е.С.<sup>1</sup>,  
Заварзин И.В.<sup>2</sup>,  
Джафаров М.Х.<sup>3</sup>  
Плахтинский В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ярославский государственный технический университет,  
150023, Московский пр., 88, Ярославль, РФ.

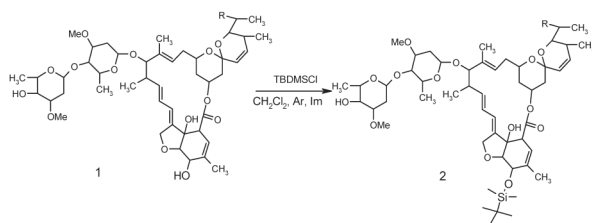
<sup>2</sup> Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
119991, Ленинский проспект 47, Москва, РФ.

<sup>3</sup> Московская государственная академия ветеринарной медицины  
и биотехнологии им. К.И. Скрябина, 109472, ул. Академика Скрябина, 23,  
Москва, РФ; e-mail: kuleshovaes@ystu.ru

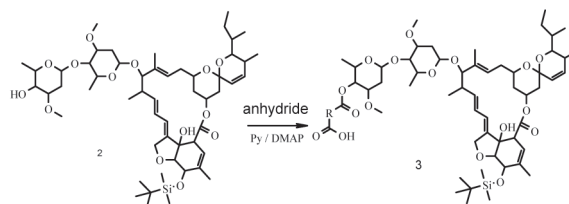
Основной работы являлось создание методов получения новых производных авермектина, которые могут обеспечить высокую антипаразитарную активность. Модификация авермектина, заключающаяся в функционализации 5- и 4''-гидроксигрупп, позволяет во многом снизить резистентность и получить более активные соединения.

Ранее нами впервые были получены производные авермектина, ацилированные по 5 гидроксильной группе ангидридами дегидрохоленой, холеновой,  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -ацетоксихоленовой и  $\Delta^4$ -3-кето-холеновой кислот. Для получения ангидридов, содержащих стероидный фрагмент, была использована методика с N,N-дициклогексилкарбодиимидом (DCC) в сухом хлористом метиле.

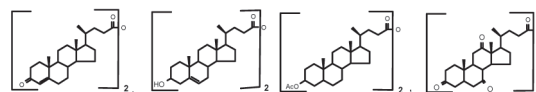
Для получения 4''-производных авермектина сначала проводили защиту 5-ОН-группы: реакцией авермектина **1** с TBDMSCl было получено 5-O-TBDMS-производное. Силилирование проводили в растворе сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и атмосфере аргона в присутствии имидазола (Im) в качестве депротонирующего агента при комнатной температуре.



Ацилирование силильного производного авермектина **2** ангидридами проводили в хлористом метиле с использованием каталитического количества DMAP при температуре от 15 °С до 60 °С



где anhydride следующие соединения:



После выделения продукты реакции подвергались гидролизу для снятия TBDMS-защиты. Реакцию проводили действием на раствор ацилированного 5-O-TBDMS-производного в ТГФ 0,1 N водным раствором HCl при комнатной температуре.

4''-О-производные авермектина были переданы на биологические испытания в Московскую Государственную Академию ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина.

Таким образом, были получены новые производные авермектина, которые могут быть использованы в создании новых противопаразитарных препаратов.

## Новый способ синтеза конденсированных производных 1,4-бензодиазепина

**Лаушкин В.В.,  
Канищева Е.А.,  
Василин В.К.**

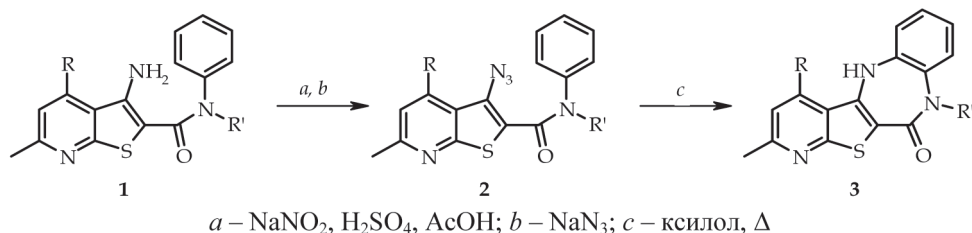
Кубанский государственный технологический университет,  
350072, Краснодар, ул. Московская, 2.  
E-mail: vasvk@mail.ru

Аннелированные 1,4-дiazепины представляют интерес как соединения, среди которых часто встречаются вещества, обладающие различными видами биологической и фармакологической активности. К настоящему времени описаны многочисленные подходы к формированию производных diaзепина, однако поиск и создание новых методов по-прежнему остается актуальным. Одним из известных методов замыкания diaзепинового кольца является внутримолекулярная трансформация ароматических азидов. Образование diaзепинового кольца происходит в результате фотолиза азидов [1] или внутримолекулярного циклоприсоединения азидогруппы по кратной C-C связи [2–5].

Продолжая наши исследования по синтезу 1,4-diazепинов, конденсированных с тиенопиридиновым фрагментом, мы разработали метод получения полициклических производных 1,4-diazепина, основанный на термическом разложении азидов ряда тиено[2,3-*b*]пиридина.

В качестве исходных соединений были выбраны N-фенилзамещенные третичные 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамиды **1**, которые в дальнейшем в результате последовательно проведенных реакций diaзотирования и азидирования превращали в соответствующие азиды **2** (схема 1).

Схема 1



Термическое разложение азидов **2** проводили при кипячении в ксилоле. В качестве продуктов термоллиза с выходом 59–68 % получены производные пиридо-тиенобензодиазепина **3**. Строение синтезированных веществ доказано методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии с использованием гомо- и гетероядерных корреляций.

### Литература:

- [1] F. Hollywood, Z. U. Khan, E. F. V. Scriven, R. K. Smalley, H. Suschitzky, D. R. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 431 (1982).
- [2] V. Santagada, E. Perissutti, F. Fiorino, B. Vivencio, G. Caliendo, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2397 (2001).
- [3] G. Broggin, L. Garanti, G. Molteni, T. Pilati, *Tetrahedron Asym.*, **12**, 1201 (2001).
- [4] E. Beccalli, G. Broggin, G. Paladino, T. Pilati, G. Pontremoli, *Tetrahedron Asym.*, **15**, 687 (2004).
- [5] G. Broggin, G. Molteni, G. Zecchi, *Synthesis*, 647 (1995).

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0829

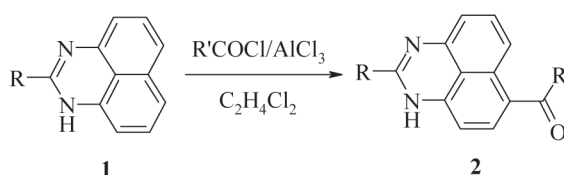
## Синтез пиримидо[4',5'6':6,7]феналено[1,2,3-gh] перимидинов и 6(7),6'(7')-биперимидинилов в условиях катализа хлоридом алюминия

Аксенов Н.А.,  
Магамадова М.Х.,  
Лобач Д.А.,  
Аксенов А.В.

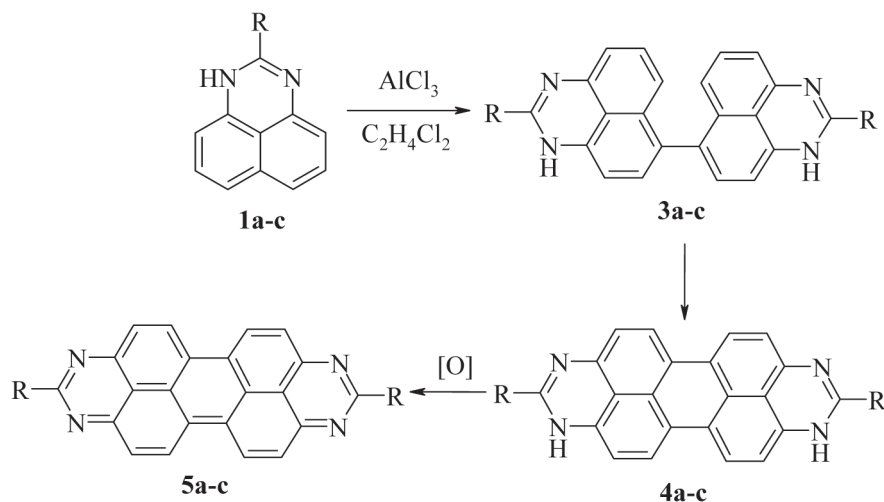
Северо-Кавказский федеральный университет  
355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1а.

E-mail: alexaks05@rambler.ru

Данная работа посвящена синтезу ранее неизвестного класса гетероциклических соединений – производных пиримидо[4',5'6':6,7]феналено [1,2,3-gh] перимидинов (дипиримидопериленов) **5a-c**. Реакция ацилирования перимидинов приводит к кетонам **2**:



В отсутствие ацилирующего реагента реакция ранее не проводилась. Оказалось, что в этих условия реакция легко протекает с образованием дипиримидопериленов **5a-c** с выходом 67–74%:



**1-5a**: R =H; **b**: R=Me; **c**: Ph;

В качестве промежуточных постулируется образование 6(7),6'(7')-биперимидинилов **3a-c**. Эти вещества были получены с выходом близким количественному при замене дихлорэтана в качестве растворителя на нитрометан.

## Синтез биологически активных тиетансодержащих производных пиразола

Макарова Н.Ю.  
Небогатова В.А.

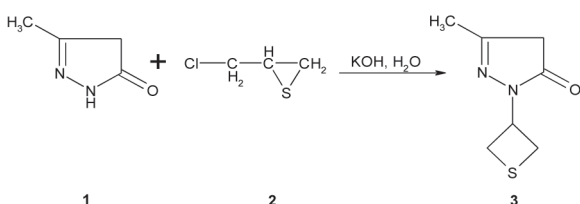
Башкирский государственный медицинский университет,  
ул. Ленина, д. 3, Уфа, 450000, Россия; e-mail: natalis28.1988@mail.ru

Постоянный интерес к производным пиразола связан с их разнообразными фармакологическими свойствами, возможностью использования в синтезе биологически активных веществ, перспективных для применения в медицине [1].

Целью наших исследований является поиск новых биологически активных тиетансодержащих пиразолов, которые могут быть получены двумя способами: путем тиетанилирования пиразольного цикла 2-хлорметилтиираном [2] или взаимодействием пиразола с другими гетероциклами, содержащими тиетановый цикл.

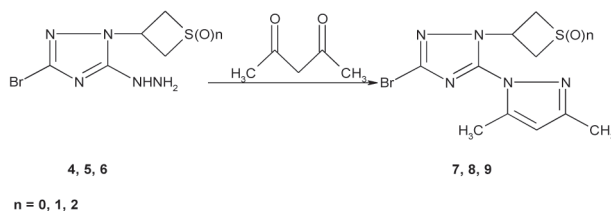
Нами изучено взаимодействие 3-метилпиразол-5-она (**1**) с эквимольным количеством 2-хлорметилтиирана (**2**) в щелочной среде, в результате которого синтезирован 3-метил-1-(тиетанил-3)-пиразол-5-он (**3**) с выходом 3,5% (схема 1).

Схема 1.



3-Бром-5-(3,5-диметилпиразолил-1)-1-(тиетанил-3)-1,2,4-триазол (**7**), 3-бром-5-(3,5-диметилпиразолил-1)-1-(1-оксотииетанил-3)-1,2,4-триазол (**8**), 3-бром-5-(3,5-диметилпиразолил-1)-1-(1,1-диоксотииетанил-3)-1,2,4-триазол (**9**) образуются при нагревании тиетансодержащих 3-бром-5-гидразино-1,2,4-триазолов (**4–6**) [3] в этаноле с ацетилацетоном в соотношении 1:1,3 с добавлением каталитического количества уксусной кислоты в течение 2 часов. Выход соединений **7–9** составляет более 60% (схема 2).

Схема 2.



Индивидуальность полученных соединений подтверждена ТСХ, а структура — ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопией.

Прогноз биологической активности синтезированных соединений в программе PASS [4] показал что, с вероятностью более 0,5 они должны влиять на систему гемостаза и обладать психотропной активностью.

### Литература:

- [1] The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Pyrazolinones, Pyrazolidones and Derivatives/ Weissberger, A., Wiley, R.H. and Wiley, P., editor: Jhon Wiley// New York - 1964.
- [2] Взаимодействие 3,5-дибром-1,2,4-триазола с 2-хлорметилтиираном / Клен Е.Э., Халиуллин Ф.А., Исакова Г.Ф. // Журн. орган. химии. – 2005. – Т. 41. – С. 1881-1882.
- [3] Синтез и биологическая активность тиетансодержащих 5-илиденгидразино-3-бром-1,2,4-триазолов/ Е.Э. Клен, Г.Ф. Исакова, Ф.А. Халиуллин [и др.]// Башкирский химический журнал. – 2008. Т.15, № 3. – С. 115-119.
- [4] <http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline>.



## Применение системы реагентов 1,3,5-триазины – ПФК для моноацилирования хинолонов

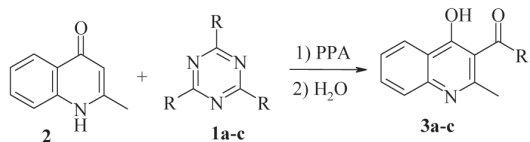
**Маликова И.В.,  
Аксенова И.В.,  
Федотова Н.Н.,  
Иванов А.А.**

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

E-mail: alexaks05@rambler.ru

1,3,5-Триазин (**1a**) использовался в синтезе различных ароматических альдегидов. Реакция проводится или в отсутствие катализатора, в присутствии кислот Льюиса или в ПФК в зависимости от активности ароматического соединения. Поэтому мы решили изучить эффективность этой системы для моноацилирования (формилирования) хинолонов.

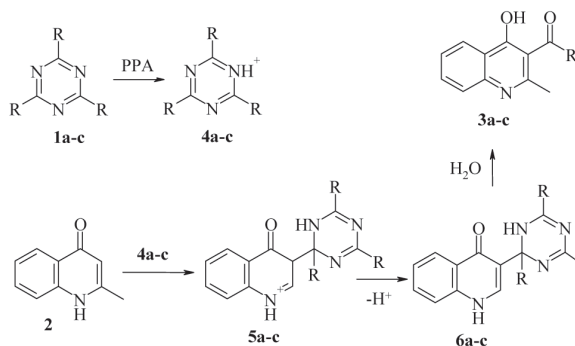
Оказалось, что система реагентов 1,3,5-триазины – ПФК эффективна для ацилирования (формилирования) 4-хинолонов. Так, нагревание соединения **2** с 1,3,5-триазинами **1a-c** 100-110°C в случае **1a** и 110-120°C в случае **1b,c** приводит к карбонильным соединениям **3a-c** с выходом близком количественному:



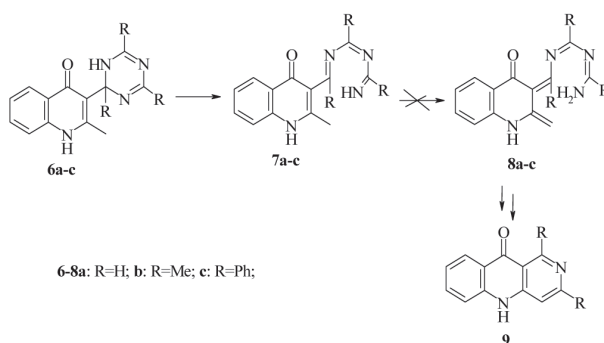
**1,3a:** R=H; **b:** R=Me; **c:** R=Ph;  
**c:** R=Ph, R'=H; **5a:** R=H, R'=Me; **b:** R=R'=Me; **c:** R=Ph, R'=Me;

Аналогичным образом реакция протекает с 1- и 2-нафтолом.

Вероятно, реакция протекает в соответствии со следующим механизмом:

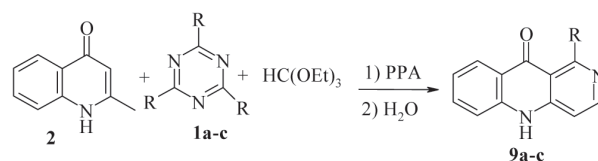


Можно было ожидать, что такая реакция будет протекать и в случае промежуточных **6**. Но даже при длительном кипячении (8 ч) при 170°C 5H-бензо[*b*][1,6]нафтиридин-10-оны **9** получить не удалось.



6-8a: R=H; b: R=Me; c: R=Ph;

Мы выяснили, что последовательное нагревание хинолона **2** с 1,3,5-триазинами 3 ч при 85-90°C далее 5 ч при 100-110°C и далее, добавив триэтоксиметан, еще 5 ч при той же температуре приводит к 5H-бензо[*b*][1,6]нафтиридин-10-ону (**9a**) с выходом 24%:



**1,9a:** R=H; **b:** R=Me; **c:** R=Ph;

Аналогично реакция протекает с триазины **1b,c**. Выход 21 и 14% соответственно.

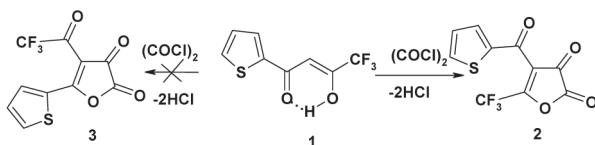


## Экспериментальное и теоретическое исследование строения молекулы 4-(2-тиенилкарбонил)-5-трифторметилфуран-2,3-диона

Меркушев А.А.,  
Лисовенко Н.Ю.,  
Шуров С.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Букирева, 10а, Пермь, 614068 Россия.  
e-mail: anton.merckushev@yandex.ru

Взаимодействием 3-гидрокси-4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-2-бутан-1-нона 1 и оксалилхлорида нами синтезирован 4-(2-тиенилкарбонил)-5-трифторметилфуран-2,3-дион 2, структура которого установлена спектральными методами (ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопией и масс-спектрометрией).



Из двух возможных региоизомерных фуран-2,3-дионов 2 и 3 выбор в пользу соединения 2 сделан на основании данных ИК спектроскопии. С целью интерпретации ИК спектра и подтверждения образования изомера 2, был проведен неэмпирический расчет методом DFT (density functional theory) в базисе 6-31(d). В реальном ИК спектре этого соединения обнаружены полосы при 1832, 1731, 1685, 1645  $\text{cm}^{-1}$ . Согласно расчетам высокочастотная полоса принадлежит валентным колебаниям связи  $\text{C}(2)=\text{O}$ , а низкочастотная – валентным колебаниям связи  $\text{C}(4)=\text{C}(5)$ . Поглощение при 1731 и 1685  $\text{cm}^{-1}$  принадлежит валентным колебаниям связи  $\text{C}(3)=\text{O}$  и теноильного карбонила, соответственно. Следует отметить, что расчетная геометрия хорошо совпадает с экспериментальными данными для соединения 2.

В результате расчета были получены так-

же заряды атомов, порядки связей и термодинамические характеристики 4-(2-тиенилкарбонил)-5-трифторметилфуран-2,3-диона (рис. 1, 2).

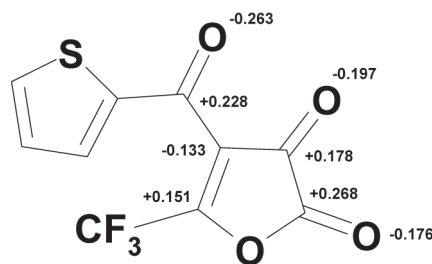


Рис. 1. Заряды по Лёвдину атомов, формирующих фурановый фрагмент 4-(2-тиенилкарбонил)-5-трифторметилфуран-2,3-диона.

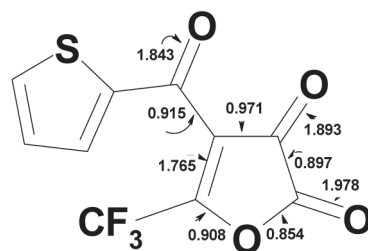


Рис. 2. Полные порядки связи в фурановом фрагменте 4-(2-тиенилкарбонил)-5-трифторметилфуран-2,3-диона.

Исходя из квантово-химического расчета, также можно спрогнозировать возможное химическое поведение этой молекулы. Расчеты выполнены с помощью пакета программ «Firefly» на ПЭВМ Toshiba 400 Portege [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования Пермского края (проект МИГ).

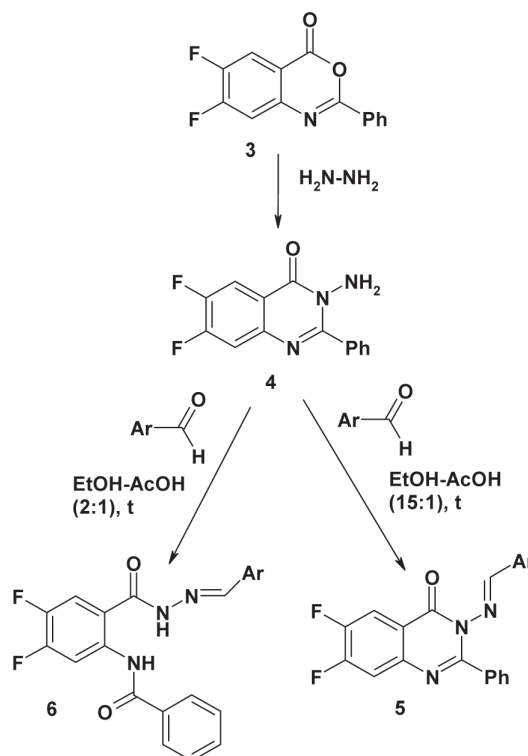
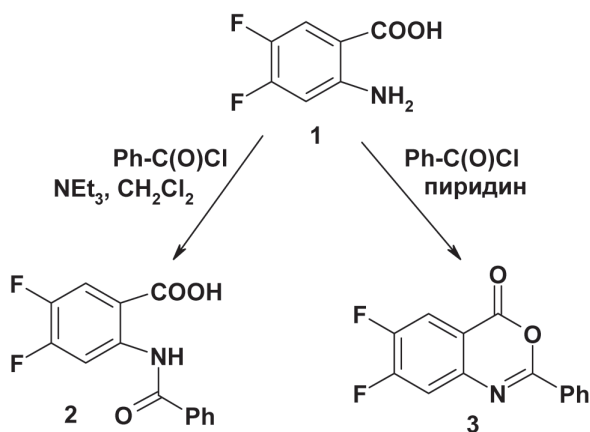
## Новые фторсодержащие 3-(бензилиденамино)хиназолин-4(3H)-оны

Мошкина Т.Н.,  
Носова Э.В.

Уральский федеральный университет  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург,  
620002, Россия; e-mail: emily74@rambler.ru

В ряду производных 2,3-дизамещенных хиназолинов были выявлены соединения, проявляющие анти-ВИЧ и противо-опухолевую активность; 2-арил(гетарил)-3-арилиденаминохиназолин-4-оны имеют сродство к EGFR-тирозин-киназе. Принимая во внимание исключительную важность фторсодержащих бензазинов для медицинской химии, нами разработаны синтетические подходы к 6,7-дифторпроизводным 3-арилиденаминохиназолин-4-онов, содержащим в положении 2 фенильный остаток.

На стадиях превращения дифторантраниловой кислоты **1** в бензоксазиносин **3** и взаимодействия 3-аминохиназолинона **4** с ароматическими альдегидами с образованием целевого продукта **5** имеется проблема формирования побочных нециклических производных **2** и **6** соответственно. Нами подобраны условия проведения процесса и найден удобный способ получения 3-арилиденаминохиназолинов **5** из 3,4-дифторанилина с хорошими выходами.



Ar = 4-метоксифенил, 4-нитрофенил,  
2-хлорфенил.

Строение полученных соединений **5** и интермедиатов **3**, **4** подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$ , масс- и ИК-спектров, соединения **5** наработаны для изучения антибактериальной, противовирусной, противоопухолевой и фунгицидной активности, а также для исследования реакции замещения F(7) на остатки циклоалкилиминов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00718, 12-03-33144, 13-03-96039), а также Министерства образования и науки (соглашение 14.A18.21.0817).

## Хлорирование адамантана и триамантана хлороформом в присутствии металлокомплексных катализаторов

**Мукминов Р.Р.**  
**Миронова О.И.**

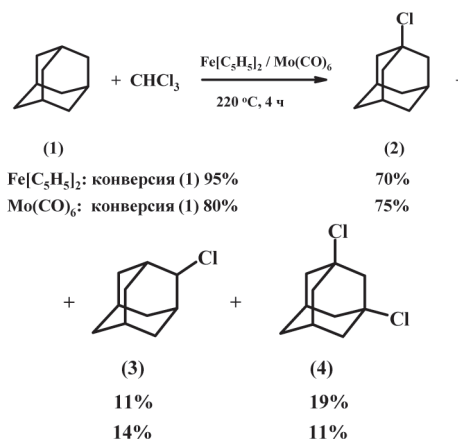
Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141,  
Уфа, 450075, Россия; e-mail: mukminovrr@gmail.com

Хлорпроизводные адамантана (1): 1-хлорадамантан (2), 2-хлорадамантан (3) и 1,3-дихлорадамантан (4) имеют важное практическое значение. Они находят применение в синтезе термостойких полимеров, инсектицидов, лекарственных препаратов [1].

Основные способы получения хлорпроизводных адамантана заключаются в прямом хлорировании адамантана молекулярным хлором или хлорирование проводят с помощью нетрадиционных реагентов, таких как  $\text{ClSO}_2\text{OH}$  или  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  [2-4]. Основные недостатки указанных методов – это необходимость использования специального оборудования, дорогостоящих реагентов, а также низкие выходы целевых продуктов. В связи с этим, поиск новых, безопасных методов хлорирования адамантана является одной из приоритетных задач современной химической науки.

Ранее, в нашей лаборатории были разработаны методы хлорирования адамантана и его производных с помощью  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [5, 6]. Целью данной работы является разработка метода хлорирования адамантана и триамантана с помощью хлороформа, как источника хлора в присутствии металлокомплексных катализаторов, в качестве которых были протестированы соединения следующие металлов: Cu-, Fe-, Ti-, Ni-, V-, Pd-, Mo-, W-, Co-, Ru-, Cr-, Mn. Наиболее активными катализа-

торами хлорирования оказались  $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]_2$  и  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . За 4 часа при  $220^\circ\text{C}$  конверсия адамантана (1) в их присутствии составляет 95 и 80% соответственно. Продуктами реакции являются 1-хлорадамантан (2), 2-хлорадамантан (3) и 1,3-дихлорадамантан (4).



Триамантан в указанных условиях хлорируется крайне неселективно. При  $T=220^\circ\text{C}$  за 9ч в присутствии  $\text{Mo}[\text{CO}]_6$  его конверсия составляет 80%. Методом хромато-масс спектрометрии в продуктах реакции обнаружено 9 изомерных хлортриамантанов и 10 изомеров дихлортриамантанов.

Таким образом, показана возможность использования хлороформа как хлорирующего агента в синтезе хлорпроизводных адамантана.

### Литература:

- [1] Багрий Е.И. Адамантаны. М.: Наука, 1989. С. 253-256.
- [2] Некрасова В. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1969. №3. 714.
- [3] Лерман Б.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. №4. 884.
- [4] Makoto Y., et. al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. 126. 7186.
- [5] Хуснутдинов Р.И. и др. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1991. №12. С.2897.
- [6] Хуснутдинов Р.И. и др. // Нефтехимия. 2004. Т.44. №2. С.148.

## Получение 4(5)-дихлорфосфорилокси (дихлорфосфинилокси)-2,2,2-трихлорбензо-1,3,2-диоксафосфолов

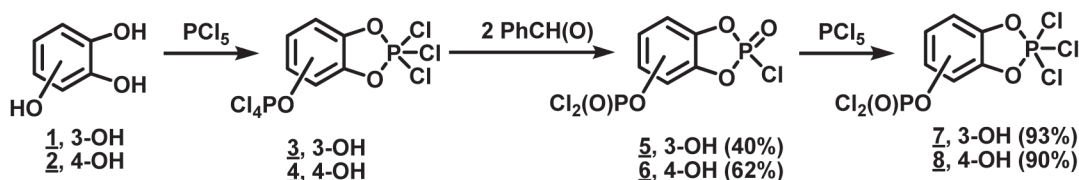
**Насибуллин И.О.,  
Немтарев А.В.,  
Мионов В.Ф.**

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук,  
ул. Арбузова, д.8, Казань, 420088, Россия. E-mail: a.nemtarev@mail.ru

В современной органической и элементоорганической химии все больше проявляется тенденция, заключающаяся в разработке эффективных методов создания многофункциональных реагентов для введения в различные органические субстраты нескольких функциональных групп.

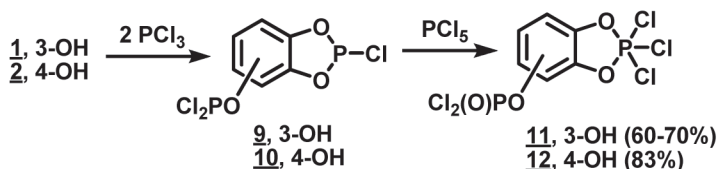
В настоящей работе представлены материалы по фосфорилированию пирогаллола и 1,2,4-тригидроксибензола галогенидами фосфора, в результате которого получены производные, содержащие в своем составе атомы фосфора в разных координационных состояниях.

Фосфорилирование пирогаллола (**1**) и 1,2,4-тригидроксибензола (**2**)  $\text{PCl}_5$  приводит к фосфоранам (**3**) и (**4**), которые при обработке избытком бензальдегида переходят в фосфаты (**5**) и (**6**) с содержанием в реакционной смеси 40% и 62 %, соответственно.



Оказалось, что при действии на фосфаты (**5**) и (**6**) эквимольного количества  $\text{PCl}_5$  затрагивается диоксафосфолановый фрагмент с высокой хемоселективностью, давая фосфораны (**7**) и (**8**). Данное обстоятельство явно указывает на значительную разницу в реакционной способности экзо- и эндоциклических фосфорных фрагментов входящих в состав одного соединения, что создает благоприятные предпосылки для поиска селективных реагентов для галогенирования и фосфорилирования.

Учитывая установленные закономерности, было проведено хлорирование фосфитов (**9**) и (**10**) пятихлористым фосфором. Оказалось, что в этом случае атом фосфора, входящий в состав диоксафосфоланового фрагмента также проявляет большую реакционную способность по отношению к электрофилу, что позволило селективно получить фосфораны (**11**) и (**12**), содержащие в своем составе одновременно P(III) и P(V).



Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-31403\_мол-а).

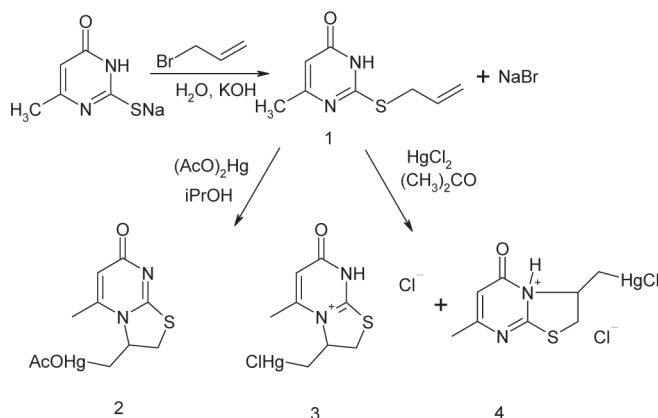
## Взаимодействие 2-аллил-6-метил-4(3H)-пиримидинона с солями ртути

Насибуллина С.Э.  
Фролова Т.В.  
Ким Д.Г.

Южно-Уральский государственный университет,  
проспект Ленина, 76, Челябинск, 454080, Россия.  
e-mail: nedoletka@mail.ru

Известно, что 2-аллилтио-6-метил-4(3H)-пиримидинон (1) вступает в реакцию гетероциклизации с образованием тиазольного цикла. В зависимости от природы циклизующего агента и благодаря двум гетероатомам азота возможно два направления реакции циклизации. Циклизация под действием галогенов [1] приводит к образованию ангулярных тиазоло-[3,2-а]-пиримидинонов, а под действием минеральных кислот [2] – линейных. Образующиеся тиазолпиримидины давно являются объектом пристального внимания, т.к. проявляется широкий спектр биологической активности, поэтому изучение синтеза и свойств таких конденсированных гетероциклов является актуальной задачей.

Нами впервые осуществлено взаимодействие аллилсульфида (1) с хлоридом и ацетатом ртути. Из литературных данных [3] известно, что соли ртути могут выполнять роль циклизующих агентов. С помощью ЯМР <sup>1</sup>H установлено, что аллилсульфид 1 под действием ацетата ртути претерпевает гетероциклизацию с образованием 3-ацетомеркурометил-5-метил-7-оксо-2,3-дигидро-тиазоло[3,2-а]пиримидина (2), а под действием хлорида ртути – с образованием изомеров 7-оксо- (3) и 5-оксо-тиазоло[3,2-а]пиримидинонов (4).



Исходный аллилсульфид 1 был получен алкилированием S-натриевой соли 6-метил-2-тиоурацила бромистым аллилом в присутствии гидроксида калия в ДМФА.

### Литература

- [1] Д. Г. Ким, В. И. Шмыгарев / Химия гетероцикл. соед. – 1995. – № 2. – С. 211–213.
- [2] Н. Ю. Сливка, Ю. И. Геваза, В. И. Станинец / Химия гетероцикл. соед. – 2004. – № 5. – С. 776–783.
- [3] С. М. Хрипак, В. И. Якубец, А. А. Добош, В. Ю. Мигалина / Химия гетероциклических соединений. – 1987. – № 8. – С. 1141–1143.

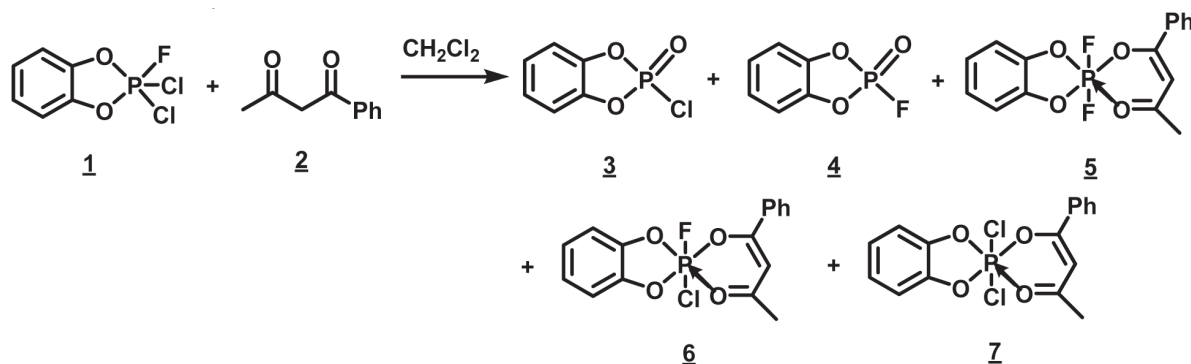
## Образование устойчивых нейтральных фосфоратов в реакции 1,3-дикетонов с 2,2,2-тригалогенбензо-1,3,2-диоксафосфолами

Немтарев А.В.,  
Мионов В.Ф.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук, ул. Арбузова, д. 8,  
Казань, 420088, Россия. E-mail: a.nemtarev@mail.ru

В настоящей работе представлены материалы по изучению реакций бензо-1,3,2-диоксафосфолов с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями. Изучение реакций фосфоранов с карбонильными соединениями является чрезвычайно важной задачей химии фосфорорганических соединений, поскольку позволяет пролить свет на механизм процессов дегалогено-деоксо-дизамещения.

В работе показано, что в реакции 2-фтор-2,2-дихлорбензо-1,3,2-диоксафосола (1) с бензоилацетоном (2) согласно данным ЯМР  $^{31}\text{P}$ -{H} и  $^{31}\text{P}$  образуется смесь нескольких соединений, среди которых, по характеристичным химсдвигам и мультиплетности сигналов, хорошо идентифицируются пирокатехинхлорфосфат (3) ( $\delta_p$  20 м.д.) и пирокатехинфторфосфат (4) ( $\delta_p$  3.1 м.д.,  $^1J_{\text{PF}}$  1088 Гц). В реакционной смеси присутствуют еще три продукта, проявляющиеся в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  в области, характерной для гексакоординированных производных фосфора при  $\delta_p$  -116 м.д. (д,  $^1J_{\text{PF}}$  900 Гц),  $\delta_p$  -124 м.д. (д.д.,  $^1J_{\text{PF}}$  792-795 Гц) и  $\delta_p$  -134 м.д. (с). С течением времени спектральная картина несколько меняется, а именно, интенсивность сигналов фосфатов (3) и (4) увеличивается, в то время как интенсивность сигнала при  $\delta_p$  -134 м.д. уменьшается, а сигнал с  $\delta_p$  -116 м.д. исчезает.



Полученные данные позволяют предположить, что структуры продуктов, проявляющихся в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  при  $\delta_p$  -116 ÷ -134 м.д. могут соответствовать формулам (6), (5) и (7), соответственно. Такой результат можно объяснить первоначальным лигандным обменом в фосфоране (1) с образованием 2,2,2-трихлорбензо-1,3,2-диоксафосола и 2,2,2-дифтор-2-хлорбензо-1,3,2-диоксафосола, каждый из которых способен взаимодействовать с бензоилацетоном.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-31403\_мол-а).



## 5-(Индолил)пирролидин-2-тионы и их превращения

**Никитина В.Н.,  
Садовой А.В.,  
Свиридова Л.А.**

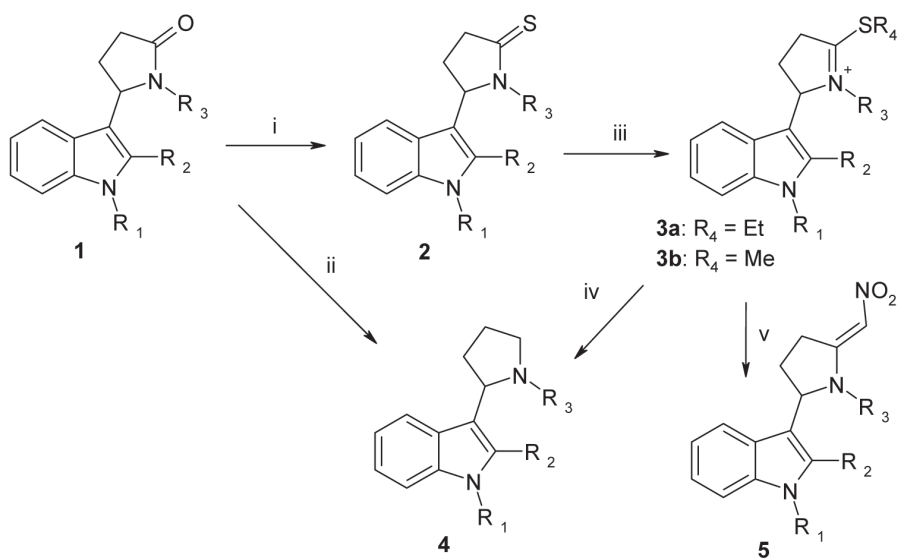
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва, Россия.  
E-mail: niki-vita@yandex.ru

Недавно нами был разработан удобный метод синтеза 5-(индолил-3)-пирролидин-2-онов амидоалкилированием индолов  $\alpha$ -гидроксилактамами [1]. В данной работе синтезирован ряд 5-(индолил-3)-пирролидин-2-онов (**1**), и показано, что для осуществления превращений амидной функции требуется ее предварительная активация. Модификация карбонильной группы с целью получения новых функциональных производных индолилпирролидинов является перспективным направлением развития химии данного класса соединений. Так, посредством взаимодействия соединений **1** с реактивом Лоуссона (LR) нами были получены соответствующие тиоаналоги: 5-(индол-3-ил)пирролидин-2-тионы (**2**).

Получение солей *S*-алкилтиоиминоэфиров **3a** путем взаимодействия тиоамидов **2** с борфторидом триэтилоксония  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  позволило значительно повысить реакционную способность исходных лактамов **1** и тиолак-

тамов **2**. Было проведено восстановление эфиров тиоиминиевых солей **3a** при помощи  $\text{NaBH}_4$  до соответствующих аминов — 2-(индолил-3)-пирролидинов (**4**), представляющих собой индольные аналоги никотина, перспективные соединения с точки зрения их возможной биологической активности. Прямое восстановление амидной группы лактамов **1**, активированных различными кислотами Льюиса, оказалось непрепаративным.

Алкилирование тиоамидов **2** можно проводить и с помощью алкилгалогенидов. Наиболее удобным и эффективным методом является получение солей *S*-метилтиоимино **3b** действием метилиодида на соответствующие индолилпирролидинтионы **2**. Соли **3b** легко реагируют с *C*-нуклеофилами, например, с нитрометаном в присутствии основания, с образованием соответствующих нитровинилпроизводных — 3-(5-(нитрометилено)пирролидин-2-ил)индолов (**5**).



### Литература:

[1] А. В. Садовой, А. Э. Ковров, Г. А. Голубева, Л. А. Свиридова, ХГС, 2010, с. 1505.



## Перегруппировка 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов в 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-*a*]индолы

**Никонов И.Л.**<sup>1</sup>  
**Копчук Д.С.**<sup>1,2</sup>  
**Ковалев И.С.**<sup>1</sup>  
**Хасанов А.Ф.**<sup>1</sup>  
**Зырянов Г.В.**<sup>1,2</sup>  
**Слепухин П.А.**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский Федеральный университет, ул. Мира, д. 19,  
 Екатеринбург, 620002, Россия.  
 e-mail: dkopchuk@mail.ru.

<sup>2</sup> Институт органического синтеза УрО РАН,  
 ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20, 620990, Россия

Ариновые интермедиаты в настоящее время активно применяются для получения различных гетероароматических систем, биологически активных соединений, сенсоров на нитроароматические соединения и для других целей. Однако, к настоящему времени крайне малоизученным остается взаимодействие аринов в качестве диенофилов с азотистыми гетероциклами, являющимися активными диенами. В частности, имеются лишь немногочисленные примеры взаимодействия некоторых производных 1,2-дегидробензола с 1,2,4-триазидами, в результате чего были получены замещенные изохинолины. В рамках данной работы был заполнен данный пробел синтетической органической химии.

В качестве исходных субстратов для взаимодействия с ариновыми интермедиатами в данной работе были выбраны различные фенилзамещенные 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазины **1**, полученные по описанным ранее методам. Для генерирования аринов было использовано диазотирование антралиновой кислоты.

В результате проведения данного взаимодействия нами были получены продукты, которые по своим характеристикам (данные ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии, масс-спектрометрии) не соответствовали ожидаемым пиридилизохинолинам **2**. Решить задачу установления структуры полученных соединений в итоге позволил рентгено-структурный анализ кристалла одного из полученных соединений (рис. 1). В результате им была при-

писана структура 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-*a*]индолов **3**. Выходы данных продуктов достигают 60%.

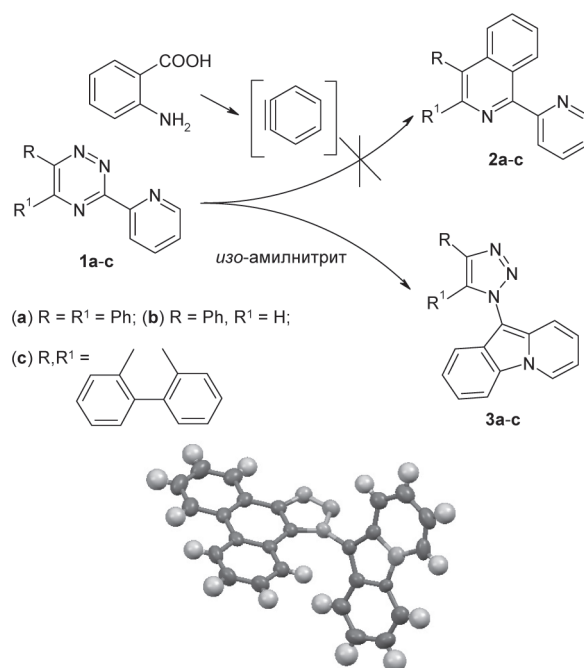


Рис. 1. Кристаллическая структура продукта **3c**

Таким образом в данной работе представлен новый метод получения 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-*a*]индолы. Данные соединения представляют интерес в результате своей биологической активности, также следует отметить, что в литературе к настоящему времени представлен весьма ограниченный ряд методов получения подобных структур.

## Синтез и строение потенциально биологически активных эфиров и амидов 2-пирролидон-3,5,5-трикарбоновых кислот

**Остроглядов Е.С.,  
Берестовицкая В.М.,  
Васильева О.С.,  
Семенов В.В.**

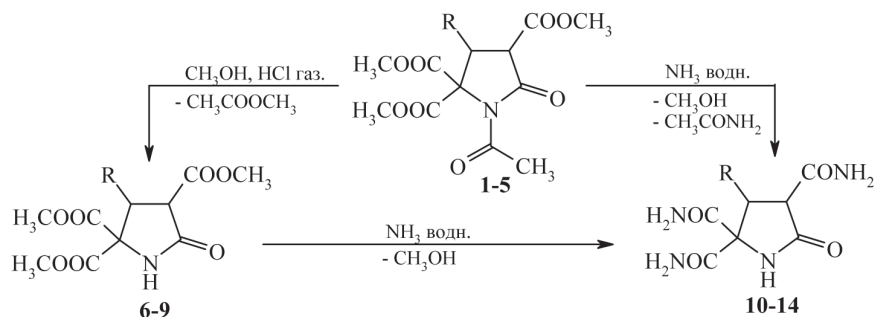
Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена,  
191186, Санкт-Петербург.

e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Пирролидонкарбоксилаты являются удобными прекурсорами в синтезе производных  $\gamma$ -аминомасляной, глутаминовой кислот и  $\alpha$ -пирролидона, в том числе и представителей, содержащих амидные группы – распространённые фрагменты синтетических и природных биологически активных соединений.

В этой связи особый интерес представляют легко получаемые N-ацетил-3,5,5-триметоксикарбонил-4-арил(гетарил)-2-пирролидоны, открывающие путь к синтезу оригинальных производных 2-пирролидона – эфиров и амидов пирролидонтрикарбоновых кислот. Так, при пропускании хлористого водорода через растворы N-ацетил-3,5,5-триметокси-

карбонил-2-пирролидонов (**1-4**) в метаноле происходит отщепление ацетильной группы; сложноэфирные функции при этом сохраняются. Выделенные с высокими выходами 3,5,5-триметоксикарбонил-4-арил(гетарил)-2-пирролидоны (**6-9**) представляют не только самостоятельный интерес как потенциально биологически активные вещества, но и как исходные реагенты в синтезе новых перспективных в прикладном аспекте соединений. Например, триэфиры (**6-9**) в мягких условиях в среде 25%-ного водного аммиака, при энергичном перемешивании и температуре 18–20°C образуют соответствующие амиды пирролидонтрикарбоновых кислот (**10-13**).



R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**1,6,10**), nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (**2,7,11**), n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**3,8,12**), 3-пиридил (**4,9,13**), 2-фурил (**5,14**)

Установлено, что аммонолиз N-ацетил-3,5,5-триметоксикарбонил-2-пирролидонов (**1-5**) в аналогичных условиях (в среде 25%-ного водного аммиака) также сопровождается дезацилированием ацетильной функции и приводит к амидам (**10-14**), физико-химические характеристики которых совпадают с таковыми для веществ, полученных из эфиров (**6-9**). Этот способ получения амидов пирролидонкарбоновых кислот не только более рационален, но и открывает путь синтеза триамидов, содержащих ацидофобные заместители в лактамном цикле. Например, амид фурилпирролидонтрикарбоновой кислоты (**14**) получен только при взаимодействии эфира (**5**) с аммиаком в водной среде. Соединения (**6-14**) получают с выходами до 75%; это устойчивые кристаллические вещества с чёткими температурами плавления. Их строение подтверждено методами ЯМР<sup>1</sup>H и ИК спектроскопии.

Таким образом, нами разработаны препаративно доступные методы синтеза потенциально биологически активных эфиров и амидов 2-пирролидон-3,5,5-трикарбоновых кислот.

## Влияние соляной кислоты на циклизацию 2-аллилтио-6-метил-4(3H)пиримидинона

Поплаухина А.С.  
Фролова Т.В.,  
Ким Д.Г.

Национальный исследовательский Южно-Уральский  
государственный университет,  
пр. Ленина, д. 76, Челябинск, 454080, Россия; e-mail: steno4ka2008@mail.ru

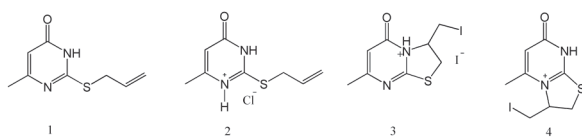
Производные 2-тиоурацилов, в том числе их конденсированные аналоги, являются объектами постоянного исследования благодаря широкому спектру проявляемой ими биологической активности. Особый интерес представляют тиазолопиримидины, среди которых найдены эффективные противоопухолевые, иммуномодулирующие, противовоспалительные, психотропные и успокаивающие средства [1].

Одним из способов получения тиазолопиримидинов является гетероциклизация 2-аллилтиопиримидинов. Циклизация с образованием тиазольного цикла 2-аллилтио-6-метил-4(3H)-пиримидинона (1) под действием минеральных кислот протекает с участием атома азота N<sup>3</sup>, а под действием галогенов – атома азота N<sup>1</sup> [2].

Возможно, что различное направление реакции связано с протонированием атома азота N<sup>1</sup>, при проведении реакции под действием кислот. При галогенциклизации атом азота N<sup>1</sup> остается открытым и поэтому реакция протекает с образованием ангулярных систем.

Для выяснения роли кислоты в реакциях гетероциклизации, нами осуществлено иодирование гидрохлорида 2-аллилтио-6-метил-4(3H)-пиримидинона (2), полученного

действием соляной кислоты на аллилсульфид 1. Соляная кислота в отличие от более сильной серной кислоты не приводит к гетероциклизации соединения 1.



Согласно данным ЯМР <sup>1</sup>H в результате реакции иода с гидрохлоридом 2 происходит образование иодида 3-иодметил-7-метил-5-оксо-2,3-дигидроthiazоло[3,2-*a*]пиримидиния (3) и иодида 7-оксо-3-иодметил-2,3-дигидроthiazоло[3,2-*a*]пиримидиния (4) в соотношении 1:1. Иодид 3 кристаллизуется в виде черных кристаллов, которые удалось отделить и подтвердить структуру методом РСА.

Следует отметить, что в спектре ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси, аллилсульфида 1 и иода в дейтерохлороформе, снятого через 24 часа после добавления иода, присутствуют сигналы протонов только одного тиазолопиримидинона 4.

Таким образом, нами установлено, что кислота способна оказывать влияние на направление реакции гетероциклизации.

### Литература

- [1] Abdel-Razik, H.H. / Chem. Pap. – 2006. – 60 – №4. – P. 268-273.  
[2] Н.Ю. Сливка, Ю. И. Геваза, В. И. Станинец // Химия гетероцикл. соедин. – 2004. – №5. – С. 776–783.

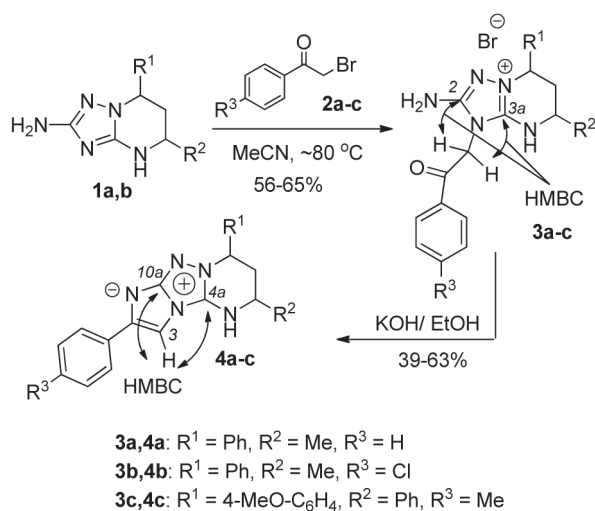
## 5,6,7,8-Тетрагидроимидазо[2',1':3,4][1,2,4] триазоло[1,5-*a*]пиримидины: синтез и особенности строения

Пятаков Д.А.,  
Астахов А.В.,  
Антонян А.В.,  
Чернышев В.М.

Южно-Российский государственный технический университет  
346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132.

E-mail: chem13@yandex.ru

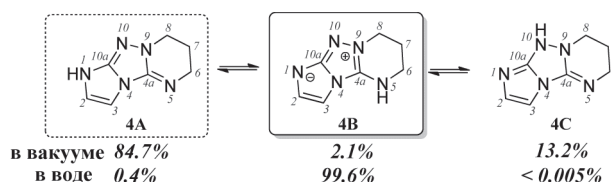
В продолжение работ по развитию методов синтеза поликонденсированных производных 1,2,4-триазола [1] нами изучена возможность получения имидазотриазолопиримидинов на основе реакции 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов **1** с замещенными  $\alpha$ -бромацетофенонами **2**. Установлено, что при кипячении соединений **1a,b** и **2a-c** в ацетонитриле селективно образуются продукты кватернизации **3a-c**, которые при нагревании в спиртовом растворе щелочи превращаются в тетрагидроимидазо[2',1':3,4][1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидины **4a-c**.



Поскольку при кватернизации возможно образование региоизомеров, строение соединений **3** и **4** доказано с помощью гетероядерных корреляционных спектров ЯМР <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C

НМВС, в которых наблюдаются кросс-пики между сигналами протонов ArCH<sub>2</sub>CO и атомов углерода триазольного цикла C-2, C-3a в соединениях **3**, а также H-3 и C-10a, C-4a в соединениях **4**.

Отдельного обсуждения заслуживает вопрос о прототропии соединений **4**, для которых *a priori* можно предположить возможность существования трех таутомерных форм – **A**, **B** и **C**. Выполненные нами расчеты свободных энергий модельных молекул **4A-C** [DFT B3LYP/6-311++G(2d,2p), учет полярности растворителя в приближении IEF PCM] показывают, что в вакууме и неполярных растворителях преобладающим должен быть таутомер **A**, тогда как в воде и других полярных средах – мезомерный таутомер **B**.



Последнее подтверждено экспериментально. Так, в спектре <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N НМВС соединения **4b** наблюдается кросс-пик между сигналами N-5 (71.4 м.д.) и H-5 (8.34 м.д.) из-за неполного подавления корреляций <sup>1</sup>J<sub>NH</sub>.

Следует отметить, что соединения **4** являются первыми представителями мезомерных бетаинов [2, 3] с частично гидрированным [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидиновым фрагментом.

### Литература

- [1] А.Н. Соколов, М.С. Мищенко, Е.С. Гладков, В.М. Чернышев. // ХГС. 2011. № 2. С. 308-310.
- [2] D. Moderhack. // Heterocycles. 2008. V. 75, № 1. P. 1-33.
- [3] С.А. Ramsden. // Tetrahedron. 2013. V. 69. № 20, P. 4116-4159.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки 3.2107.2011.

## Синтез и исследование подандов с фрагментом ацетоацетанилида

Радионова Е.С.  
Титова Ю.А.  
Федорова О.В.  
Русинов Г.Л.  
Чарушин В.Н.

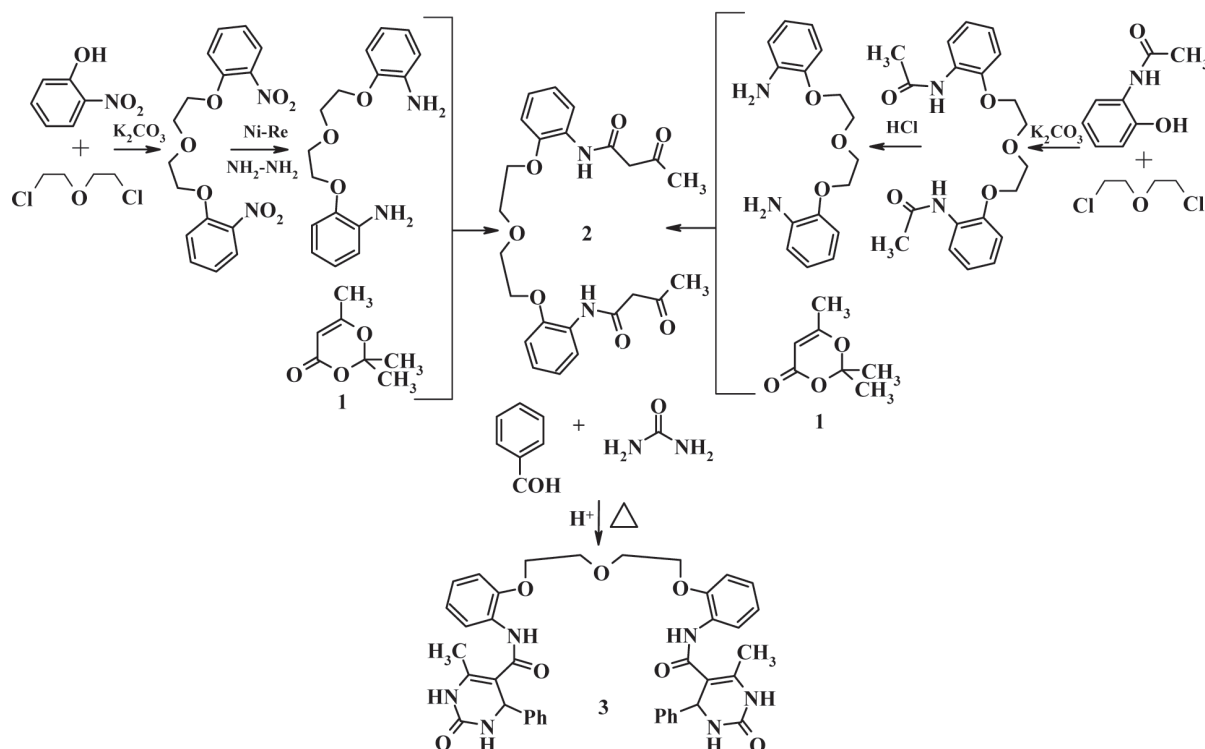
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского  
Уральского отделения РАН,  
Екатеринбург.

sintonin@mail.ru

4-Арил-замещенные производные дигидропиримидинов привлекают большое внимание вследствие их высокой активности в качестве кардиотропных, антигипертензивных и противоопухолевых агентов. Целью данной работы являлась разработка методов синтеза дигидропиримидин-содержащий подандов – потенциальных биологически активных соединений.

Впервые осуществлен синтез ацетоацетанилид-содержащих подандов, представляющих особый интерес для синтеза гетероцикл-содержащих подандов. В качестве донора ацетоацетильного фрагмента был использован 2,2,6-триметил-1,3-диоксин-4-он **1**. При 90 °С в отсутствие катализатора, в толуоле за 10 ч продукт **2** был получен с выходом 78%. При этом реакция проходит очень селективно, так как в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H отсутствуют сигналы побочных продуктов.

Впервые осуществлен мультикомпонентный синтез Биджинелли с использованием в качестве СН-активного соединения ацетоацетанилид-содержащего поданда **2**, получен дигидропиримидин-содержащий поданд **3**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (Программа поддержки ведущих научных школ, грант НШ-5505.2012.3), РФФИ (грант №12-03-90039 Бел\_а), а также УрО РАН (проекты № 12-П-234-2003, 12-П-3-1030).

## Синтез эффективных модификаторов для получения биоцидных и сорбционно-активных инновационных текстильных материалов

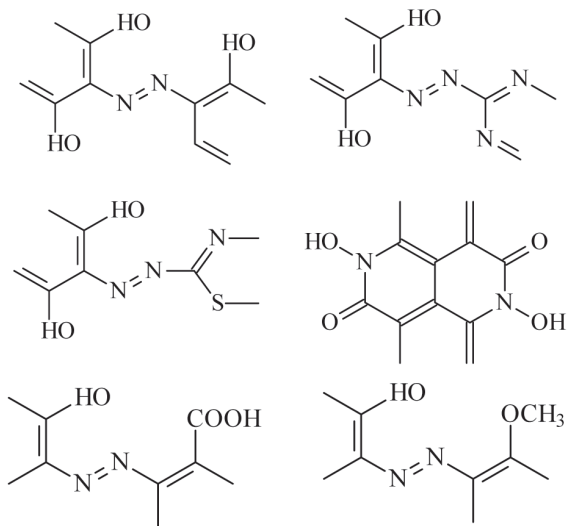
**Родионов В.И.,  
Ручкина А.Г.,  
Кобраков К.И.,  
Ковальчукова О.В.,  
Кузнецов Д.Н.**

Московский государственный университет дизайна и технологии,  
кафедра органической химии,  
ул. Садовническая д. 33, Москва, 115035, Россия.

e-mail: occd@mail.ru

В докладе приведены результаты работы по синтезу и изучению свойств специальных азокрасителей, содержащих в структуре молекулы фрагменты, обеспечивающие повышенные комплексообразующие (хелатирующие) свойства.

На основе метилфлороглюцина, гетероциклических полупродуктов и полифункциональных анилинов разработаны методики синтеза и получены образцы неописанных ранее кислотных, дисперсных и прямых красителей, содержащих в своей структуре такие фрагменты как:



С использованием квантово-химических расчетов, рентгеноструктурного анализа, ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C – спектроскопии, ЭСП приведено систематическое изучение структуры и пространственного строения синтезированных соединений, исследованы кислотно-основные равновесия в интервале значений pH = 6-12. Проведено спектрофотометрическое изучение реакции комплексообразования синтезированных азокрасителей с солями ряда металлов (Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>), а также наноразмерными частицами серебра. По результатам спектрофотометрического титрования построены кривые насыщения и определены состав комплексов. В отдельных случаях комплексы выделены в кристаллическом состоянии и изучены их характеристики.

Синтезированными красителями проведено крашение образцов хлопчатобумажной, шелковой, шерстяной и капроновой ткани.

Найдено, что на тканях, окрашенных красителями, содержащими эффективные хелатирующие группы после обработки рабочими растворами, содержащими наноразмерные частицы серебра, количество «закрепленного» серебра больше на 20-25%, чем на образцах окрашенных красителями, не содержащими аналогичной группы.

Показано также, что волокна, модифицированные полученными азосоединениями обладают хорошими и удовлетворительными сорбционными свойствами относительно ионов и наноразмерных частиц металлов.

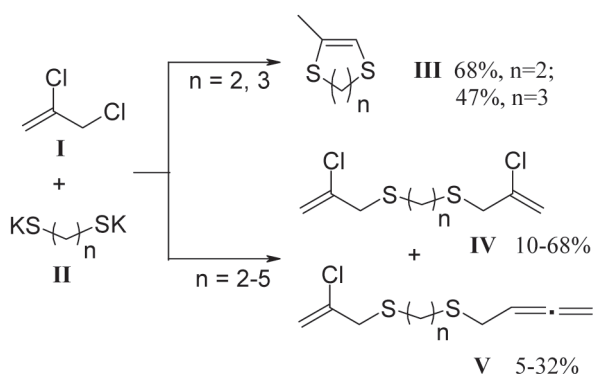


## Домино-реакции алкандитиолятов с 2,3-дихлор-1-пропеном в среде гидразингидрат – КОН

Вахрина В.С.,  
Леванова Е.П.,  
Грабельных В.А.,  
Руссавская Н.В.,  
Корчевин Н.А.,  
Розенцвейг И.Б.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,  
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1;  
e-mail: i\_roz@irioc.irk.ru

Ненасыщенные сероорганические соединения широко используются в органическом синтезе. Их структурные особенности (наличие атомов серы и кратных связей) предопределяют широкие возможности создания новых пестицидов, лекарственных препаратов, реагентов-комплексобразователей и других практически полезных веществ. Для создания методов получения сероорганических соединений на основе отходов хлорорганических производств нами впервые исследованы реакции 2,3-дихлор-1-пропена (**I**) с алкандитиолятами калия (**II**), полученными предварительно из  $\alpha,\omega$ -дигалогенпроизводных через промежуточные тиоколы, которые подвергали восстановительному расщеплению под действием гидразин-гидрата и КОН в соответствии с разработанным ранее методом.



Полученные алкандитиоляты (**II**) без выделения из водно-гидразинового раствора вовлекались во взаимодействие с 2,3-дихлор-1-пропеном (**I**).

В ходе реакции образуются гетероциклические и линейные продукты домино-превращений, выходы которых определяются величиной  $n$ , температурой и соотношением реагентов.

В реакциях 1,2-этандитиолята ( $n=2$ ) и 1,3-пропандитиолята ( $n=3$ ) с дихлорпропеном (**I**) при 30-35°C и мольном соотношении реагентов 1 : 1 в качестве основных продуктов выделены циклические ненасыщенные соединения (**III**): 5-метил-2,3-дигидро-1,4-дйтиин и 6-метил-2,3-дигидро-4H-1,5-дйтиепин. В качестве побочных продуктов образуются ненасыщенные сульфиды линейного строения типа (**IV**) и (**V**).

При 0°C и при мольном соотношении (**I**) : (**II**) = 2 : 1 циклы (**III**) образуются в незначительном количестве (3-5%), а основными продуктами являются ненасыщенные сульфиды (**IV**) и алленовые производные (**V**).

Соответствующие циклические продукты не были получены при использовании 1,4-бутандитиолята ( $n=4$ ) и 1,5-пентандитиолята ( $n=5$ ). В продуктах реакции этих дитиолятов с 2,3-дихлор-1-пропеном (**I**) при температуре 60°C (6,5 ч) были идентифицированы соответствующие хлорпропенилсульфиды (**IV**) и продукты их дальнейших превращений.

Таким образом, использование 2,3-дихлор-1-пропена (**I**) в домино-реакции с алкандитиолятами (**II**) позволяет осуществить синтез ненасыщенных сероорганических соединений циклического и линейного строения, содержащих хлорпропенильные и алленовые группировки, способные к дальнейшим химическим превращениям.



## Изучение взаимодействия N-замещенных 5-арил-3-арилимино-3H-фуран-2-онов с гетероциклическими аминами и гидразидами бензойных кислот

Кожухарь В.Ю.<sup>1</sup>,  
Пулина Н.А.<sup>1</sup>,  
Шипиловских С.А.<sup>2</sup>  
Рубцов А.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Пермская государственная фармацевтическая академия Минздрава России, г. Пермь, ул. Полевая, 2.  
<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
E-mail: rubtsov@psu.ru

Актуальной задачей современной химической науки является синтез новых веществ, обладающих различной биологической активностью. 5-Арил-3-ариламино-3H-фуран-2-оны представляют определенный интерес для данных исследований, так как способны вступать в реакции циклизации и последующей дециклизацией аминами различного строения [1]. Кроме того, возможность введения различных заместителей в арильные радикалы фуранового цикла имеет практическое значение в плане дальнейших биологических испытаний.

Целью данного исследования является изучение взаимодействия N-замещенных 5-арил-3-ариламино-3H-фуран-2-онов (1) с гетероциклическими аминами и гидразидами бензойных кислот.

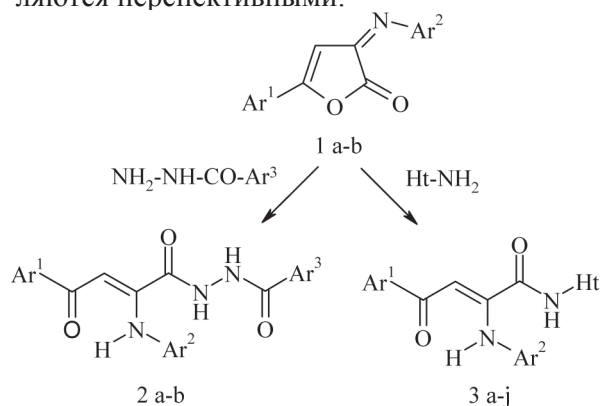
Реакцию проводили при эквимолярном количестве реагентов в среде безводного толуола при кипячении в течение 1-6 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила.

Производные 2, 3 получены с высоким выходом. Их структура хорошо согласуется с литературными данными.

Полученные соединения прошли предварительные испытания на противомикробное и гипогликемическое действие, что позволи-

ло обнаружить вещества с выраженной активностью.

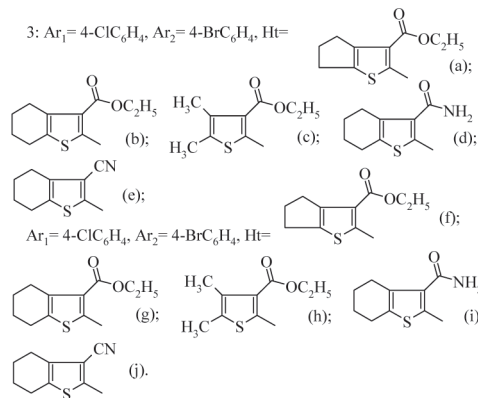
Таким образом, расширение биологических исследований, а также модификация заместителей данных производных представляются перспективными.



1: Ar<sub>1</sub> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>2</sub> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>3</sub> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b).

2: Ar<sub>1</sub> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>2</sub> = Ar<sub>3</sub> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), Ar<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (b).

3: Ar<sub>1</sub> = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sub>2</sub> = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ht =



### Литература:

[1] Рубцов, А.Е., Залесов В.В., Жур. орг. хим., 43 (5), (2007).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00882).

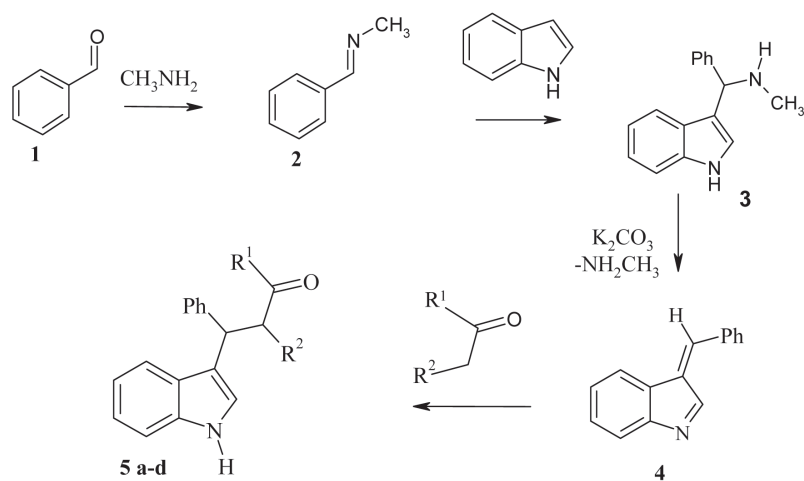
## Алкилирование карбонильных и 1,3- дикарбонильных соединений $\alpha$ -фенил-*нор*-грамином

Сентякова Ю.И.  
Аксенова И. В.,  
Самсонова О.Е.

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

1- и 1,3-Дикарбонильные соединения, содержащие индолилфенил-метильный радикал, могут быть использованы при синтезе различных гетероциклических систем.

В данном докладе сообщается о возможности алкилирования модельных карбонильных и 1,3-дикарбонильных соединений  $\alpha$ -фенил-*нор*-грамином, который будет удобным реагентом для введения 1*H*-индол-3-ил(фенил)метильного остатка в положение 2 кетонов и 1,3-дикетонов:



5 a:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$ ; b:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CO}(\text{CH}_2)_3$ ; c:  $\text{R}^1 = \text{OMe}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CN}$ ; d:  $\text{R}^1 = \text{OEt}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CN}$

## Фотохимия ацетиленовых и 1,2,3-триазольных производных циклопентадиенилтрикарбонил-марганца

**Серёгина И.С.,  
Келбышева Е.С.,  
Езерницкая М.Г.,  
Стрелкова Т.В.,  
Лойм Н.М.**

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук,  
Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28.

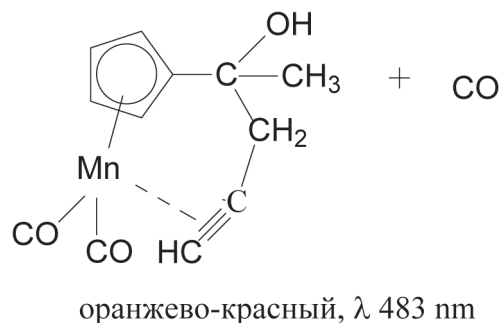
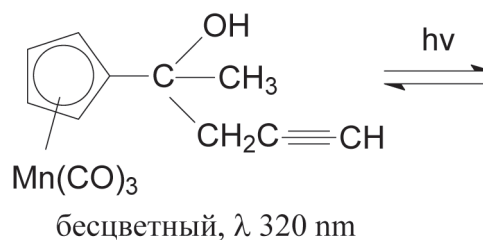
E-mail: loim@ineos.ac.ru

Недавно было показано, что производные циклопентадиенилтрикарбонил марганца (цимантрена), содержащие в боковой цепи *n*- и/или  $\pi$ -донорные группировки, обладают фотохромизмом и могут образовывать фотохромные системы за счет внутри- или межмолекулярных реакций лигандного обмена у атома марганца [1-3]. Данная работа посвящена разработке методов синтеза производных цимантрена, содержащих ацетиленовую  $\pi$ -донорную группировку и *n*-донорный триазольный фрагмент, которые ранее не были использованы для создания фотохромных систем.

Наряду с ацетиленовой и триазольной группировками синтезированные соединения содержат также карбаматную, пиридиновую и аллильную группировки, что позволяет оценить влияние строения соединений на относительную реакционную способность *n*- и  $\pi$ -донорных фрагментов в процессах фотолиза. Изучение фотохимических свойств проведено с помощью ИК и ЯМР спектроскопий и спектров ЭП.

Показано, что в закрытой системе, препятствующей удалению CO из реакционной среды, имеет место фотохромное превращение между трикарбонильным комплексом и дикарбонильным хелатом.

Эти данные свидетельствуют о возможности использования полученных нами соединений для создания фотохромных систем.



На схеме в качестве примера показана фотохромная система на примере 1-пропаргил-1-цимантренилэтанола.

### Литература:

- [1] T. T. To, E. J. Heilweil, C. B. Duke III, K. R. Ruddick, C. E. Webster, T. J. Burkey, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 2666.
- [2] L. N. Telegina, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **24**, 3636.
- [3] E. S. Kelbysheva, et al., *Organometallics*, 2011, **30**, 4342.

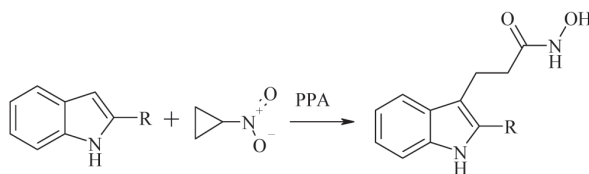
## Новый подход к гидроксамовым кислотам индольного ряда

Супрунчук В. Е.,  
Смирнов А. Н.,  
Аксенов Н. А.,  
Аксенов А. В.

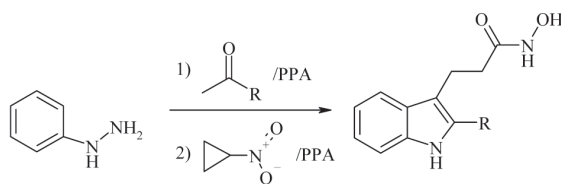
Северо-Кавказский федеральный университет  
355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1а.  
E-mail: k-biochem-org@stavsru

Метастатические раковые клетки приобрели устойчивость к апоптозу благодаря процессу, называемому аноиксис. Один из способов воздействия на такие опухоли влечет за собой дополнение цитотоксического направления в терапии цитостатическим.

Как показали наши предыдущие исследования, перспективным классом для поиска таких препаратов являются гидроксамовые кислоты, а особенно, содержащие индольный фрагмент. Нами были синтезированы индолилпропиогидроксамовые кислоты исходя из инолов в реакции с нитроциклопропаном в полифосфорной кислоте (ПФК).



Одним из классических методов синтеза индолов является реакция Фишера, мы продемонстрировали синтез этих гидроксамовых кислот исходя из арилгидразинов и ацетофенонов с последующим введением в реакцию  $\beta$ -нитростиролов.



## О фторировании 2,7-нафталиндиола и 7-метокси-2-нафтола реагентом selectfluor™

Трофимова Д. В.<sup>1</sup>,  
Заикин П. А.<sup>2</sup>,  
Бородкин Г. И.<sup>1,2</sup>,  
Шубин В. Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630900, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2,

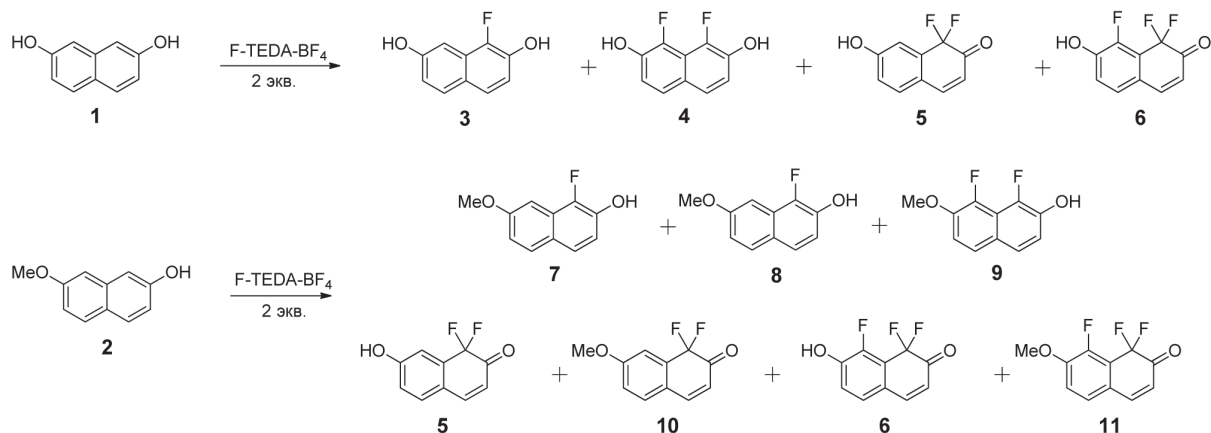
<sup>2</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9  
E-mail: zaikin@nioch.nsc.ru

Фторированные ароматические соединения находят широкое применение в качестве лекарственных препаратов, пестицидов, различных функциональных материалов, поэтому разработка селективных методов фторирования является актуальной задачей [1-3].

Нами изучено фторирование 2,7-нафталиндиола **1** и 7-метокси-2-нафтола **2** реагентом F-TEDA-BF<sub>4</sub>.

Показано, что фторирование 2,7-нафталиндиола может быть осуществлено в отсутствие растворителя.

Обнаружено, что фторирование 7-метокси-2-нафтола **2** в ацетонитриле и водном растворе сопровождается частичным деметилированием, а замена ацетонитрила на фосфатный буферный раствор приводит к увеличению селективности фторирования.



Строение полученных соединений доказано методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

В докладе обсуждаются влияние условий проведения реакции на селективность фторирования 2,7-дизамещенных производных нафталина.

### Литература

- [1] Hiyama T. Organofluorine Compounds. Berlin: Springer, 2000.
- [2] Kirsch P. Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [3] Uneyama K. Organofluorine Chemistry. Oxford: Blackwell Publ., 2006.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00205-а) и ОХНМ РАН (проект 5.1.4).

## Реакция адамантандиола-1,3 с арилалкинами, катализируемая трифлатом галлия (III)

Коншин В.В.,  
Турмасова А.А.

Кубанский государственный университет», ул. Ставропольская, 149,  
Краснодар, 350040, Россия; e-mail: anka\_t23@mail.ru

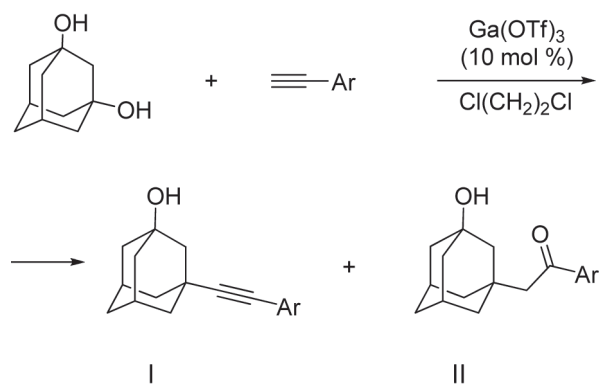
Интерес к химии адамантана в последнее время обусловлен не только поиском новых биологически активных соединений [1], но и возможностью создания органических функциональных материалов на основе соединений с адамантановым каркасом. Например, адамантановый линкер очень удобен при создании молекулярных триподов [2], которые могут использоваться в качестве сенсоров. Таким образом, одной из важных задач в этом направлении является поиск реакций, приводящих к получению полифункциональных производных с различными заместителями в узловых положениях адамантана.

Ранее нами был предложен способ синтеза алкиниладамантанов по реакции 1-адамантанола с 1-алкинами, катализируемой трифлатом галлия (III) [3]. Дальнейшее исследование этой реакции на примере ада-

мантандиола-1,3 показало, что реакция идет селективно по одной гидроксильной группе и даже при использовании двукратного избытка 1-алкина и катализатора замещение второй гидроксильной группы на ацетиленовый фрагмент не происходит.

Ar	Выход I, %	Выход II, %
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	79	~ 3
4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	~ 1	53
4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	52	0
3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64	0
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	47	0
2,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	55	0

Реакция протекает при кипячении реактантов с 1,2-дихлорэтане в течение 5 часов. При этом определяющее влияние на состав продуктов реакции оказывает наличие заместителей в арильном фрагменте 1-алкина. Исключительно 3-алкинил-1-гидроксиадамантаны I образуются при проведении реакции с арилалкинами, содержащими электроноакцепторные заместители в фенильном кольце. В то же время донорные заместители препятствуют образованию продуктов алкинирования, в этом случае основным продуктом реакции являются 1-арил-2-(3-гидрокси-1-адамантил)этаноны II.



### Литература:

- [1] Wanka L., Iqbal K., Schreiner P. – *Chem. Rev.*, 2013. 113(5), P. 3516–3604.
- [2] Шокова Э.А., Ковалев В.В. *ЖОрХ*. 2012. Т.48, вып. 8. С. 1013-1044.
- [3] Заявка на патент №2012128422/04(044540), положительное решение о выдаче от 15.05.2013.

## Получение галогензамещенных пиридил-моноазатрифениленов

Копчук Д.С.,<sup>1,2</sup>  
Хасанов А.Ф.,<sup>1</sup>  
Ковалев И.С.,<sup>1</sup>  
Зырянов Г.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский Федеральный университет, ул. Мира, д. 19,  
Екатеринбург, 620002, Россия e-mail: dкорчук@mail.ru.

<sup>2</sup> Институт органического синтеза УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20, 620990, Россия

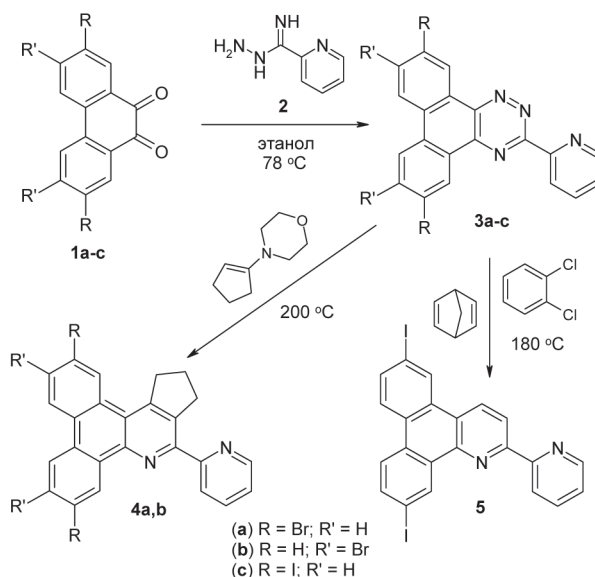
Производные азатрифениленов представляют значительный интерес в результате их фотофизических и координационных свойств. Введение дополнительных заместителей (в частности, (гетеро)ароматических групп и атомов галогенов) в состав азатрифениленов открывает возможности их дальнейшей функционализации с использованием ковалентных и нековалентных превращений с целью получения молекул или материалов с заданными полезными свойствами.

Наиболее часто применяемыми методами получения производных азатрифенилена являются синтез Скраупа, а также различные варианты реакций циклоприсоединения, зачастую требующие применения жестких условий и малодоступных реагентов.

В данной работе предлагается удобный метод получения функционализированных пиридилсодержащих моноазатрифениленов, основанный на получении их 1,2,4-триазиновых аналогов с дальнейшей реакцией аза-Дильса-Альдера.

Для достижения поставленной цели в качестве исходных соединений были использованы дибром- и диодфенантренхинон **1**. Их конденсация с амидразоном **2** позволила получить триазатрифенилены **3** с выходами до 65%. Дальнейшая реакция аза-Дильса-Альдера с применением 1-морфолиноциклогексена в качестве диенофила при 200 °С в отсутствие растворителя позволила получить циклопентенсодержащие диброммоноаза-трифенилены **4** с выходами до 85%. Попытка использования в подобной реакции

дийодтриазатрифенилена **3с** привела к сложной смеси продуктов, что, вероятно, связано с частичным замещением атомов йода на остаток амина. Дийодсодержащий азатрифенилен **5** был получен лишь в результате длительного взаимодействия соединения **3с** с 2,5-норборнадиеном в высококипящем 1,2-дихлорбензоле (применение более низкипящих растворителей не позволило решить данную задачу). Выход продукта не превышает 40%. Таким образом, использование дийодфенантренхинона **1с** выглядит менее предпочтительным по сравнению с бромсодержащими аналогами, поскольку азатрифенилены, имеющие циклопентеновый фрагмент, в ряде случаев более интересны с практической точки зрения, в частности, ввиду их лучшей растворимости.





## Реакция ацилирования конденсированных пирролодiazепинов по методу Фриделя-Крафтса

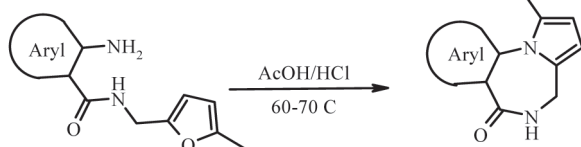
**Храпов А.А.,  
Редькин В.М.,  
Строганова Т.А.**

Кубанский государственный технологический университет,  
350072 Краснодар, ул. Московская, 2.  
E-mail: anton-khrapov@mail.ru

Бензопирролодiazепины составляют семейство натуральных и синтетических соединений с трициклической системой, которые в последние годы привлекают большое внимание исследователей. Синтетические бензопирролодiazепины действуют как ингибиторы транскрипции ДНК и агенты ЦНС, они оказывают антидепрессантное и противосудорожное действие.

В последние годы в НИИХГС КубГТУ был разработан способ получения пирролодiazепинов на основе катализируемой кислотами рециклизации N-фурфурилзамещенных вицинальных аминокридов (схема 1) [1].

Схема 1

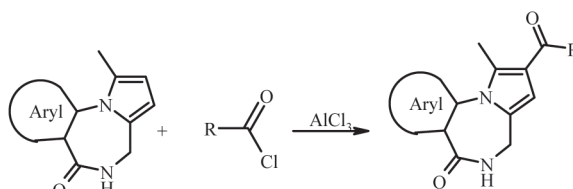


Полученная таким образом гетероциклическая система интересна с точки зрения изучения химических свойств. Одним из направлений является исследование реакций модификации пирролодiazепинового каркаса с участием пиррольного фрагмента молекулы. Ранее [2] нами была рассмотрена реакция

аминоалкилирования конденсированных пирролодiazепинов в условиях реакции Манниха и установлено, что процесс протекает региоселективно с образованием единственного вещества – продукта моноалкилирования по положению 4 пиррольного кольца.

В данной работе мы представляем результаты по использованию реакции ацилирования бензопирролодiazепинов по Фриделю-Крафтсу с целью введения в пиррольное кольцо ацильного радикала (схема 2).

Схема 2



Выходы ацилированных diaзепинов составляют 53–60 %. Направление реакции по четвертому положению пиррольного кольца доказано методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии с использованием гомо- и гетероядерных корреляций, включая методы gHSQC и gHMBC.

### Литература:

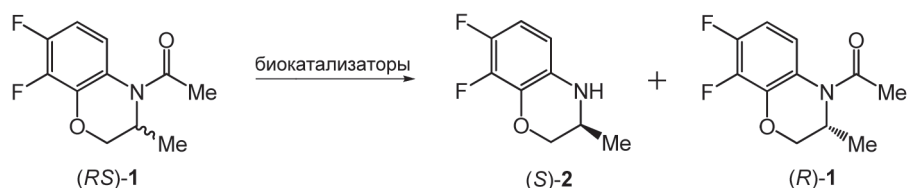
- [1] Т. А. Строганова, А. В. Бутин, В. К. Василін, Т. А. Неволіна, Г. Д. Крапивин, *Synlett*, 2007, 7, 1106.
- [2] Т. А. Строганова, В. М. Редькин, В. К. Василін, Г. Д. Крапивин, *J. Heterocycl. Chem.*, 2013, in press, DOI 10.1002/jhet.1581.

## Энантиоселективный микро-биологический синтез (*S*)-3,4-дигидро-7,8-дифтор-3-метил-2*H*-[1,4]бензоксазина

Чулаков Е.Н.<sup>1</sup>,  
Левит Г.Л.<sup>1</sup>,  
Краснов В.П.<sup>1</sup>,  
Луговская Н.П.<sup>2</sup>,  
Ремезовская Н.Б.<sup>2</sup>,  
Максимов А.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20.

<sup>2</sup> Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН  
E-mail: chulakov@ios.uran.ru



(*S*)-Энантиомер 3,4-дигидро-7,8-дифтор-3-метил-2*H*-[1,4]бензоксазина [(*S*)-2] является ключевым полупродуктом в синтезе высокоактивного противобактериального препарата левофлоксацин.

Нами разработан оригинальный метод синтеза амина (*S*)-2 высокой оптической чистоты (*ee* 99,6%) в результате кинетического разделения рацемата при ацилировании хлорангидридом (*S*)-напроксена [1]. Для разработки альтернативного метода мы исследовали процесс получения амина (*S*)-2 в результате энантиоселективной биотрансформации *N*-ацетил производного **1**.

Ранее сообщалось об эффективном энантиоселективном микробиологическом гидролизе *N*-ацетил-3,4-дигидро-7,8-дифтор-3-метил-2*H*-[1,4]бензоксазина в присутствии микроорганизмов рода *Bacillus* [2].

Наше исследование направлено на поиск бактериальных культур, способных к энантиоселективному гидролизу (*RS*)-1, среди бактерий рода *Rhodococcus*, *Arthrobacter* и *Pseudomonas*. Всего было исследовано 28 штаммов микроорганизмов. Наибольшую активность проявил штамм *Rhodococcus*

*erythropolis* (штамм RE-25), который использован для препаративного получения амина (*S*)-2.

В результате изучения кинетики реакции установлено, что в течение 4 суток происходит гидролиз (*S*)-энантиомера **1** с образованием (*S*)-2, а затем в реакционной смеси начинает появляться (*R*)-2.

Для препаративного получения амина (*S*)-2 биотрансформацию (*RS*)-1 проводили в течение 4 суток в среде калий-натриевого фосфатного буфера (10 мМ) с добавлением ДМСО, начальная концентрация (*RS*)-1 0,7 мг/мл. Образующуюся смесь амина (*S*)-2 и амида (*R*)-1 разделяли колоночной флеш-хроматографией, в результате (*S*)-энантиомер амина **2** получен с *ee* 99,9% (по данным хиральной ВЭЖХ) с выходом 18%, считая на исходный рацемический амид.

Таким образом, нами показана возможность получения (*S*)-энантиомера 3,4-дигидро-7,8-дифтор-3-метил-2*H*-[1,4]бензоксазина высокой оптической чистоты в результате энантиоселективной микробной биотрансформации в присутствии бактерий *Rhodococcus erythropolis* (штамм RE-25).

### Литература:

- [1] Патент РФ № 2434004 (2010). В.П. Краснов, Г.Л. Левит, Д.А. Груздев и др.  
[2] A. Miyadera, A. Imura, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, 10, 119-123.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-04-96038, 13-03-96035), Уральского отделения РАН (проект 12-П-3-1030) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-5505.2012.3).

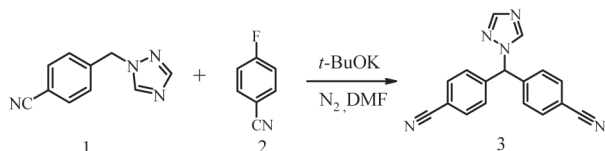
## Побочные реакции в синтезе летрозола

**Шетнев А.А.,  
Смирнов А.В.,  
Дорогов М.В.**

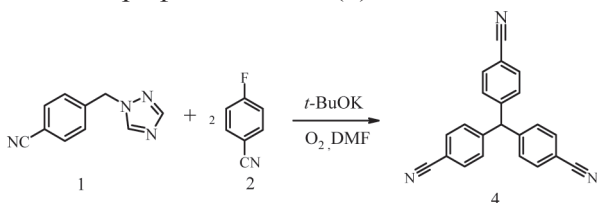
Ярославский Государственный Педагогический Университет им. К.Д. Ушинского,  
ул. Республиканская, 108, 150000, г. Ярославль, Россия.  
E-mail: shaa@ihr.ru.

В последние годы во всем мире большими темпами растет производство дженериковых препаратов. В этой связи, объектом нашего исследования был синтез востребованного на рынке препарата для лечения рака молочной железы – летрозола, запатентованным компанией Фемара в 1990 году.

Ключевой стадией синтеза летрозола является реакция арилирования триазилилметилбензонитрила (**1**) 4-фторбензонитрилом (**2**), проходящей в присутствии *трет*-бутилата калия в инертной атмосфере:



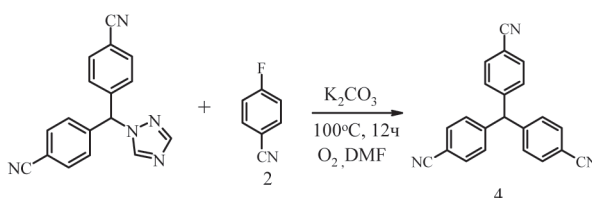
В ходе подбора оптимальных условий синтеза субстанции нами было установлено, что при проведении данной реакции в присутствии кислорода воздуха, в реакционной смеси протекают побочные процессы, основным продуктом которых является производное трифенилметана (**4**).



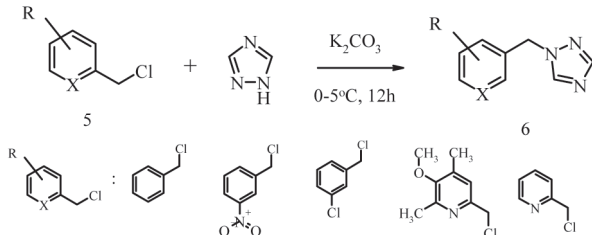
Были подобраны условия, позволяющие получать соединение **4** с выходом достигающим 45–49%.

Показано, что при использовании в качестве субстрата в реакции арилирования самого летрозола, так же наблюдается замещение

триазольного фрагмента. Причем реакция протекает и в присутствии более слабого основания –  $K_2CO_3$ .



С целью апробации данного метода для синтеза других производных трифенилметана нами реакцией алкилирования триазола бензилгалогенидами (**5**) был успешно синтезирован ряд соединений (**6**).



Выходы соответствующих триазилилметиларенов составляли в среднем 67–89%.

Установлено, что использование соединений **6** в реакции арилирования с участием 4-фторбензонитрила в присутствии кислорода воздуха приводит к образованию производных трифенилметана. Однако, из-за несимметричности образующихся продуктов, их выделение из реакционной массы затруднено и требует хроматографического разделения.

Синтезированные соединения охарактеризованы с привлечением данных ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ -спектроскопии и представляют интерес качестве прекурсоров мономеров для сверхразветвленных полимеров.

## Установление зависимости биологическая активность-структура в рядах производных 4-арил-4-оксо-2-(2-тиениламино) бут-2-еновых кислот

<sup>1,2</sup>Шипиловских С. А.,

<sup>1-3</sup>Махмудов Р. Р.,

<sup>1</sup>Шадрин В. М.,

Ваганов В. Ю.,

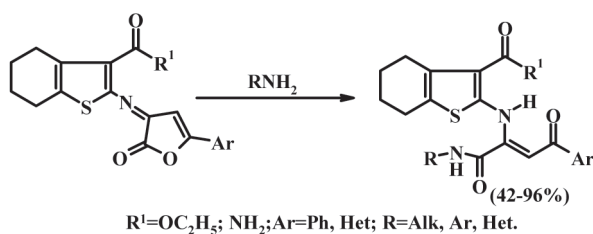
<sup>1,2</sup>Рубцов А. Е.

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет;

<sup>2</sup> Естественнонаучный институт ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»;

<sup>3</sup> Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения»; E-mail: Sash@psu.ru.

5-Арил-3-имино-3Н-фуран-2-оны представляют собой класс высоко реакционноспособных соединения, на основе которых можно получать как ациклические, так и гетероциклические соединения, обладающие биологической активностью[1-4]. Варьирование нуклеофилов взаимодействующих с иминофуранами позволяет легко получать продукты с различными заместителями, и создать комбинаторные библиотеки для изучения биологической активности[5]. Также известно, что вещества полученные на основе аминотиофенов Гевальда обладают различными видами биологической активностью, на основании чего можно считать, что тиофен является универсальной фармакофорной группой для создания на своей основе биологически активных соединений [6]. С этой целью нами были изучены химические превращения 5-арил-3-имино-3Н-фуран-2-онов с NH- нуклеофилами по схеме.



Структура и чистота полученных соединений подтверждена данными ИК, ЯМР спектроскопии и данными ТСХ.

Все полученные соединения были подвергнуты первичному биологическому скринингу на различные виды активности. Установлено, что все исследуемые вещества обладают выраженным анальгетическим действием. В данный момент ведется работа по установлению математической зависимости структуры соединений от их анальгетической активности.

### Литература:

- [1] С.А. Шипиловских, Р.Р. Махмудов, Д.Ю. Лупач, Е.В. Бабушкина, П.Т. Павлов, А. Е. Рубцов, ХФЖ, 47(5), 116-120 (2013).
- [2] А. Е. Рубцов, Н. В. Ковыляева, В. В. Залесов, ХФЖ, 39(1), 13-16 (2005).
- [3] А. Е. Рубцов, Р.Р. Махмудов, Н. В. Ковыляева, Н. И. Просяник, А.В. Бобров, В. В. Залесов, ХФЖ, 36(11), 31-35 (2002).
- [4] Н. А. Пулина, В. В. Залесов, О. А. Быстрицкая, А. Е. Рубцов, Н. В. Кутковая, ХФЖ, 43(8), 17-20 (2009).
- [5] В. В. Залесов, А. Е. Рубцов, ХГС, (2), 163-186 (2004).
- [6] Z. Puterová, A. Krutošiková, D. Véghc, ARKIVOC, (1), 209-246 (2010).

Работа выполнена при поддержке (проект № 11-03-00882 и № 12-03-31739) и министерства образования Пермского края (проект МИГ).

## Новый фторсодержащий хиральный дериватизирующий реагент для анализа хиральных карбоновых кислот методом спектроскопии ЯМР

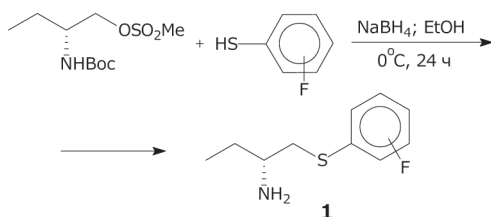
**Шишканов С.А.,  
Орлов Н.В.,  
Анаников В.П.**

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,  
119991 Москва, Ленинский просп., 47,  
e-mail: shyshkanov\_serгей@mail.ru

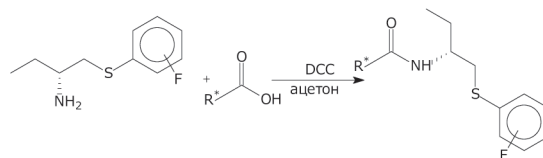
Хиральные соединения проявляют широкий спектр биологической активности, поэтому интенсивно развиваются методы их синтеза [1].

Ключевым параметром, влияющим на свойства синтезируемых хиральных соединений, является их энантиомерная чистота, которую можно определить методом спектроскопии ЯМР с помощью хиральных дериватизирующих реагентов (ХДР) [2,3].

Использование гетероядерных ХДР имеет то преимущество, что в этом случае в спектрах ЯМР количество сигналов соответствует количеству диастереомеров, таким образом, упрощается их отнесение. Недавно мы показали эффективность использования селенсодержащего ХДР для анализа хиральных спиртов и аминов. [4]. В продолжение наших исследований мы разработали метод синтеза новых фторсодержащих ХДР **1**:



Полученные ХДР использовали для дериватизации различных карбоновых кислот, содержащих хиральный центр в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении, непосредственно в ампулах ЯМР:



Во всех случаях сигналы были полностью разрешены, что позволило точно определить соотношение анализируемых энантиомеров кислот. Для проведения дериватизации достаточно несколько миллиграмм анализируемого вещества, а регистрация спектров  $^{19}\text{F}$  занимает всего несколько секунд. Как и в случае селена, сигналы диастереомеров в  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектрах могут быть легко отнесены и другие компоненты смеси, не содержащие фтора, не мешают анализу. Перечисленные достоинства делают данную методику перспективной для экспрессного определения энантиомерного избытка продуктов асимметрических реакций без выделения и очистки.

### Литература:

- [1] V. Farina, J.T. Reeves, C.H. Senanayake, J.J. Song, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 2734.  
[2] T.J. Wenzel, C.D. Chisholm, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2011**, 59, 1.  
[3] N.V. Orlov, V.P. Ananikov, *Green Chem.*, **2011**, 13, 1735-1744.  
[4] N.V. Orlov, V.P. Ananikov, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3212-3214.

## Триазоло[1,5-а]пиримидины как перспективные предшественники триазолопуринов

Уломский Е.Н.,  
Саватеев К.В.,  
Чупахин О.Н.,  
Русинов В.Л.

УрФУ имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира 19, Екатеринбург, 620002.  
e-mail: ulomsky@yandex.ru

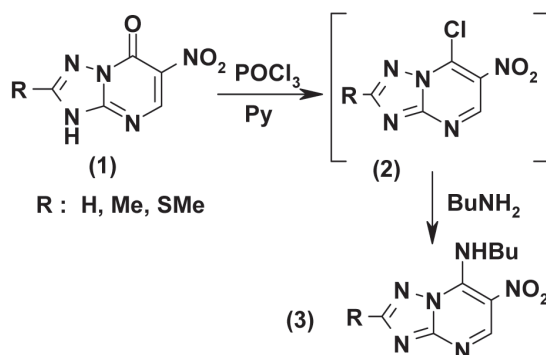
Азолопурины являются одновременно структурными аналогами как азаиндолизиннов, так и пуринов и относятся к одной из малораспространенных популяций аналогов биогенных нуклеозидов и нуклеиновых оснований пуринового ряда. Количество публикаций по этой теме весьма ограничено. В то же время, актуальность самих объектов достаточно убедительно обоснована в имеющихся работах. Так, например, триазоло[5,1-*b*]пурины проявляют широкий спектр фармакологического действия, включая противовирусную активность, действие в отношении болезней Альцгеймера, Паркинсона и проч. Несмотря на очевидную практическую ценность, азолопурины чрезвычайно скупо представлены в химической литературе. Объясняется это сложностью синтеза целевых соединений. Одним из наиболее распространенных способов, применяемых в настоящее время, является образование азолопуриновой системы на основе готовых 9-*R*-пуринов.

В рамках наших исследований разработаны подходы к методам синтеза триазоло[*b*]пуринов, на основе триазолопиримидинов.

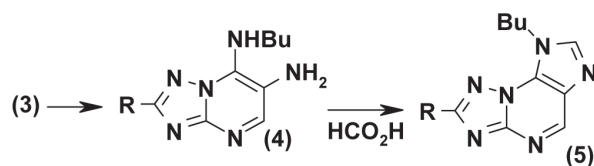
Хлордезоксигенирование 2-*R*-6-нитро-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-онов (1) в присутствии фосфорилхлорида и *N,N*-диметиланилина не завершается образованием нестабильного (высоко реакционноспособного) -*R*-6-нитро-7-хлор-1,2,4-триазоло [1,5-*a*] пиримидина (2) но продолжается далее, при чем *N,N*-диметиланилин вступает во

взаимодействие с соединением (2) в качестве *S*-нуклеофила.

Наиболее подходящей заменой для диметиланилина оказался пиридин, с помощью которого удалось получить 7-хлортриазолопиримидин и привести его во взаимодействие с бутиламином.



Дальнейшее восстановление нитроамин (3) дитионитом натрия приводит к получению диамина (4), нагреванием которого с муравьиной кислотой получены 8-бутил-2-*R*-8H-1,2,4-триазоло[5,1-*b*]пурины (5).



Таким образом, на основе триазолопуринов разработан метод синтеза 8-бутил-2-*R*-8H-1,2,4-триазоло[5,1-*b*]пуринов.



## Концентраты полиненасыщенных жирных кислот из растительных масел

Юнусова С.Г.<sup>1</sup>,  
Ляшенко С.С.<sup>2</sup>,  
Денисенко О.Н.<sup>2</sup>,  
Юнусов М.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, 450054, Уфа, просп. Октября, 71; e-mail: msyunusov@anrb.ru.

<sup>2</sup> Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ВолгГМУ, 357532, Пятигорск, пр. Калинина, 11

Полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) линолевая (ЛК,  $\omega$ -6 6,9,12-октадекатриеновая) и стеарионовая (СК,  $\omega$ -3 6,9,12,15-октадекатетраеновая) обладают высокой биологической активностью [1]. Для получения фармацевтических препаратов из растительных масел обогащенных ПНЖК используется, в том числе, метод разделения жирных кислот (ЖК) путем образования комплексов с мочевиной (клатраты) [2]. Концентраты ПНЖК получали из ЖК липидов семян пяти видов растений: двух культурных – семена подсолнечника (*Heliathusannus L.*, сем. *Compositae*) источника ЛК(I), льна (*Linum usitatissimum L.* сем. *Linaceae*) источника АЛК (II) и трех дикорастущих видов растений сем. *Boraginaceae*: бурчника лекарственного (*Borago officinalis*, интродуцирован в Пятигорском ботаническом саду) и окопника лекарственного (*Symphytum officinale*) источников ГЛК (III и IV), липучки обыкновенной (*Lappula squarrosa*) источника СК (V). Для сем. *Boraginaceae* характерно наличие в масле семян диеновых, триеновых и тетраеновых ПНЖК. Масла из семян извлекали экстракцией измельченного сырья гексаном в аппарате Сокслета. Клатраты можно получать как из ЖК, так и их метиловых эфиров (МЭЖК) значительной разницы в получении конечного продукта не наблюдали. ЖК из масел выделяли гидролизом

10% КОН/СН<sub>3</sub>ОН; МЭЖК получали прямой переэтерификацией липидов 0,5% раствором СН<sub>3</sub>ОНa. Для получения клатратов к смеси ЖК приливали насыщенный раствор мочевины в этаноле (из соотношения ЖК/мочевина 1:3 (по весу), перемешивали при нагревании (60° С) до полного растворения мочевины и оставляли при комнатной температуре на 3 часа, а затем при -10°С на 24 часа. В качестве растворителя использовали метанол и этанол, лучшие результаты были получены в этаноле. Сформировавшиеся кристаллы отделяли на фильтре Шотта, промывали охлажденным насыщенным раствором мочевины в этаноле. Маточный раствор на половину упаривали, разбавляли водой, подкисляли HCl и извлекали полиеновые жирные кислоты диэтиловым эфиром. В результате проведенной работы из ЖК I получили концентрат с содержанием ЛК 87% (13% олеиновая кислота, ОК); из II–82% АЛК (18% ЛК); из III–64% ГЛК (28% ЛК и 8% ОК); из IV–72% ГЛК (26% ЛК и 2% АЛК); из V–51% СК (19% АЛК, 20% ГЛК и 10% ЛК+ОК). Состав концентратов ПНЖК в каждом конкретном случае зависит, прежде всего, от первоначального набора ЖК в липидах.

Таким образом, показана возможность получения концентратов ПНЖК из растительных масел путем разделения их через клатраты с мочевиной.

### Литература:

- [1] Calder, P. C. // *Biochimie.*, **91**, p. 791 (2009)  
[2] Schlenk H. // *Progr. Chem. Fats and other Lipids*, 1954, **2**, p. 243

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН ОХНМ-09 «Медицинская химия» 2013, РФФИ № 12-03-97027-р\_поволжье\_a, Гранта президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ- №7014. 2012.3



## Многокомпонентный синтез функционализированных производных тетрагидропиридина

Янкин А.Н.,  
Гейн В.Л.

Пермская государственная фармацевтическая академия,  
614990, Россия, г. Пермь, ул. Полевая, 2.  
E-mail: yankin\_88@inbox.ru, geinvl48@mail.ru

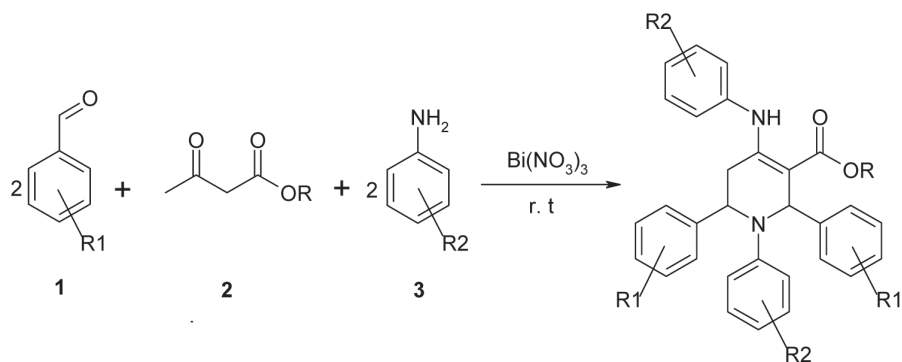
Производные функционализированных тетрагидропиридинов находят широкое применение в качестве антибактериальных, противомалярийных, противовоспалительных, противосудорожных и других фармацевтических препаратов. Кроме того, некоторые из них обладают фермент-ингибирующими свойствами. Следовательно, разработке эффективных методов получения данного класса соединений уделяется много внимания, о чем свидетельствует ряд публикаций, отличающихся разнообразием условий получения данных соединений и природой исходных реагентов. В последнее время стало актуальным изучение многокомпонентного синтеза (МКС) производных тетрагидропиридина, основанном на реакциях между альдегидами, нуклеофильными реагентами и 1,3-дикарбонильными соединениями в присутствии различных кислот Льюиса, выступающих в качестве катализаторов.

С этой целью нами была изучена МКС между ароматическими альдегидами, производными анилина и  $\beta$ -кетозэфирами. Проведенные исследования показали, что при взаимодействии указанных реагентов в эквимолярных количествах при комнатной температуре, механическом перемешивании и использовании легкодоступного, низкотоксичного нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  в качестве катализатора и этанола в качестве растворителя образуются 4-ариламино-1,2,6-три-арил-1,2,5,6-тетрагидропирин-3-карбоксилаты с хорошим выходом.

Структура синтезированных соединений подтверждена на основании данных ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$  - спектроскопии. Данные соединения имеют энаминную форму.

Таким образом, нами был получен ряд производных тетрагидропиридина. Дальнейшие исследования будут сосредоточены на изучении их химических свойств и биологической активности.

Рис.  
Схема многокомпонентного синтеза функционализированных производных пиперидина между ароматическими альдегидами **1**, производными анилина **2** и  $\beta$ -кетозэфирами **3**



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{CH}_2\text{Ph}$ ;  $\text{R}_1 = \text{Ph}, 4\text{-Et C}_6\text{H}_4, 4\text{-OMe C}_6\text{H}_4, 4\text{-t-Bu C}_6\text{H}_4, 3,4\text{-(OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ;  
 $\text{R}_2 = \text{Ph}, 4\text{-Me C}_6\text{H}_4, 4\text{-Et C}_6\text{H}_4, 4\text{-OMe C}_6\text{H}_4$

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

## А

Абоскалова Н.И. 77  
Аверков А.М. 46  
Агеева Т.А. 32, 55  
Аксенов А.В. 15, 30, 42, 51, 52, 61, 81, 89, 90, 103, 123  
Аксенова Е.С. 30  
Аксенова И.В. 30, 61, 81, 89, 105, 121  
Аксенов Н.А. 30, 61, 81, 103, 123  
Алафинов А.И. 82  
Алиева Р.А. 71, 78  
Алиева Ф.С. 71  
Аллахвердиев М.А. 72, 73, 74  
Алопина Е.В. 32  
Алыева Х.Н. 72  
Анаников В.П. 131  
Андрьянкова Л.В. 80  
Антонян А.В. 116  
Архипова Д.М. 29  
Аскерова А.Р. 72, 73, 74  
Астахов А.В. 116  
Астахова В.В. 75

## Б

Бабаева Е.М. 73, 74, 76  
Багрянская Е.Г. 91, 92  
Байчурин Р.И. 77  
Барнакова В.С. 33  
Бахманова Ф.Н. 78  
Беликов М.Ю. 79  
Беляева К.В. 80  
Берестовицкая В.М. 77, 114  
Биджиева А.С. 81  
Бобова Т.А. 83  
Бобровская О.В. 97  
Бобылев С.С. 82  
Болтнева Н.П. 67, 100  
Борисов С.С. 88

Бородина Е.А. 34  
Бородина Т.Н. 35  
Бородкин Г.И. 41, 43, 124  
Брунилина Л.Л. 18  
Будынина Е.М. 22  
Булатова Л.М. 84  
Бургарт Я.В. 67, 100  
Бурилов А.Р. 37, 62  
Бутин А.В. 17, 54  
Бухаров С.В. 38

## В

Ваганов В. Ю. 130  
Вакаров С.А. 85, 87  
Валова М.С. 36  
Василин В.К. 44, 45, 102  
Васильева О.С. 114  
Вахрина В.С. 119  
Ващенко А.В. 35  
Верещагин А.Н. 86  
Вигоров А.Ю. 87  
Воинков Е.К. 88  
Волостных О.Г. 80  
Воронина О.П. 61

## Г

Габидуллин Б.М. 38  
Газизов А.С. 37, 62  
Галляутдинов И.В. 53  
Гамзаева С.А. 76  
Гейн В.Л. 94, 95, 97, 134  
Герасимов Е.Н. 18  
Гимазетдинова Г.Ш. 38  
Гончаров В.И. 52, 89  
Горбачева Е.О. 39  
Грабельных В.А. 119  
Груздев Д.А. 85, 87  
Губайдуллин А.Т. 38  
Гусейнов Ф.Е. 71

## Д

Данагулян Г.Г. 19  
Демидов А.Д. 89  
Дёмин А.М. 40, 87  
Денисенко О.Н. 133  
Джафаров М.Х. 101  
Дорогов М.В. 57, 66, 129  
Дорофеева Е.О. 86  
Дрищёва А.Г. 90  
Дян О.Т. 41

## Е

Еделева М.В. 91, 92  
Езерницкая М.Г. 93, 122  
Ермолаев В.В. 29  
Ершова Е.А. 93

## Ж

Жиров А.М. 42

## З

Заварзин И.В. 101  
Заикин П. А. 41, 43, 124  
Зарипова Э.Р. 53  
Захарова Е.К. 18  
Захарова Л.Я. 29  
Зубков Ф.И. 56  
Зырянов Г.В. 99, 113, 126

## И

Иванов А.А. 105  
Иванов А.В. 33  
Иванова И.В. 94, 95  
Иванова О.А. 22  
Иоффе С.Л. 39  
Иргашев Р.А. 96

## К

Казанцева М.И. 94, 95

Канагатов Б.Х. 91, 92  
 Канищева Е.А. 44, 102  
 Караева Е.Б. 82  
 Кармацкий А.А. 96  
 Касимова Д.Р. 44  
 Катаева О.Н. 48  
 Келбышева Е.С. 93, 122  
 Ким Д.Г. 84, 110, 115  
 Кирилук И.А. 92  
 Кобраков К.И. 49, 82, 118  
 Ковалева Н.В. 67, 100  
 Ковалев И.С. 99, 113, 126  
 Коваленко Г.А. 45  
 Ковальчукова О.В. 118  
 Ковтоногова И.В. 97  
 Кожевников Д.Н. 68  
 Кожухарь В.Ю. 120  
 Койфман О.И. 32  
 Колобов А.В. 83  
 Колодина А.А. 98  
 Коновалов А.И. 38  
 Коншин В.В. 125  
 Колчук Д.С. 99, 113, 126  
 Корсаков М.К. 57, 66  
 Корчевин Н.А. 119  
 Костюченко А.С. 46  
 Кочубей А.С. 47  
 Крапивин Г.Д. 44, 45, 59  
 Краснов В.П. 40, 68, 85, 87, 128  
 Краюшкина А.В. 48  
 Кудрякова Ю.С. 100  
 Кузнецов Д.Н. 49, 82, 118  
 Кулешова Е.С. 101  
 Курбанов А.В. 71, 73, 74, 78

**Л**

Лаушкин В.В. 102  
 Леванова Е.П. 119  
 Левит Г.Л. 68, 85, 87, 128  
 Лесина И.А. 50  
 Лисовенко Н.Ю. 106  
 Лобач Д.А. 51, 90, 103  
 Лобач И.В. 51  
 Лойм Н.М. 93, 122  
 Луговская Н.П. 128  
 Любимцев А.В. 55  
 Ляховненко А.С. 52  
 Ляшенко С.С. 133

**М**

Магамадова М.Х. 103  
 Магеррамов А.М. 71, 72, 73, 74, 78  
 Макарова Н.Ю. 104  
 Максимов А.Ю. 128  
 Маликова И.В. 105  
 Малькина А.Г. 80

Мамедов Е.Я. 73  
 Махаева Г.Ф. 67, 100  
 Махмудов Р. Р. 130  
 Мельникова Д.А. 53  
 Меньшикова А.А. 87  
 Меркушев А.А. 106  
 Милюков В.А. 29, 48  
 Миронова О.И. 108  
 Мионов В.Ф. 109, 111  
 Михалева А.И. 33, 65  
 Морозов Д.А. 92  
 Морозов П.Г. 47, 50, 63, 64  
 Москалик М.Ю. 75  
 Мошкина Т.Н. 107  
 Мулкинов Р.Р. 108

**Н**

Навроцкий М.Б. 18  
 Нагиев Ф.Н. 72, 73  
 Насибуллина С.Э. 110  
 Насибуллин И.О. 109  
 Небогатова В.А. 104  
 Неволина Т.А. 54  
 Немтарев А.В. 109, 111  
 Ненайденко В.Г. 20  
 Нигматуллина Л.Ш. 29  
 Никитина В.Н. 112  
 Никитина Л.П. 80  
 Никонов И.Л. 113  
 Новаков И.А. 18  
 Новиков Р.А. 39  
 Носова Э.В. 93, 107

**О**

Овчаренко В.И. 91  
 Овчинникова И.Г. 36  
 Одиноков В.Н. 53  
 Орлинсон Б.С. 18  
 Орлов Н.В. 131  
 Остроглядов Е.С. 114

**П**

Пархоменко Д.А. 91, 92  
 Печникова Н.Л. 55  
 Плахтинский В.В. 101  
 Подъячев С.Н. 38  
 Поплаухина А.С. 115  
 Поплевин Д.С. 56  
 Попова С.А. 58  
 Постнов В.А. 57  
 Пудовик М.А. 37, 62  
 Пулина Н.А. 120  
 Пятаков Д.А. 116

**Р**

Радионова Е.С. 117  
 Редькин В.М. 45, 59, 127

Редько Т.С. 52  
 Ремезовская Н.Б. 128  
 Ризванов И.Х. 29  
 Родионов В.И. 118  
 Розенцвейг И.Б. 119  
 Романов А.Р. 60  
 Рубцов А.Е. 120, 130  
 Русинов В.Л. 88, 132  
 Русинов Г.Л. 96, 117  
 Руссавская Н.В. 119  
 Ручкина А.Г. 118

**С**

Саватеев К.В. 88, 132  
 Садовой А.В. 112  
 Салоутин В.И. 67, 100  
 Саметов В.П. 53  
 Самсонова О.Е. 121  
 Свиридова Л.А. 112  
 Семенов В.В. 114  
 Сентякова Ю.И. 121  
 Серёгина И.С. 122  
 Синяшин О.Г. 29, 48  
 Слепухин П.А. 113  
 Смирнов А.В. 129  
 Смирнов А.Н. 61, 123  
 Смолочкин А.В. 37, 62  
 Собенина Л.Н. 65  
 Сониная Т.В. 52  
 Станкевич Г.С. 49  
 Стрелкова Т.В. 93, 122  
 Строганова Т.А. 44, 45, 59, 127  
 Судакова С.Н. 38  
 Супрунчук В. Е. 123  
 Сырбу С.А. 55  
 Сякаев В.В. 38

**Т**

Таболин А.А. 39  
 Тавунова Ю.П. 63  
 Татаров А.В. 47, 63  
 Татарова Л.Е. 91  
 Твердов Ю.Г. 55  
 Темякова С.Ю. 64  
 Титова Ю.А. 117  
 Тихонов А.Я. 21  
 Толстикова С.Е. 91  
 Томилин Д.Н. 65  
 Третьяков Е.В. 91  
 Трофимова Д. В. 124  
 Трофимов Б.А. 33, 65, 80  
 Трушков И.В. 22  
 Турмасова А.А. 125

**У**  
Уломский Е.Н. 88, 132

**Ф**  
Федорова О.В. 36, 117  
Федотова Н.Н. 105  
Федотов В.В. 88  
Фисюк А.С. 23, 46  
Фролова Т.В. 84, 110, 115

**Х**  
Хакимов М.С. 37  
Халилов А.Н. 72, 73, 74  
Харитоновна Н.И. 37  
Хасанов А.Ф. 99, 113, 126  
Храпов А.А. 127  
Хурсан С.Л. 25

**Ч**  
Чагаровский А.О. 22  
Чарушин В.Н. 9, 24, 96, 117  
Черникова И.Б. 25  
Чернышев В.М. 116  
Чукичева И.Ю. 58  
Чулаков Е.Н. 68, 128  
Чулахин О.Н. 24, 132  
Чырагов Ф.М. 71, 78

**Ш**  
Шадрин В. М. 130  
Швец А. А. 50, 64  
Шекуров Р.П. 48  
Шетнев А.А. 129  
Шпиловских С.А. 120, 130  
Сихалиева И.С. 30  
Шишканов С.А. 131  
Шубин В.Г. 41, 43, 124  
Шумилова Л.А. 66  
Шуров С.Н. 106

**Щ**  
Щегольков Е.В. 67  
Щербаков С.В. 90

**Э**  
Элинсон М.Н. 86

**Ю**  
Юнусова С.Г. 133  
Юнусов М.С. 25, 133

**Я**  
Янкин А.Н. 134

**В**  
Bella, M. 12  
Bujak P. 13

**D**  
Djurado D. 13

**K**  
Kabeshov, Mi. A. 12  
Kočovský, P.I 12  
Kysilka, O. 12

**M**  
Małkosza M. 11  
Malkov A.V. 12

**P**  
Pron A. 13

**R**  
Rubina M. 14  
Rubin M. 14

**Z**  
Zagorska M. 13

Научное издание **XVI молодежная школа-конференция  
по органической химии**

Ответственный за выпуск **А. С. Ляховненко.**

Издательство Северо-Кавказского федерального университета.

Подписано в печать 08.09.2013 г.  
Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Усл. п. л. 16,04.  
Бумага офсетная.  
Заказ 112.  
Тираж 150 экз.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом комплексе  
ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет».  
Адрес 355029, г. Ставрополь, пр-т Кулакова, 2.