

II Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты»,  
15-16 декабря 2022, ИОХ РАН, г. Москва

**II Всероссийская конференция**  
**«Органические радикалы:**  
**фундаментальные и прикладные аспекты»**



**Сборник тезисов докладов**

15-16 декабря 2022 г.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва

### НАУЧНЫЙ КОМИТЕТ

Алдошин С.М.	академик РАН
Анаников В.П.	академик РАН
Бучаченко А.Л.	академик РАН
Егоров М.П.	академик РАН
Еременко И.Л.	академик РАН
Минкин В.И.	академик РАН
Молин Ю.Н.	академик РАН
Музафаров А.М.	академик РАН
<span style="border: 1px solid black;">Овчаренко В.И.</span>	академик РАН
Сагдеев Р.З.	академик РАН
Синяшин О.Г.	академик РАН
Терентьев А.О.	член-корр. РАН
Федюшкин И.Л.	академик РАН
Чарушин В.Н.	академик РАН
Черкасов В.К.	член-корр. РАН
Чупахин О.Н.	академик РАН

### ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

#### Сопредседатели:

Егоров М.П.	академик РАН
<span style="border: 1px solid black;">Овчаренко В.И.</span>	академик РАН

#### Заместитель сопредседателей:

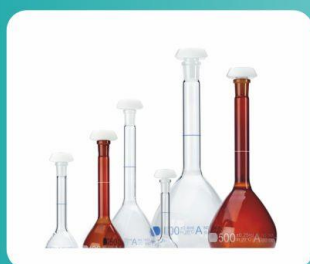
Третьяков Е.В.	д.х.н.
----------------	--------

#### Члены оргкомитета:

Виль В.А.	к.х.н.	Заякин И.А.	асп.
Крылов И.Б.	к.х.н.	Михайлова М.В.	асп.
Ларин А.А.	к.х.н.	Серых А.А.	лаб.
Мулина О.М.	к.х.н.	Бакулева Н.А.	лаб.
Федюшин П.А.	к.х.н.	Дудко Е.М.	лаб.
Ферштат Л.Л.	д.х.н.		



## Поставка лабораторного оборудования и расходных материалов из Европы и Китая



**ООО "Современные Лаборатории"**

**E-mail: [sov\\_lab@mail.ru](mailto:sov_lab@mail.ru), [info@sov-lab.ru](mailto:info@sov-lab.ru)**

**Телефон: +7 (495) 045-58-29 (офис)**

**Сайт: <https://sov-lab.ru/>**



## Учёным



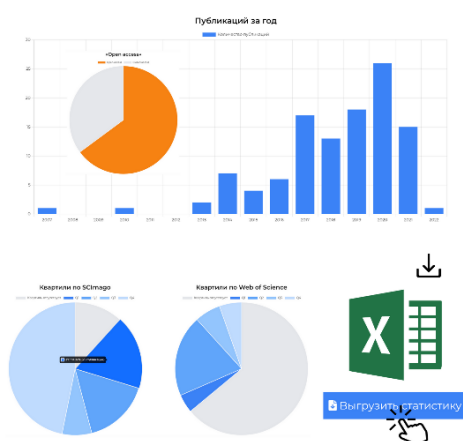
- Поиск **лабораторий** и оборудования для проведения научных исследований
- Свой **личный** профиль с **автоматической** подгрузкой публикаций и подробной **статистикой**
- Поиск коллег для **коллабораций**
- Индивидуальные **подборки конференций** по интересам
- Актуальные **новости** из мира науки

## Лабораториям



- **Собственная** лендинг-страница с возможностью рассказать о своей работе
- Поиск талантливых **студентов** и научных **сотрудников**
- Поиск **коллективов** для совместных работ
- Поиск необходимого **оборудования** для своих исследований
- **Автоматическая** подгрузка публикаций лаборатории на страницу

## Статистика



<https://t.me/colaboratory>

<https://vk.com/colabws>

[info@colab.ws](mailto:info@colab.ws)

## Главная страница

с персонализированной системой рекомендаций\*

- **Индивидуальные** рекомендации **конференций**
- Лента **событий**
- Рекомендуемые профили для **подписки** и сотрудничества

\* рекомендации формируются на основе ваших публикаций, аффилиаций и научных интересов

ORCID  
Connecting Research  
and Researchers

Member  
Organization

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ .....</b>	<b>6</b>
<b>КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ .....</b>	<b>19</b>
<b>УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ .....</b>	<b>36</b>
<b>СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ .....</b>	<b>64</b>

II Всероссийская конференция “Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты”,  
15-16 декабря 2022, ИОХ РАН, г. Москва

## **ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## DESIGN PRINCIPLES OF RADICAL CASCADES FOR ALKYNES

I. V. Alabugin

*Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University,*

*95 Chieftan Way, Tallahassee, Fl, 32306-3290*

*Laboratory of Redox Active Molecular Systems, Arbuzov Institute of Organic and Physical  
Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Akad. Arbuzov st. 8,  
Kazan, Tatarstan 420088, Russia, E-mail: alabugin@chem.fsu.edu*

One of the simplest organic functional groups, the alkyne, offers a beautifully simple canvas for the design of cascade transformations where up to three new bonds can be added to the two sterically unencumbered, energy-rich carbon atoms. However, kinetic protection provided by strong  $\pi$ -overlap at the short CC distance makes design of new alkyne transformations a stereoelectronic puzzle. This puzzle needs to be solved to harness alkyne reactivity, especially in multifunctional substrates. I will describe the electronic properties contributing to the unique utility of alkynes in radical cascades. I will show how one can control selectivity of alkyne activation by various methods, from dynamic covalent chemistry with kinetic self-sorting to disappearing directing groups. Diverging from a common departure point, a carefully planned reaction route can allow access to a variety of different products.

The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation at FRC Kazan Scientific Center (grant No. 075-15-2022-1128).

## ИМПУЛЬСНАЯ МЕХАНОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

А. И. Александров

*<sup>a</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской Академии Наук, 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, E-mail: alivaleksandr@mail.ru*

Новое направление в механохимии – импульсная механохимия – было инициировано академиком Н. С. Ениколоповым [1]. В данном сообщении обобщены результаты изучения быстрых механохимических реакций, инициируемых импульсами упругих волн (ИУВ) на твердофазные образцы, находящиеся под высоким давлением - от 4 до 25 кбар.

Были исследованы химические процессы в поликристаллических смесях 3,6-ди-трет-бутил-хинона (Q) и 3,6-ди-трет-бутил-пирокатехина (QH<sub>2</sub>), а также твердофазные процессы синтеза металлосодержащих моно-, би- и трирадикалов при воздействии ИУВ на системы (M – Q), (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – Q (QH<sub>2</sub>, Q+QH<sub>2</sub>)), где M = Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Ti, Zr, Ge), ((Cr, Mo, W)CO<sub>6</sub>, Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> – Q) [2].

Изучены процессы получения ультрадисперсных частиц металлов (железа, кобальта, никеля) при твердофазных реакциях окисления-восстановления в полимерной матрице [3].

Исследован механохимический синтез координационных полимеров при воздействии ИУВ на полимерную матрицу, содержащую комплексы Cr, Nb, Mo, W с лигандами на основе пространственно-затрудненных фенолов [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № ФФСФ-2021-0006

### Список литературы:

1. Н. С. Ениколопан, А. И. Александров, Э. Э. Гаспарян, В. И. Шелобков, А. А. Мхитарян. ДАН СССР. 1991, т.319, №6, с.1384-1387.
2. А. И. Александров, И. А. Александров, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов. Известия АН сер. Хим., 1999, №9, с.1621-1635. DOI:10.1007/BF02494801
3. A. I. Aleksandrov, I. A. Alexandrov, A. Yu. Karmilov, R. R. Rakhimov, A. I. Prokof'ev. J. Appl. Phys., 2004, v. 95, N 11, p. 7133-7135. DOI:10.1063/1.1668613
4. A. I. Aleksandrov, R. R. Rakhimov, A. I. Prokof'ev, I. A. Aleksandrov, A. N. Zelenetskii. J. Appl. Phys. 2006, 99, p.08P904 . DOI:10.1063/1.2176324



## ПРИМЕНЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА В РАЗРАБОТКЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

В.П. Анаников

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН,  
Ленинский проспект 47, Москва; <http://AnanikovLab.ru>  
\*e-mail: val@ioc.ac.ru*

В настоящем докладе обсуждаются современные исследования в разработке приложений алгоритмов искусственного интеллекта для создания высоко-активных катализаторов [1], анализе больших объемов спектральных данных [2] и понимании механизмов формирования наноструктур нанесенных катализаторов [3].

*Благодарность. Автор выражает благодарность за поддержку гранту РФФ 22-13-00247.*

### Литература

1. Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V. P., "Toward Totally Defined Nanocatalysis: Deep Learning Reveals the Extraordinary Activity of Single Pd/C Particles", *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 13, 6071–6079.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c01283>
2. Boiko D.A., Kozlov K.S., Burykina Yu.V., Ilyushenkova V.V., Ananikov V.P. "Fully Automated Unconstrained Analysis of High-Resolution Mass Spectrometry Data with Machine Learning", *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 32, 14590-14606.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631>
3. Boiko D.A., Pentsak E.O., Cherepanova V.A., Gordeev E. G., Ananikov V.P. "Deep neural network analysis of nanoparticle ordering to identify defects in layered carbon materials", *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 7428-7441. <https://doi.org/10.1039/D0SC05696K>

## **CO<sub>2</sub> КАК C1-СИНТОН В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

И. П. Белецкая<sup>а</sup>, Н. Ю. Кузнецов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова*

*Химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы 1с3.*

*E-mail: [beletskaya@org.chem.msu.ru](mailto:beletskaya@org.chem.msu.ru)*

<sup>б</sup>*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН*

*119071, Москва, Ленинский пр-т., 29 стр. 2.*

В докладе будет рассмотрено применение CO<sub>2</sub> в качестве C1 синтона в реакциях получения циклических карбонатов, карбаматов, а также ароматических и акриловых кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-03-00300).

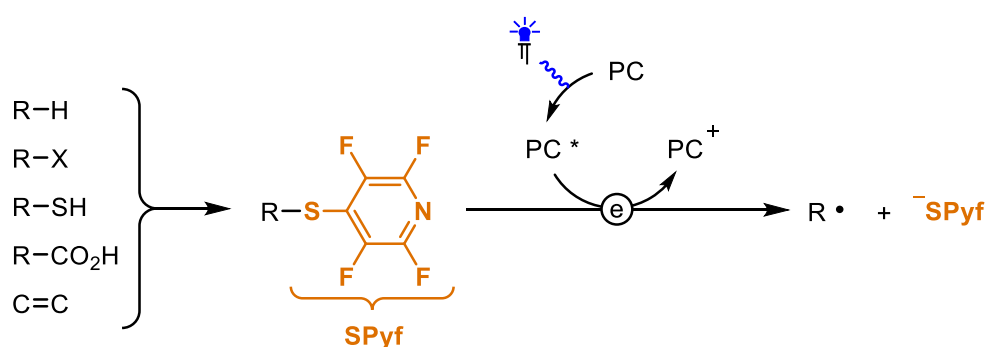
## НОВЫЙ ФОТОРЕДОКС-AКТИВНЫЙ ФРАГМЕНТ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

А. Д. Дильман, В. В. Левин, М. Д. Кособоков, М. О. Зубков, Л. И. Панферова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [dilman@ioc.ac.ru](mailto:dilman@ioc.ac.ru)

Фоторедокс катализ является одним из наиболее динамично развивающихся направлений органической химии. Мы показали, что фторированная пиридинилтио-группа (PyfS) может выступать в качестве эффективного редокс-активного фрагмента в фотокаталитических условиях [1-7]. Одноэлектронное восстановление ароматического кольца сопровождается расщеплением связи C-S с образованием алкильного радикала и стабильного тиолят-аниона. В докладе будут рассмотрены методы введения PyfS-фрагмента и реакции соединений, содержащих PyfS-группу.



### Список литературы:

1. Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Kokorekin, V. A.; Korlyukov, A. A.; Hu, J.; Dilman, A. D., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 737.
2. Panferova, L. I.; Zubkov, M. O.; Kokorekin, V. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2849.
3. Panferova, L. I.; Dilman, A. D., *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3919.
4. van der Worp, B. A.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *Adv. Synth. Cat.* **2021**, *363*, 1152.
5. van der Worp, B. A.; Kosobokov, M. D.; Dilman, A. D., *ChemPhotoChem* **2021**, *5*, 565.
6. Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Dilman, A. D., *Org. Lett.* **2022**, *24*, 2354.
7. Panferova, L. I.; Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Dilman, A. D., *Org. Lett.* in press, DOI: 10.1021/acs.orglett.2c03585

## **АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА И НАНОТРУБКИ - ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗА СТАБИЛЬНЫХ АТОМАРНО-ДИСПЕРГИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

З.Р. Исмагилов<sup>1,2</sup>, О.Ю. Подъячева<sup>2</sup>

*1. Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН*

*650000 Кемерово, просп. Советский 18. E-mail: zinfer1@mail.ru*

*2. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

*630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева 5*

Углеродные наноматериалы, допированные азотом, в настоящее время рассматриваются в качестве эффективной платформы для синтеза высокодисперсных нанесенных металлических катализаторов для различных приложений [1]. В работе проведено сравнительное комплексное исследование углеродных нановолокон и нанотрубок, допированных азотом (N-УНВ и N-УНТ), различающихся по способу упаковки графеновых слоев, в качестве носителей металлических катализаторов.

С использованием комплекса физико-химических методов исследования (РФА на СИ, РФЭС, РФЭС на СИ, ПЭМ, темнопольной микроскопии высокого разрешения, СКР) описано состояние катализатора роста в ходе синтеза N-УНВ/N-УНТ, распределение азота в материалах, электронное состояние азота, а также дефектность структуры. Установлены структурные особенности N-УНТ, заключающиеся в формировании упорядоченных дефектов в графеновом слое, и предложена модель упорядоченных дефектов в слое N-УНТ. Определено влияние физико-химических характеристик синтезированных материалов на их функциональные свойства такие как электрическая проводимость и электрическая емкость.

Изучены закономерности формирования металлических катализаторов (Pt, Pd) на N-УНВ и N-УНТ. Показана возможность использования N-УНТ и N-УНВ в качестве эффективного носителя нанесенных металлических катализаторов в виде высокодисперсных наночастиц и изолированных атомов, стабильных до 500°C. На примере реакций разложения муравьиной кислоты для получения водорода, селективного гидрирования ацетилен в ацетилен и гидрирования нитробензола в толуол продемонстрированы перспективные области использования синтезированных атомарно-диспергированных катализаторов.

### **Список литературы:**

1. Podyacheva, O.; Ismagilov, Z. *Catal. Today* **2015**, 249, 12.

## **ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В.Н. Стрельников

*Институт технической химии УрО РАН  
614068, г. Пермь, ул. Академика Королева, д.3,*

На базе «ИТХ УрО РАН» ведутся научно-исследовательские работы в направлении получения сырья для углеродных материалов, в первую очередь конструкционных графитов. Свойства углеродного материала зависят от его микроструктуры, которая определяется процессом его получения. Процесс получения углеродных материалов связан с термической карбонизацией высококипящих углеводородных смесей, как правило, нефтяного и каменноугольного происхождения. При этом в реакционной среде при повышенных температурах происходит ароматизация, в результате чего ароматические соединения с высокой молекулярной массой выделяются в виде жидких кристаллов, называемых углеродной мезофазой. Эти кристаллы, по мере нагрева, коалесцируют, деформируются, увеличивают вязкость, и в итоге переходят в неплавкое состояние, сохраняя ту структуру, которую они имели на момент этого перехода. Микроструктура, заложенная на этапе формирования мезофазы, определяет свойства углеродного материала, в первую очередь механическую прочность и устойчивость к перепадам температур.

Исследовательской группой «ИТХ УрО РАН» подробно изучался процесс формирования углерода с мелковолокнуистой микроструктурой, материалы на основе такого углерода используются в атомной энергетике, аэрокосмической отрасли, благодаря их высокой прочности, сохраняющейся при высоких температурах. Было показано, что, изменяя способ термической обработки сырья, возможно влиять на микроструктуру образующегося углерода, что способно повысить прочность конечного материала и снизить долю брака при его производстве.

## РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ С УЧАСТИЕМ О, N, S, С-ЦЕНТРИРОВАННЫХ РАДИКАЛОВ

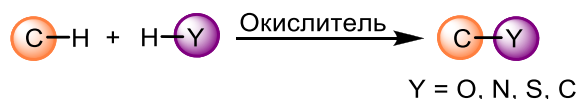
А.О. Терентьев, И.Б. Крылов, В.А. Виль, О.М. Мулина, С.А. Павельев

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47*

*E-mail: terentev@ioc.ac.ru*

Одной из приоритетных задач современного органического синтеза является поиск эффективных процессов окислительного сочетания с образованием связей углерод-углерод, углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом. Это обеспечивается их высокой атом-экономичностью и экологичностью, а также отсутствием необходимости введения уходящих групп в молекулы исходных субстратов. В результате снижается количество синтетических стадий, отходов и затрат.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00205).

## РАЗВИТИЕ ХИМИИ НИТРОКСИЛОВ – ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА МАГНЕТИКОВ

Е. В. Третьяков,<sup>1</sup> В. И. Овчаренко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*  
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

<sup>2</sup> *Институт «Международный томографический центр» СО РАН*

Исследования последних лет открыли новые возможности, которые дает использование свободных радикалов, в том числе сопряженных нитроксидов в химии, биологии, медицине и материаловедении [1]. Реализация данных возможностей потребовала создания эффективных методов функционально-ориентированного синтеза парамагнетиков, в особенности реакций образования С–С связей с участием парамагнитных реагентов [2, 3]. В докладе обсуждаются современные тенденции в химии нитронилнитроксидов и их ключевая роль в дизайне магнитно-активных систем разнообразного функционального назначения: термически стабильных би- и трирадикалов с топологией триметиленметана, стабильных спин-меченых графеновых наноразмерных структур, и металл-нитроксильных систем, способных в широком диапазоне температур претерпевать как структурные, так и магнитно-фазовые переходы [1, 4, 5].

### Список литературы:

1. Третьяков, Е. В.; Овчаренко, В. И.; Терентьев, А. О.; Крылов, И. Б.; Магдесиева, Т. В.; Мажукин, Д. Г.; Грицан, Н. П. *Успехи химии*. **2022**, *91*, RCR5025.
2. Zayakin, I.; Tretyakov, E.; Akyeva, A.; Syroeshkin, M.; Burykina, J.; Dmitrenok, A.; Korlyukov, A.; Nasyrova, D.; Bagryanskaya, I.; Stass, D.; Ananikov, V. P. *Chem. Eur. J.*, Accepted Author Manuscript, DOI: 10.1002/chem.202203118.
3. Votkina, D. E.; Petunin, P. V.; Zhivetyeva, S. I.; Bagryanskaya, I. Yu.; Uvarov, M. N.; Kazantsev, M. S.; Trusova, M. E.; Tretyakov, E. V.; Postnikov, P. S. *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 1996–2004.
4. Tretyakov E. V., Zhivetyeva S. I., Petunin P. V., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Bagryanskaya I. Yu., Bogomyakov A. S., Postnikov P. S., Kazantsev M. S., Trusova M. E., Shundrina I. K., Zaytseva E. V., Parkhomenko D. A., Bagryanskaya E. G., Ovcharenko V. I., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 20704–20710.
5. Tretyakov E. V., Petunin P. V., Zhivetyeva S. I., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Fedin M. V., Stass D. V., Samoilova R. I., Bagryanskaya I. Yu., Shundrina I. K., Bogomyakov A. S., Kazantsev M. S., Postnikov P. S., Trusova M. E., Ovcharenko V. I., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8164–8176.

## МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ (SIM) НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Н.Ю. Радькова<sup>a,b</sup>, А.О. Толпыгин<sup>a,b</sup>, А.Н. Селихов<sup>a,b</sup>, Д.М. Любов<sup>a,b</sup>, Ж. Лонг<sup>c</sup>, Ю.  
Ларионова<sup>c</sup>, А.А. Трифионов<sup>a,b</sup>

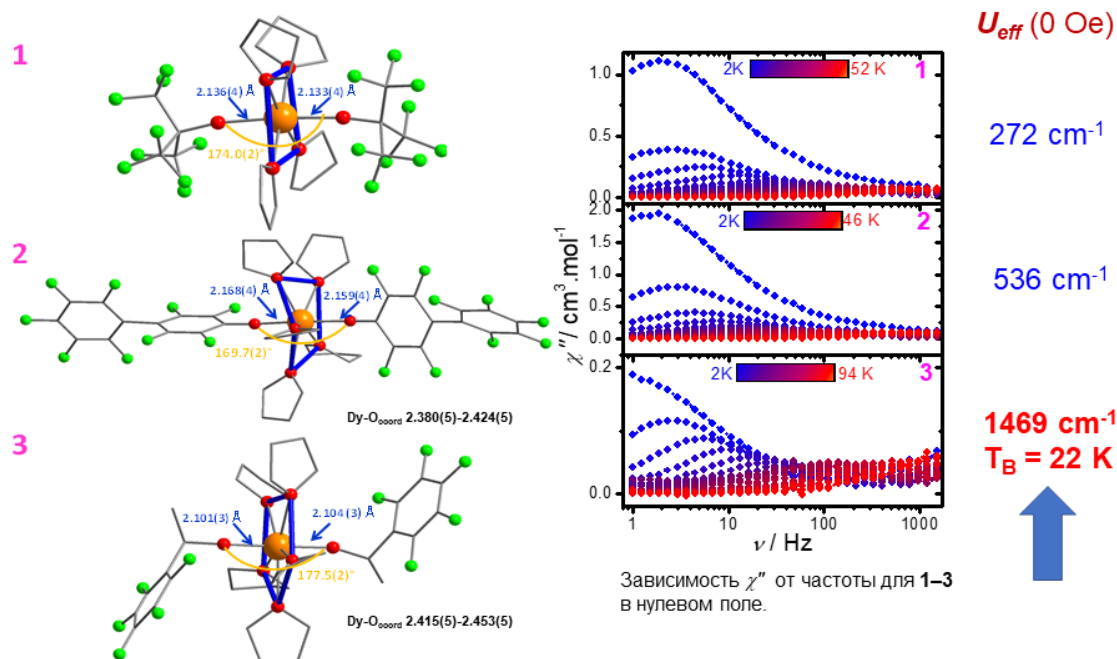
<sup>a</sup> Институт металлоорганической химии РАН, Нижний Новгород, РФ.

<sup>b</sup> Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, РФ.

<sup>c</sup> Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier, Montpellier, France.

e-mail: [trif@iomc.ras.ru](mailto:trif@iomc.ras.ru)

Синтезирован ряд координационных и металлоорганических комплексов Dy, Tb, Er, Yb, обладающих свойствами молекулярных магнетиков (SIM), а также в ряде случаев и фотолюминесцентными свойствами. Получен ряд катионных комплексов диспрозия, имеющих линейную или квазилинейную структуру, для которых характерна медленная релаксация намагниченности в нулевом поле при температурах до 100 К, а анизотропный барьер имеет величины наиболее высокие среди опубликованных на настоящий момент для координационных соединений диспрозия. Комплекс  $[\text{Dy}\{\text{OCH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{Me})\}_2(\text{THF})_5][\text{BPh}_4]$  наряду с наибольшими значениями анизотропного барьера ( $U_{\text{eff}} = 1469 \text{ cm}^{-1}$ ) и температуры блокировки ( $T_{\text{d}} = 22 \text{ K}$ ) среди известных неметаллоценовых комплексов  $\text{Dy}^{3+}$  демонстрирует двойную лиганд- и металлцентрированную фотолюминесценцию.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 17-73-30036-П.



## СТАБИЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ – ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СПИНОВЫЕ ЗОНДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРАЛОВ МЕТОДАМИ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

М. В. Федин

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

Стабильные органические радикалы являются полифункциональными спиновыми зондами для исследования различных, в том числе пористых, сред методами Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР). В серии недавних работ с применением таких зондов и различных методов ЭПР нами были исследованы нанопористые материалы различной природы, в том числе металл-органические каркасы (МОК) [1-3], органокремниевые материалы (ОМ) [4] и стекла ионных жидкостей (ИЖ) [5-7]. Инкапсулированные в МОК нитроксильные радикалы позволяют изучать процессы диффузии растворителей и разделения смесей в данных материалах [1-3], в то время как растворенные в ИЖ нитроксильные и триарилметильные зонды позволяют изучать молекулярную подвижность в стеклах и ее температурную динамику [5-7]. Внедренные в ОМ ультрастабильные триазинильные радикалы могут выступать в роли перспективных кубитов для реализации квантовых вычислений [4].

В данном докладе приводится обзор этих исследований и обсуждаются дальнейшие перспективы применения развитых подходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№19-13-00071 в части ИЖ) и РФФИ (№ 18-29-04013 в части МОК и № 20-53-12005 в части ОМ).

### Список литературы:

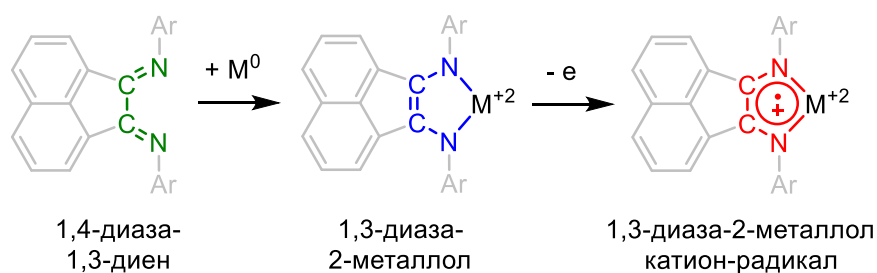
1. Polyukhov, D. M. et al., *Nano Lett.*, **2019**, *19*, 6506.
2. Poryvaev A. S. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 16655.
3. Polyukhov, D. M. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*, 40830.
4. Poryvaev, A. S. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 8683.
5. Bakulina, O. D. et al., *Nanoscale*, **2020**, *12*, 19982.
6. Ivanov, M. Yu. et al., *Nanoscale*, **2020**, *12*, 23480.
7. Ivanov, M. Yu., Surovtsev N. V., Fedin M. V., *Russ. Chem. Rev.*, **2022**, *91*, RCR5031.

## КАТИОН-РАДИКАЛЫ 1,3-ДИАЗА-2-МЕТАЛЛОЛОВ

И. Л. Федюшкин

*Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН  
603137 Нижний Новгород, ул. Троицкая 49. E-mail: igorfed@iomc.ras.ru*

1,3-Диаза-2-металлолы характеризуются эффективным перекрыванием всех пяти  $p_z$  орбиталей гетероцикла с образованием молекулярных орбиталей. Близкие вклады атомных орбиталей в ВЗМО обеспечивают эффективную делокализацию электронной плотности по всем атомам гетероцикла. Подход классической координационной химии, предполагающий присутствие в комплексном соединении лиганда, выступающего в качестве  $\sigma$ -донора в отношении металлоцентра, не применим к металлолам. 1,3-Диаза-2-металлолы родственны имидазол-2-илиденам (карбены Ванцлика-Ардуэнго), устойчивость которых обусловлена ароматизацией гетероцикла. Атомы металлов в металлоргетероциклах обуславливают повышение энергии граничных орбиталей по сравнению с органическими аналогами. Это уменьшает и значение потенциала ионизации, и значение сродства к электрону металлоргетероцикла. Поэтому, 1,3-диаза-2-металлолы могут одно-электронно окисляться с образованием соответствующих катион-радикалов, которые могут существовать и в свободном виде (в присутствии соответствующего противоиона), и являться интермедиатами в реакциях нейтральных 1,3-диаза-2-металлолов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-13-00336П).

II Всероссийская конференция “Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты”,  
15-16 декабря 2022, ИОХ РАН, г. Москва

## **КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТРИПЛЕТНЫХ АРИЛФОСФИНИДЕНОВ

Акимов А.В.,<sup>1</sup> Корчагин Д.,<sup>1</sup> Ганушевич Ю.,<sup>2</sup> Мельников Е.,<sup>2</sup> Милуков В.,<sup>2</sup> Мисочко Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *ФИЦ Проблем Химической Физики и Медицинской Химии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия*

<sup>2</sup> *Институт органической и физической химии имени Арбузова ФИЦ Казанского научного центра РАН, Казань, Россия*

*E-mail: [shura@icp.ac.ru](mailto:shura@icp.ac.ru)*

Триплетные фосфинидены, представляют собой уникальный класс радикалов, постулируемых как интермедиаты в многочисленных фосфорорганических реакциях. Недавно мы опубликовали первый зарегистрированный спектр ЭПР триплетного мезитилфосфинидена [1]. В настоящей работе [2] рассмотрен ряд триплетных арилфосфиниденов, которые были стабилизированы и впервые обнаружены методом ЭПР-спектроскопии при фотолизе 1-арилфосфиранов. Проанализировано влияние различных арильных заместителей на магнитные параметры и проведены расчеты спин-спиновой и спин-орбитальной составляющих магнитных параметров с помощью DFT и CASSCF/NEVPT2. Удивительно, но фотолиз арилфосфирана с объёмными заместителями не приводит к образованию стабилизированного триплетного фосфинидена в аналогичных экспериментальных условиях. Проведенные квантово-химические расчеты показали, что крайне нестабильный синглетный фосфиниден Mes\*P претерпевает почти безбарьерную перегруппировку с образованием стабильного продукта внедрения, что препятствует превращению синглетного интермедиата в более стабильный триплетный фосфиниден.



Работа выполнена при финансовой поддержке программы ИПХФ РАН  
АААА-А19-119092390079-8

### Список литературы:

[1] A. V. Akimov, Y. S. Ganushevich, D. V. Korchagin, V. A. Miluykov, and E. Ya. Misochko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 7944-7947

[2] E. Ya. Misochko A. V. Akimov, D. V. Korchagin, Y. S. Ganushevich, E. A. Melnikov, and V. A. Miluykov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 27626

## **ФОСФОРЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ**

Ю.Г.Будникова

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН  
420088, Казань, ул. Акад. Арбузова, 8. E-mail: yulia@iopc.ru*

Фосфорсодержащие соединения обладают огромным синтетическим потенциалом из-за их широкого применения в фармацевтике, биологии, агрохимии, органическом синтезе и материаловедении. Поиск новых селективных реакций их получения требует более глубокого понимания свойств и реакционной способности ключевых интермедиатов, к которым относятся фосфорцентрированные радикалы. Особый интерес представляют пути стабилизации таких радикалов, обладающих необычными физическими свойствами. В настоящем докладе будут проанализированы и обобщены основные достижения и тенденции генерирования как высоко реакционноспособных фосфорных радикалов и их вовлечения в практически значимые реакции синтеза, в первую очередь, образования связей фосфор-углерод, так и пути синтеза устойчивых радикалов, их физико-химические свойства, магнитно-резонансные параметры. Несмотря на долгий исторический путь развития исследований, принципиально важные достижения в этой области были получены за последнее десятилетие.

Химия фосфорцентрированных радикалов в последнее десятилетие развивалась очень быстрыми темпами. Синтетические приложения Р-центрированных радикалов, включая Р-радикалы и Р-ионы-радикалы, для образования связей Р-С и Р-Х расширяются, поскольку развиваются новые более «зеленые», более атом-экономные и селективные методы генерации, как фото-, так и электрохимические. Большие успехи связаны с синтезом устойчивых во времени катион- и анион-радикалов фосфора, которые были охарактеризованы всеми доступными современными методами исследования, в первую очередь, рентгеноструктурным анализом и ЭПР. Наконец появилась новая информация о структуре и свойствах таких фосфорцентрированных радикалов, что позволит прогнозировать будущие практические приложения этого класса соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-00017.

## ПРЯМАЯ С–Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ В 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛО[3,4- b]ПИРАЗИНАХ

Е.В. Вербицкий<sup>1,2</sup>, Ю.А. Квашнин<sup>1,2</sup>, Г.Л. Русинов<sup>1,2</sup>, В.Н. Чарушин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,

Российская Федерация, 620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20

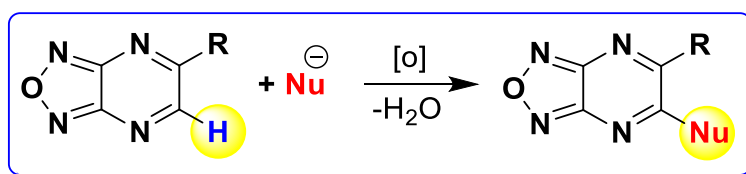
E-mail: [Verbitsky@ios.uran.ru](mailto:Verbitsky@ios.uran.ru)

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,

Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

[1,2,5]Оксадиазоло[3,4-*b*]пирозины (или фуразано[3,4-*b*]пирозины) являются удобной синтетической платформой для получения широкого спектра не только высокоэнергетических веществ, но и биологически активных соединений, а также перспективных для техники материалов с интересными оптическими и электрохимическими свойствами [1]. В частности, недавно была продемонстрирована возможность применения анион-радикальных солей на основе *бис*(фуразано)пирозина в качестве органических молекулярных магнитов [2].

В докладе речь пойдет о методах модификации фуразано[3,4-*b*]пирозинового остова в результате реакций прямой С–Н функционализации ( $S_N^H$ -реакций), которая показала высокую эффективность для получения широкого спектра пуш-пульных и полициклических систем, а также о перспективах возможного применения этих соединений.



Работа выполнена в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки России (№АААА-А19-119011790132-7).

### Список литературы:

1. Квашнин, Ю.А.; Вербицкий, Е.В.; Русинов, Г.Л.; В.Н. Чарушин. *Изв. АН Сер. хим.*, **2022**, 7, 1342.
2. Ovcharenko, V.I.; Sheremetev, A.B.; Strizhenko, K.V.; Fokin, S.V.; Romanenko, G.V.; Bogomyakov, A.S.; Morozov, V.A.; Syroeshkin, M.A.; Kozmenkova, A.Ya.; Lalova, A.V.; Egorov, M.P. *Mendeleev Commun.*, **2021**, 31, 784.

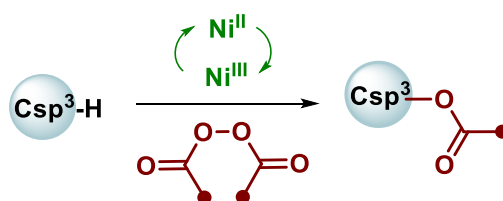
## КАРБОКСИЛАТНЫЕ РАДИКАЛЫ В Ni-КАТАЛИЗИРУЕМОМ АЦИЛОКСИЛИРОВАНИИ C-H СВЯЗЕЙ

В. А. Виль,<sup>1</sup> Я. А. Барсегян,<sup>1</sup> Л. Кун,<sup>2</sup> И. В. Алабугин,<sup>2</sup> А. О. Терентьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*  
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: vil@ioc.ac.ru

<sup>2</sup> *Florida State University, USA*

C-H функционализация с помощью Ni-катализа набирает популярность как мощный подход к образованию новых связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, составляя конкуренцию катализу драгоценными металлами. Никель способен участвовать как в одноэлектронных, так и в двухэлектронных окислительно-восстановительных процессах. Как следствие, он может обеспечивать пути функционализации, как родственные каталитическим системам на основе палладия, так и кардинально от них отличающиеся. В частности, ряд недавних исследований показывает, что высоковалентные частицы Ni(III) и Ni(IV) открывают доступ к новым процессам кросс-сочетания и беспрецедентным превращениям [1]. Ранее мы описали подход к получению металлосвязанных карбоксилатных радикалов, способных активировать C-H связи, основанный на реакции диацилпероксидов с Ni(OAc)<sub>2</sub> [2].



Настоящее исследование расширяет каталитический потенциал никеля в окислительной C-H функционализации органическими пероксидами и раскрывает новую модель реакционной способности - окислительное образование сложных эфиров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-10016.

### Список литературы:

1. Ananikov, V. P. *ACS Catal.* **2015**, 5, 1964.
2. Kuhn, L.; Vil', V.A.; Barsegyan, Y. A.; Terent'ev, A. O.; Alabugin, I. V. *Org. Lett.* **2022**, 24, 3817.

## ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНОЕ РОДАНИРОВАНИЕ АРЕНОВ. ПУТЬ ОТ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДО ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА

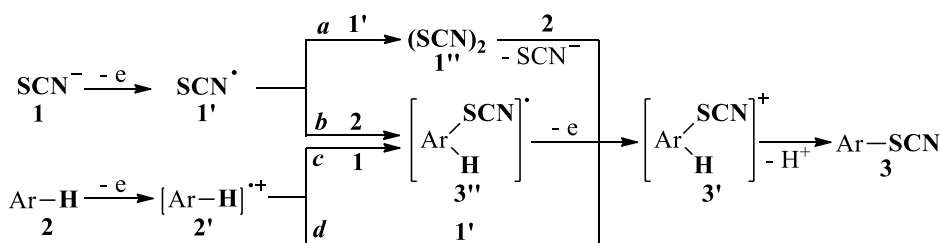
В. А. Кокорекин,<sup>1,2</sup> В. М. Ходонов,<sup>1</sup> А. С. Кудинова,<sup>1</sup> Н. В. Моисеева,<sup>1</sup> А. Е. Соколов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [vakokorekin@ioc.ac.ru](mailto:vakokorekin@ioc.ac.ru)

<sup>2</sup>Сеченовский университет, 119991 Москва, Трубецкая ул., 8, стр. 2

Электроокислительное тиоцианирование аренов – удобный инструмент для построения C-S-связей, а целевые арилтиоцианаты обладают биоактивностью и являются прекурсорами многих серо- и азот-содержащих соединений. В рамках развития данного направления с помощью циклической вольтамперометрии изучены наиболее вероятные механизмы тиоцианирования и выявлены ключевые интермедиаты процесса [1-2]:



В частности, впервые изменение высоты катодного пика было использовано как критерий оценки реакционной способности дироидана **1''** (одного из основных тиоцианирующих агентов, см. путь **a**). Кроме того, были эффективно реализованы ранее не описанные пути **b – d**, с участием тиоцианат-радикала **1'** и/или катион-радикала **2'**.

Систематизация полученных данных позволила предложить оригинальный метод предварительного экспресс-анализа вольтамперограмм смесей исходных реагентов **1** и **2**. Это позволяет еще на этапе планирования синтеза определить возможный механизм процесса, оценить его эффективность и найти наиболее оптимальные параметры для его последующей реализации с выходом к серии соответствующих тиоцианированных производных анилина, фенола, пиррола, индола, пиразола и пиразоло[1,5-*a*]пиримидина с выходом до 98%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (номер проекта 19-73-20259)

### Список литературы:

1. B.V. Lyalin, V.L. Sigacheva, A.S. Kudinova, S.V. Neverov, V.A. Kokorekin, V.A. Petrosyan, *Molecules*, **2021**, 26, 4749.
2. Y.N. Kozyrev, A.S. Mendkovich, V.A. Kokorekin, V.B. Luzhkov, A.I. Rusakov, *J. Electrochem. Soc.*, **2021**, 168, 125501.



## НИТРОКСИЛЬНЫЕ БИРАДИКАЛЫ: УНИКАЛЬНОСТЬ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ И НЕРЕШЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

А. И. Кокорин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Федеральный научный центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина 4. E-mail: alex-kokorin@yandex.ru*

<sup>2</sup> *Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, 115093 Москва,  
Сыромятников пер. 36*

Стабильные нитроксильные бирадикалы, впервые синтезированные независимо Э.Г. Розанцевым и А. Rassat в 1965 году, дают уникальную возможность изучения закономерностей и особенностей строения, внутримолекулярной динамики и реакционной способности таких систем [1, 2]. Высокая чувствительность метода ЭПР, хорошо развитая теория и сравнительная простота спектров ЭПР бирадикалов позволяют с высокой точностью определять их геометрию в застеклованных растворах, тип и особенности конформационных переходов. Количественный анализ внутримолекулярного электронного спинового обмена в стабильных бирадикалах в сочетании с квантово-химическими (DFT) расчётами позволяет адекватно описывать термодинамику конформационных переходов в бирадикалах в интервале величин обменного интеграла  $|J|$  от  $\sim 2.0$  до  $\sim 300$  Гс (6 – 900 МГц). По сути, нитроксильные бирадикалы являются дважды спин-мечеными молекулами, которые существуют в жидких растворах чаще всего в виде двух конформеров с переходами между ними, характеризующимися величиной обменного интеграла  $J_k$  и временем жизни  $\tau_k$   $k$ -й конформации [1].

В докладе будет рассмотрено современное состояние количественного анализа внутримолекулярных процессов в молекулах бирадикалов на примере ряда конкретных систем и сформулированы до сих пор нерешенные фундаментальные проблемы.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ. Рег. номер РК НИОКТР 122040500068-0.

### Список литературы:

1. Пармон, В.Н.; Кокорин, А.И.; Жидомиров, Г.М. *Стабильные бирадикалы* (Наука, Москва, 1980).
2. Kokorin, A.I. in: *Nitroxides. Brief History, Fundamentals, and Recent Developments*, by G.I. Likhtenstein (Springer, New York, 2020), Ch. 5, pp. 93-118.

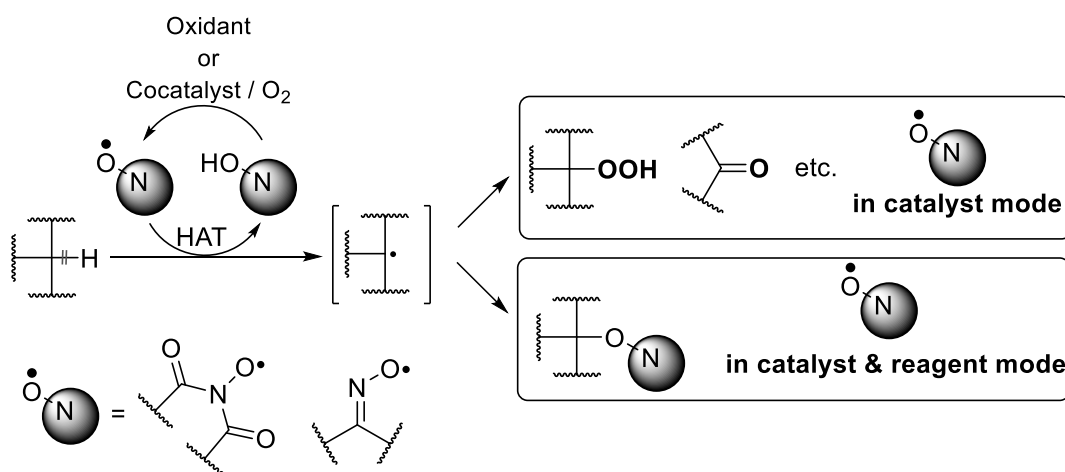
## ***N*-ОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ — РЕДОКС-ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ И РЕАГЕНТЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СН- ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ**

И.Б. Крылов, А.С. Будников, Е.Р. Лопатьева, М.И. Шевченко, А.В. Ластовко, Д.А. Лапшин,  
А.О. Терентьев

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: krylovigor@yandex.ru*

Окислительная СН-функционализация органических молекул, т.е. введение функциональных групп в органические субстраты в результате окислительного разрыва связей С–Н, является одним из важных направлений развития современной методологии органического синтеза. Эти процессы позволяют минимизировать количество стадий синтеза и отходов за счет прямого введения целевых функциональных групп в доступные исходные молекулы. *N*-оксильные радикалы занимают особое место в органической химии благодаря выдающейся стабильности радикального фрагмента NO и большому разнообразию структур и свойств таких радикалов [1]. Доклад посвящен электронодефицитным *N*-оксильным радикалам, обладающим уникальным сочетанием относительной стабильности к самораспаду с высокой активностью в СН-функционализации органических субстратов. В зависимости от условий реакции *N*-оксильные радикалы служат редокс-органокатализаторами или совмещают каталитическую функцию с ролью реагента для окислительного С–О сочетания.



Работа ведется при поддержке гранта РФФ 21-13-00205.

### **Список литературы:**

[1] Tretyakov, E. V.; Ovcharenko, V. I.; Terent'ev, A. O.; Krylov, I. B.; Magdesieva, T. V.; Mazhukin, D. G.; Gritsan, N. P. *Russ. Chem. Rev.* **2022**, 91, RCR5025.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДА И РАЗРЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛЬНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО- ПАРАМАГНИТНОЙ РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И. Куликов<sup>1</sup>, Н. А. Панджвани<sup>1</sup>, А. А. Верещагин<sup>2</sup>, Д. Спаллек<sup>1</sup>, Д. А. Лукьянов<sup>2</sup>, Е. В.  
Алексеева<sup>2</sup>, О. В. Левин<sup>2</sup>, Я. Берендс<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Свободный Университет Берлина*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский Государственный Университет*

*199034 Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9. E-mail: o.levin@spbu.ru*

Эффективные аккумуляторы являются ключевыми элементами для развития множества технологий. Литий-ионная система имеет ряд существенных недостатков с точки зрения безопасности аккумуляторов и ограниченности ресурсов для создания их компонентов. Аккумуляторы с полимерными электродными материалами, содержащими стабильные радикалы, являются относительно новой энергозапасующей системой. Однако их производительность отстает от их литий-ионных аналогов. Дальнейшее совершенствование технологии органических аккумуляторов требует понимания процессов зарядки и разрядки на молекулярном уровне. Методы магнитного резонанса могут сыграть ключевую роль для развития этой технологии, поскольку электронные спины являются уникальными локальными зондами для выяснения окислительно-восстановительных реакций в ОРБ. Методологические разработки, о которых сообщается в докладе, открывают новые возможности для разработки индивидуальных спин-чувствительных методов исследования ОРБ. Количественные эксперименты в режиме реального времени, а также эксперименты по импульсному электронному парамагнитному резонансу могут способствовать эффективной идентификации механизмов деградации аккумуляторов, а также процессов, ограничивающих транспорт заряда, и, таким образом, способствовать повышению эффективности экологически чистых альтернатив литий-ионным батареям. [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 22-43-04414.

### Список литературы:

1. I. Kulikov, N. A. Panjwani, A. A. Vereshchagin, D. Spallek, D. A. Lukianov, E. V. Alekseeva, O. V. Levin, J. Behrends, *Energy Environ. Sci.*, **2022**,15, 3275

## ДИНАМИЧЕСКОЕ И СПИРОСОПРЯЖЕНИЕ В ДИЗАЙНЕ УСТОЙЧИВЫХ АМБИПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

Т. В. Магдесиева, О. А. Левицкий, В. В. Сентюрин

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический  
факультет*

*119991 Москва, Ленинские Горы, 1/3. E-mail: tvn@org.chem.msu.ru*

Амбиполярность предполагает, что радикал способен давать достаточно устойчивый и катион (при одноэлектронном окислении) и анион (при восстановлении). Как создать такую молекулу? Какие структурные элементы будут наиболее действенны при молекулярном дизайне таких систем? В докладе будут рассмотрены два типа систем с открытой электронной оболочкой, в которых:

- Один и тот же радикальный центр участвует как в окислении, так и в восстановлении;
- Имеется два одинаковых центра, находящиеся в разных валентных состояниях, причем в редокс-процессах задействованы оба центра.

Помимо реакционного центра/центров, нужны донорные и акцепторные группы, стабилизирующие ионные состояния. Сопряжение является одним из главных инструментов стабилизации молекул в необычных валентных состояниях, однако классического  $\pi$ - $\pi$ - или  $p$ - $\pi$ -сопряжения, как правило, бывает недостаточно для решения проблемы амбиполярности. Спиросопряжение, кросс-сопряжение и динамическое сопряжение менее изучены и реже используются в дизайне устойчивых радикалов с заданными свойствами. Между тем, каждый из этих подходов открывает новые возможности для передачи электронных влияний между различными частями молекулы.

В докладе будут рассмотрены новые устойчивые O- и N-центрированные радикалы и смешанновалентные системы, проявляющие амбиполярные свойства, сконструированные с использованием элементов динамической стабилизации или путем спиросопряжения. Особое внимание будет уделено рассмотрению особенностей электронного строения радикалов, а также тому, как тот или иной путь делокализации спина/заряда влияет на свойства радикала и его редокс-форм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-13-00093.

### Список литературы:

1. Magdesieva, T.. *Electrochem Sci Adv.* 2021, e2100182
2. Sentyurin, V.; Levitskiy, O.; Magdesieva, T. *Current Opinion in Electrochemistry* **2020**, 24,15

## **ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ СПИНОВЫЕ ЗОНДЫ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ**

С.Н. Трухан, А.М. Чибиряев, О.Н. Мартьянов,

*ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

*630090 Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 5, E-mail: [oleg@catalysis.ru](mailto:oleg@catalysis.ru)*

Малая по сравнению с энергией химической связи величина кванта энергии, которая может приводить к изменению спиновых состояний парамагнитных частиц, не оказывая существенного влияния на целевые физико-химические процессы, открывает по истине огромные возможности для использования спектроскопии ЭПР для исследования межмолекулярных взаимодействий *in situ* в различных системах. Спектроскопия ЭПР традиционно используется для изучения подвижности парамагнитных частиц и динамики их локального окружения в различных средах, опираясь на хорошо разработанную теорию магнитного резонанса. Вместе с этим применение зондовой спектроскопии ЭПР для *in situ* исследования процессов, происходящих при повышенных температурах и давлениях, включая каталитические реакции и процессы формирования самих катализаторов, носителей и сорбентов, достаточно ограничено, что связано с рядом принципиальных трудностей и ограничений, которые имеют методы зондовой спектроскопии при использовании традиционных стабильных органических радикалов в качестве спиновых зондов. Еще большие сложности возникают при применении зондовой спектроскопии ЭПР для исследования поведения промышленно важных многокомпонентных многофазных углеводородных систем, таких как тяжелая нефть, в условиях, близких к условиям их добычи и переработки.

В настоящем докладе обсуждаются возможности применения зондовой спектроскопии ЭПР при использовании ванадийсодержащих спиновых зондов для решения широкого круга задач: от исследования дисперсионных взаимодействий, эффектов локальной концентрации и межмолекулярных взаимодействий при повышенных температурах и давлениях, включая суб- и сверхкритические водные флюиды, до исследования фазовой стабильности нефтяных дисперсных систем в различных внешних условиях, динамики локального окружения и процессов химической трансформации ванадилсодержащих асфальтенов при повышенных температурах и давлениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00065, <http://rscf.ru/project/21-13-00065/>)

# **ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ В "ДЫШАЩИХ" КРИСТАЛЛАХ. ТЕОРИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДОВ СПИН-КРОССОВЕРНОГО ТИПА**

В.А. Морозов

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

Соединения семейства "дышащих" кристаллов, содержащие обменные ян-теллеровские кластеры меди, известны своей способностью к многочисленным магнито-структурным переходам спин-кроссоверного типа. Такие переходы могут быть индуцированы изменением температуры, фото облучением или внешним давлением. В докладе излагается различные подходы для описания этих явлений, развитые в теории изинговских магнетиков, в том числе и метод распределений случайных полей. Это позволяет охватить не только чистые кристаллы, но и случай случайных примесей не ян-теллеровских металлов в "дышащих" кристаллах, которые подавляют кооперативные эффекты в термических переходах ян-теллеровских обменных кластеров, делая их более плавными.

Известно, что взаимодействие полимерных цепей является одним из важных физических факторов, влияющих на магнито-структурные переходы в соединениях "дышащих" кристаллов. Мы показываем, что межцепочечное взаимодействия может привести не только к усилению кооперативности магнито-структурных переходов обменных кластеров, но иногда даже к их замедлению.

Кинетика релаксации фотовозбужденных состояний в "дышащих" кристаллах обычно имеет самозамедляющийся характер в отличие от аналога этого явления - эффекта LIESST (Light-Induced Electron Spin-State Trapping), хорошо изученного для классических спин-кроссоверных соединений Fe(II). Явление самозамедляющейся кинетики связано с несколькими скоростями релаксации различных типов фотовозбужденных состояний в кристаллах, что объясняет различие кинетики релаксации при изменении интенсивности начального возбуждения, наблюдаемое в экспериментах по фотовозбуждению "дышащих" кристаллов.

## ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫЕ НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ ПИРРОЛИНОВОГО И ПИРРОЛИДИНОВОГО РЯДА КАК ОСНОВА СПИНОВЫХ МЕТОК НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Д. А. Морозов,<sup>1</sup> Ю. В. Хорошунова,<sup>1,2</sup> С. А. Добрынин,<sup>1</sup> Ю. И. Глазачев,<sup>3</sup> И. А. Кирилюк<sup>1</sup>

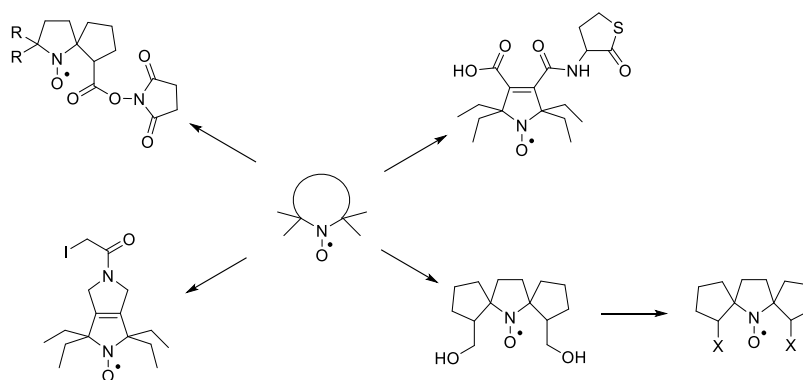
<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН  
630090 Новосибирск, просп. Лаврентьева 9. E-mail: [dmorozov@nioch.nsc.ru](mailto:dmorozov@nioch.nsc.ru)

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

<sup>3</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН

Нитроксильные радикалы ряда 3-пирролина и пирролидина нашли широкое применение в качестве спиновых меток и зондов в материаловедении, биофизике, структурной биологии и медицинской химии. Замена метильных групп в окружении нитроксильного фрагмента на более объёмные алкильные резко повышает устойчивость таких радикалов к восстановлению компонентами живых систем и открывает новые возможности для исследований биохимических процессов в тканях живых организмов и внутри клеток. Введение в пирролидиновые нитроксильные радикалы двух спиро-(2-гидроксиметил)циклопентановых фрагментов вблизи радикального центра приводит к значительному увеличению времени спиновой релаксации, что открывает двери к новым агентам для ДПЯ. Именно такие структуры могут сочетать высокую устойчивость с превосходными релаксационными параметрами, т.е., обладать уникальным набором характеристик для структурной биологии.

Нами разработаны способы синтеза различных пространственно затруднённых нитроксильных радикалов, на основе которых получены функциональные спиновые метки.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ 14.W03.31.0034.

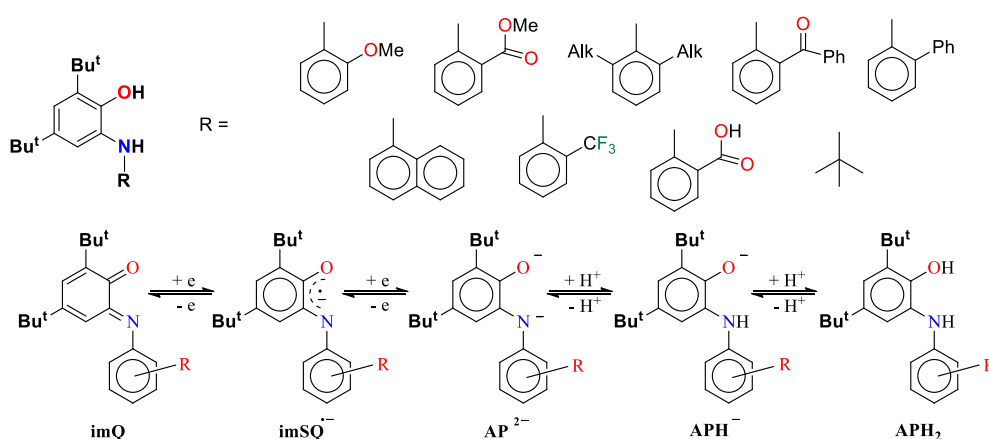
## ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫЕ О-АМИНОФЕНОЛЫ И О-ИМИНОХИНОНЫ В ДИЗАЙНЕ МАГНИТОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.В. Пискунов

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

630950 Нижний Новгород, ул. Троицина 49. E-mail: piskunov@iomc.ras.ru

Исследования в области химии комплексов с редокс-активными лигандами в настоящее время являются одним из перспективных направлений развития современной координационной и элементарной органической химии. Наиболее хорошо известными редокс-активными лигандами являются о-хиноны, альфа-диимины и большое число их разнообразных органических производных. Важной особенностью данного типа лигандов является их способность координироваться с металлом, находясь в анион-радикальной форме. Это предоставляет большие возможности по созданию систем с эффективно взаимодействующими в рамках одной молекулы парамагнитными центрами, что, в свою очередь, открывает пути к получению спиновых устройств и молекулярных магнитов. о-Аминофенолы (о-иминохиноны) – яркие представители органических лигандов, способных выступать в качестве редокс-активных в координационной сфере как переходных, так и непереходных металлов. Такие O, N-лигандные системы обладают широкими возможностями по функционализации, необходимой для целенаправленного дизайна целевых соединений с заданными свойствами. В настоящем докладе представлены результаты по синтезу и исследованию магнетохимических свойств комплексов металлов, полученных на основе анион-радикальной формы различных функционализированных о-аминофенолов.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (грант НШ-403.2022.1.3).



## АЛКОКСИАМИНЫ КАК МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЗОНДЫ В ПЛАЗМОН- ИНИЦИИРУЕМЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

П. С. Постников<sup>1</sup>, О.А. Гусельникова<sup>1,2</sup>, Д. А. Воткина<sup>1</sup>, П. В. Петунин<sup>1</sup>,

Е. В. Третьяков<sup>3</sup>, С.Р.А. Марк<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

634050 Томск, Ленина пр. 30, E-mail: [postnikov@tpu.ru](mailto:postnikov@tpu.ru)

<sup>2</sup> National Institute for Materials Science (NIMS)

1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

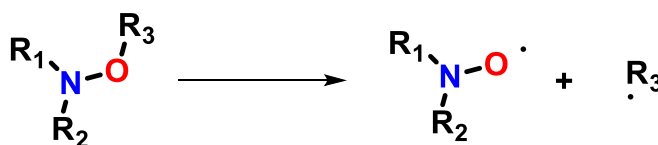
<sup>3</sup> Aix-Marseille Univ, CNRS, UMR 7273, ICR case 551,

Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France

<sup>4</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47

В настоящее время химия алкоксиаминов представляет собой одно из наиболее активно развивающихся направлений в области исследований стабильных органических радикалов и их прекурсоров [1]. Вместе с тем, применение алкоксиаминов не ограничивается лишь реакциями полимеризации или медицинской терапией. Реакция гомолиза алкоксиаминов является удобным инструментом для изучения механизмов активации органических соединений, особенно на границе раздела фаз между реакционной средой и материалом.



Особенно полезными данные превращения являются в изучении механизмов плазмон-индуцируемых реакций, где установление путей трансформации органических молекул представляет собой одну из актуальнейших задач для современной науки. В докладе будут представлены основные результаты авторского коллектива в данной области исследований [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Русско-Французского проекта № 075-15-2022-244 в рамках РНС “Колмогоров”.

### Список литературы:

- Audran, G., Bagryanskaya, E. G., Marque, S. R., Postnikov, P. *Polymers*, **2020**, 12, 1481;  
Audran, G., Marque, S. R., Mellet, P. *Acc. Chem. Res.*, **2020**, 53, 2828.

## **КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

А. Г. Стариков, А. А. Старикова, М. Г. Чегерев, В. И. Минкин

*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,  
344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2. E-mail: agstarikov@sfnedu.ru*

Магнитные материалы на основе органических соединений, в отличие от содержащих металлы с незаполненной электронной оболочкой, обладают малым весом, биосовместимостью, пластичностью и имеют хорошие перспективы использования в молекулярной электронике и спинтронике. С целью поиска немагнитных парамагнитных систем, способных найти применение в электронных устройствах будущих поколений, выполнено систематическое квантово-химическое моделирование органических молекул, содержащих от двух до четырех парамагнитных центров. Основу изученных соединений составили полиацены, переходящие при увеличении числа конденсированных колец в бирадикалоидное состояние, и триангулены, количество неспаренных электронов которых варьируется в зависимости от размера. В качестве парамагнитных групп использованы стабильные радикалы. Анализ обменных взаимодействий в изученных системах позволил выявить тетрадикалоидные соединения с различающимися по природе, но близкими по силе каналами обмена, что является предпосылками возникновения спиновой запутанности – важной характеристики квантовых битов. Среди триангуленовых производных найдены потенциальные органические магниты, представленные полиспиновыми молекулами, стабилизированными в высокоспиновых состояниях посредством ферромагнитных обменных взаимодействий. Изучение содержащих радикальные группы стильбенов привело к предсказанию соединений, изомеризация которых сопровождается переключением магнитных свойств. Все предложенные магнитно-активные системы представляют собой комбинацию известных структурных фрагментов, что позволяет ожидать получения предсказанных органических магнетиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2020-779) и Российского научного фонда (грант № 22-23-01006).

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ГЕНЕРИРОВАНИЯ И АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ И СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Д. Г. Яхваров

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН*

*420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8*

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет*

*420008 Казань, ул. Кремлевская, 18. E-mail: yakhvar@iopc.ru*

Создание новых высокоэффективных каталитических систем и функциональных материалов, обладающих уникальными электрохимическими, магнитными и каталитическими свойствами, является одним из ключевых приоритетов развития современной химии. В этом контексте сочетание электрохимических методов и классической синтетической химии является мощным инструментом для разработки и дизайна новых типов комплексных соединений и наноразмерных структур, обладающих практически полезными свойствами [1,2].

В настоящей работе представлены разработанные методы электрохимического генерирования активных форм металлоорганических катализаторов, протекающие с образованием радикальных частиц, а также применение метода *in situ* ЭПР-спектроскопии для получения высокоспиновых систем на основе магнитоактивных биядерных комплексов [3] и суперпарамагнитных наночастиц кобальта, никеля и железа [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № 4078.2022.1.3) и Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета «ПРИОРИТЕТ-2030».

### Список литературы:

1. Gafurov, Z.N.; Kantuykov, A.O.; Kagilev, A.A.; Sinyashin, O.G.; Yakhvarov, D.G. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *442*, 213986.
2. Yakhvarov, D.G.; Khusnuriyalova, A.F.; Sinyashin, O.G. *Organometallics.* **2014**, *33*, 4574.
3. Yakhvarov, D.; Trofimova, E.; Sinyashin, O.; Kataeva, O.; Lönnecke, P.; Hey-Hawkins, E.; Petr, A.; Krupskaya, Yu.; Kataev, V.; Klingeler, R.; Büchner, B. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4553.
4. Khusnuriyalova, A.F.; Petr, A.; Gubaidullin, A.T.; Sukhov, A.V.; Morozov, V.I.; Büchner, B.; Kataev, V.; Sinyashin, O.G.; Yakhvarov, D.G. *Electrochim. Acta.* **2018**, *260*, 324.

## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ФОТОРЕДОКС КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ РУТЕНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ

А.С. Абель<sup>а</sup>, А.Д. Харламова<sup>а</sup>, Г.В. Морозков<sup>а</sup>, А.Д. Аверин<sup>а</sup>,

А. Bessmertnykh-Lemeune<sup>б</sup>, И. П. Белецкая<sup>а</sup>

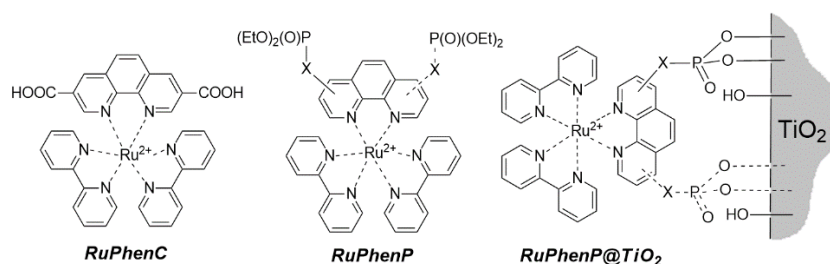
<sup>а</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы 1с3, e-mail: antonabel@list.ru

<sup>б</sup>École normale supérieure de Lyon, Laboratoire de Chimie, UMR 5182

Франция, Лион, Allée d'Italie 46

Фоторедокс катализ под действием видимого света (400-700 нм) нашел широкое применение в современном органическом синтезе, так как позволил в мягких условиях осуществлять различные реакции с участием органических радикалов. Наиболее часто используемыми катализаторами являются полипиридиновые комплексы рутения(II) и иридия(III), так как они обладают уникальным сочетанием свойств: эффективно поглощают видимый свет, имеют сравнительно большое время жизни возбужденного состояния и подходящие RedOx потенциалы. Однако, данные соединения весьма дороги, что ограничивает их использование. Одним из перспективных решений этой проблемы является обеспечение возможности эффективного отделения фотокатализатора от реакционной смеси для повторного использования.



В данной работе изучены подходы к получению регенерируемых катализаторов на основе замещенных комплексов рутения(II) с 1,10-фенантролином. В структуру комплекса вводились карбоксильные или фосфонатные группы, которые обеспечивают водорастворимость комплекса, что позволяет отделить катализатор от реакционной смеси путем экстракции в водную фазу. Также данные заместители могут служить в качестве якорных групп для иммобилизации катализаторов на неорганические оксидные подложки. В докладе будут рассмотрены подходы к синтезу функционализированных комплексов и особенности их применения в качестве фотокатализаторов различных реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 20-73-00103 и 19-13-00223П).

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПОЛИМЕРНО- ЦЕПОЧЕЧНОМ КОМПЛЕКСЕ $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{NN-Pz}^{\text{F}})]_n$ С ДИФТОРЭТИЛ- ЗАМЕЩЕННЫМ ПИРАЗОЛИЛНИТРОКСИЛОМ

А. С. Богомяков,<sup>1</sup> Г. В. Романенко,<sup>1</sup> Н. А. Артюхова,<sup>1</sup> Б. И. Уграк,<sup>2</sup>

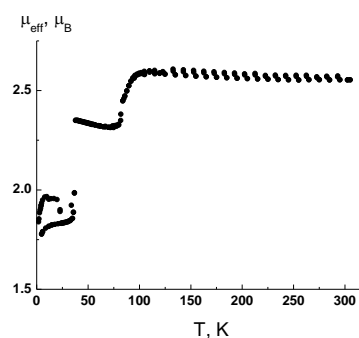
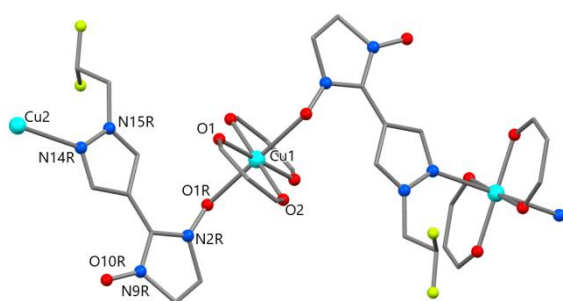
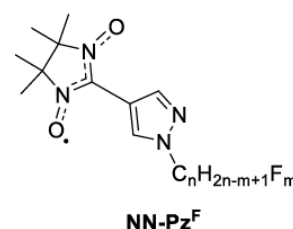
Е. В. Третьяков,<sup>2</sup> В. И. Овчаренко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт "Международный Томографический центр" СО РАН

630090, Новосибирск, ул. Институтская 3а. E-mail: bus@tomo.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Комплексы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с пиразолил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами относятся к классу "дышащих кристаллов", для которых обнаружены магнитно-структурные переходы, индуцируемые внешним воздействием. Размер и положение алкильного заместителя в пиразольном цикле определяют температуру и характер магнитно-структурных переходов. С целью изучения влияния электроноакцепторных свойств заместителя синтезирована серия N-фторалкилпиразолил-замещенных нитронилнитроксидов [1] и получены гетероспиновые комплексы  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с ними.



Исследование полимерно-цепочечного комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{NN-Pz}^{\text{F}})]_n$  с мотивом цепи "голова-голова" показало, что при низких температурах происходит двухступенчатый переход. Впервые для комплексов из класса "дышащих кристаллов" зафиксирован TIESST-эффект (Temperature Induced Excited Spin State Trapping). Метастабильное состояние стабильно при низких температурах, при 19 К время релаксации  $\tau_{1/2}$  составляет ~95 минут.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-29-08005).

### Список литературы:

1. A. Serykh, E. Tretyakov, P. Feduyshin et al. *J. Mol. Struct.* **2022**, 1269, 133739.  
doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133739

## ДИАЦЕТИЛИМИНОКСИЛ – СЕЛЕКТИВНЫЙ РАДИКАЛЬНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

А.С. Будников, И.Б. Крылов, М.И. Шевченко, А.В. Ластовко, А.О. Терентьев

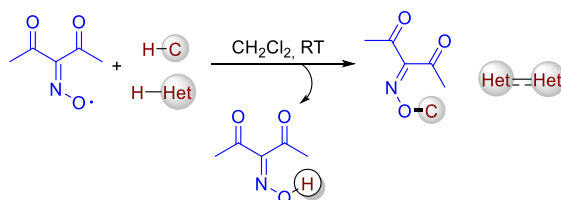
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: alsbudnikov@gmail.com*

Одной из новых тенденций в окислительной функционализации органических соединений является применение свободных радикалов. Примерами таких свободных радикалов являются имин-*N*-оксильные (оксимные) радикалы, которые нашли широкое применение для внутримолекулярных окислительных циклизаций с функционализацией связей С–Н и С=C. [1] Селективные межмолекулярные реакции с участием оксимных радикалов редки, предположительно из-за низкой стабильности большинства их представителей. [1]

Недавно наша группа синтезировала необычайно стабильный оксимный радикал - диацетилиминоксил. Несмотря на отсутствие объемных заместителей, он может храниться в растворе при комнатной температуре в течение продолжительного времени без разложения. [2]

В настоящей работе представлено первое исследование его реакционной способности в окислительной функционализации и дегидрировании соединений с разрывом связей О–Н, С–Н, N–Н и S–Н. Было обнаружено, что диацетилиминоксил является высокоселективным реагентом по отношению к субстратам, содержащим активированные связи С–Н или Het–Н. Также было показано, что диацетилиминоксил является исключительно эффективным перехватчиком стабилизированных и стерически затрудненных С-центрированных радикалов, которые не перехватываются стандартными реагентами, такими как ТЕМРО.



Работа ведется при поддержке гранта РФФ 21-13-00205.

### Список литературы:

1. I. B. Krylov, S. A. Paveliev, A. S. Budnikov, A. O. Terent'ev, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2020**, *16*, 1234–1276.
2. A.S. Budnikov, I. B. Krylov, A.V. Lastovko, S.A. Paveliev, A.R. Romanenko, G.I. Nikishin, A.O. Terent'ev, *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, *19*, 7581-7586.

## **N-МОНОЗАМЕЩЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> КАК РЕГУЛЯТОРЫ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

В.А. Волков<sup>1</sup>, М.В. Воронков<sup>1</sup>, В.С. Романова<sup>2</sup>, О.В. Ямскова<sup>2</sup>, Д.В. Курилов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119334, Москва, ул. Косыгина, 4. E-mail: vl.volkov@mail.ru*

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

<sup>3</sup>*ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
Ленинский просп., 47, Москва, 119991, Россия.*

Фуллерен C<sub>60</sub> – соединение, обладающее широким спектром эффектов на биологические системы, представляющих большой практический интерес для медицины, ветеринарии и сельского хозяйства. Поскольку C<sub>60</sub> практически нерастворим в воде, одним из наиболее перспективных способов его солубилизации является ковалентное присоединение аминокислот и пептидов. Механизм биологического действия соединений фуллерена связан, в значительной степени, с их способностью регулировать окислительный гомеостаз.

В ходе проведенных исследований была выявлена сильная отрицательная корреляционная связь между средним размером частиц, образуемых N-монозамещенными аминокислотными производными фуллерена в коллоидном растворе, и ингибирующей активностью этих соединений в отношении пероксирадикалов. Экспериментально показано, что механизм ингибирования свободнорадикального окисления аминокислотными производными фуллерена не связан с донированием атома водорода либо электрона, а также разрушением пероксидов. При добавлении солубилизованного производного фуллерена в среду с термоиницированной генерацией пероксирадикалов вначале наблюдается существенное снижение скорости гибели флуоресцирующей молекулы-мишени, однако затем эта скорость начинает возрастать и, спустя некоторое время взаимодействия фуллерена с радикалами, становится выше, чем в экспериментах без добавления изучаемого соединения. Вероятно, данный эффект связан с тем, что при присоединении радикалов по двойным связям фуллерена образуются фуллеренилрадикалы, менее склонные к рекомбинации, но способные к продолжению цепей окисления. Это явление необходимо учитывать при интерпретации биологических эффектов соединений фуллерена.



## ГОМОЛИЗ ЛАБИЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ КАК МЕТОД ГЕНЕРАЦИИ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ С ЗАКРЫТОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Воткина Д. Е.,<sup>1</sup> Петунин П. В.,<sup>1</sup> Гусельникова О. А.,<sup>2</sup> Sylvain Marque,<sup>3</sup> Постников П. С..<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30;

<sup>2</sup> National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044;

<sup>3</sup>Aix-Marseille University, CNRS, ICR, France;

E-mail: dev2@tpu.ru

Контролируемое образование радикальных частиц является основополагающим процессом в самых различных областях химической промышленности: от агентов для терапии онкологических заболеваний [1] до создания полимеров строго заданной структуры [2]. Гомолитический разрыв лабильных связей до сих пор является основным эффективным инструментом для генерации радикальных центров [3]. Для его реализации требуется использование специальных молекул-предшественников, которые при воздействии внешних стимулов образуют две радикальные частицы.

В фокусе нашего исследования находится гомолиз связи C-N в алкилированных вердазильных радикалах под действием температуры и света. Были определены основные кинетические параметры этой реакции и способы ее контроля. Более того, показана принципиальная возможность применения этих соединений в качестве инициаторов контролируемой радикальной полимеризации стирола и в роли эффективного агента фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Кроме этого, нами успешно показана возможность использования энергии плазмонного резонанса золотых наночастиц для инициации гомолиза алкоксиаминов. Было доказано, что механизм данного процесса подразумевает образование комплекса субстрат-металл с последующим внутримолекулярным возбуждением органической молекулы. Данный подход является более эффективным, экологичным и позволяет проводить реакцию в мягких условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-00077.

### Список литературы:

1. Pham, T. C., Nguyen, V. N., Choi, Y., Lee, S., Yoon, J., *Chem. Rev.*, 2021, 121(21), 13454.
2. Gigmes, D. (Ed.), RSC, 2016, 19
3. Sumida, Y., Ohmiya, H., *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(11), 6320.

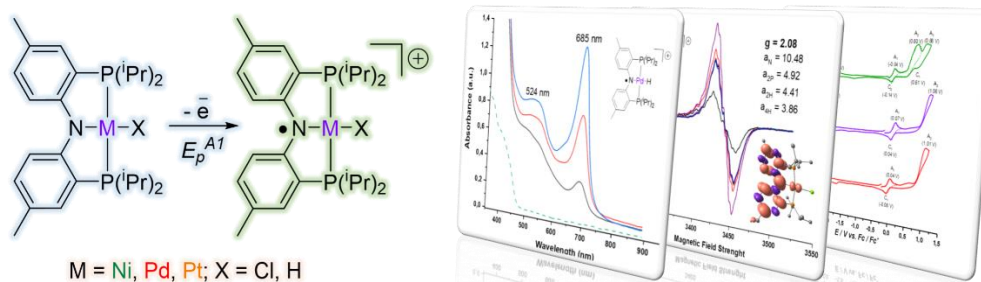
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ АМИНИЛ-РАДИКАЛЬНЫХ PNP ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II), Pd(II), Pt(II)

З.Н. Гафуров,<sup>1</sup> И.Ф. Сахапов,<sup>1</sup> И.К. Михайлов,<sup>1</sup> В.И. Морозов,<sup>1</sup> А.А. Кагилев,<sup>1</sup> Е.И. Гуцул,<sup>2</sup>  
В.А. Куликова,<sup>2</sup> В.А. Киркина,<sup>2</sup> Н.В. Белкова,<sup>2</sup> Д.Г. Яхваров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8. E-mail: zufargo@gmail.com

<sup>2</sup>ИНЭОС РАН, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1.

За последние десятилетия, лиганды пинцерного типа приобрели большое значение благодаря их способности тонко «настраивать» электронные свойства образованных ими комплексов [1]. В частности, включение амидо-, имидо- или нитридо- группы в структуру лиганда позволяет стабилизировать комплексы с азот-центрированными радикалами [2].



В данной работе, при использовании методов циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза, а также *in situ* ЭПР- и УФ-спектроскопии, установлено, что одноэлектронное окисление комплексов  $(PNP)MCl$  ( $M = Ni, Pd, Pt$ ) с пинцерным PNP-лигандом на основе дифениламина приводит к стабильным катион-радикалам, в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на лиганде. Более того, обнаружено, что электрохимически полученные гидридные производные  $(PNP)MH$  имеют подобное редокс-поведение.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № 4078.2022.1.3).

### Список литературы:

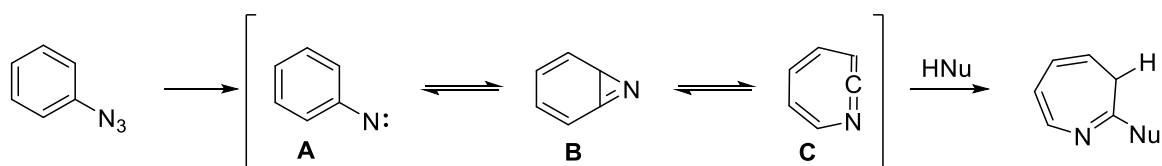
- Gafurov, Z.N.; Kantuykov, A.O.; Kagilev, A.A.; Kagileva, A.A.; Sakhapov, I.F.; Mikhailov, I.K.; Yakhvarov, D.G. *Molecules*, **2021**, *26*, 4063.
- Suarez, A.I.O., Lyaskovskyy, V., Reek, J.N., van der Vlugt, J.I., de Bruin, B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 12510.

## ФОТОИНИЦИИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ 2-АМИНОЗАМЕЩЁННЫХ 3H-АЗЕПИНОВ

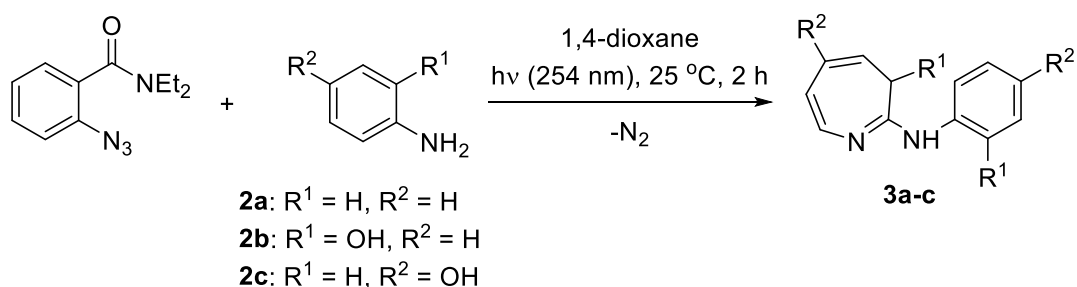
М. А. Гиричева, А. В. Будруев, А. В. Покровская

*Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского  
603022 Нижний Новгород, просп. Гагарина 23. E-mail: [m.a.giricheva@gmail.com](mailto:m.a.giricheva@gmail.com)*

Замещённые 3H-азепины могут быть получены фотолизом ароматических азидов в присутствии нуклеофилов: облучение арилазида приводит к расширению бензольного кольца с последовательным образованием синглетного арилнитрена **A**, бензазирина **B** и 1,2-дидегидроазепина **C** (циклического кетенимина) [1]. Дальнейшее присоединение амина происходит непосредственно к 1,2-дегидроазепину с образованием неустойчивого 1H-азепина, а дальнейшие [1,5] гидридные сдвиги приводят к наиболее термодинамически стабильным 2-замещённым 3H-азепинам:



В данной работе осуществлён синтез ряда 2-аминозамещённых 3H-азепинов **3a-c** фотоинициируемой реакцией диэтилового амида 2-азидобензойной кислоты **1** с различными аминами **2a-c**. Раствор реагентов в 1,4-диоксане (концентрация азидов **1** -  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 1.5 экв. амина **2**) облучали ртутно-кварцевой лампой низкого давления ( $\lambda=254$  нм) в течение 2 часов до полного распада азидов при комнатной температуре.



Азепины **3** выделены методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси гексана и этилацетата и охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии.

### Список литературы:

1. Singh M. S. Reactive intermediates in organic chemistry: Structure, Mechanism, and Reactions. – John Wiley & Sons, 2014.

## ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ В КОМПЛЕКСАХ

### 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТОВ ЛАНТАНОИДОВ С АМИНОБЕНЗОЛАМИ

П.С. Коротеев, А.Б. Илюхин, В.В. Минин, Е.А. Уголкова, Н.Н. Бреславская, Е.Н. Тимохина,

Н.Н. Ефимов

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 31. E-mail: nnefimov@narod.ru*

Одним из решений проблемы наличия в магнитных материалах на основе комплексов РЗЭ «спинового балласта» (диамагнитных лигандов) является использование в качестве лигандов стабильных органических радикалов, однако синтез подобных соединений является трудоёмким и многостадийным. Как было показано нами, превращение диамагнитных лигандов в магнитоактивные возможно при образовании комплексов с переносом заряда (КПЗ) между донором электронной плотности, например, ароматическим амином, и связанным с металлом лигандом, если последний имеет дефицит электронной плотности, в частности, 3,5-динитробензоатом (DNBZ) [1,2]. Благодаря ПЗ лиганд и амин приобретают частичный характер органических ион-радикалов, с незначительным вкладом радикальной структуры в случае *N,N*-диметиланилина в качестве донора [1] и существенным в случае *N,N,N',N'*-тетраметилфенилендиамина, однако в последнем случае выделение чистых комплексов осложнено образованием нескольких фаз [2]. Получена новая серия изоструктурных КПЗ 3,5-динитробензоатов Ln с диаминодуролом (DAD) [ $\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)_6(\text{DMSO})_4$ ] $\cdot 4(1,4\text{-(H}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{Me}_4)$  (Ln = Sm(1), Gd(2), Tb(3), Dy(4), Ho(5), Er(6), Y(7)) (Рис.1, слева). Вклад радикальной структуры был качественно подтвержден методом ЭПР и количественно оценен измерениями магнитных свойств (Рис.1).

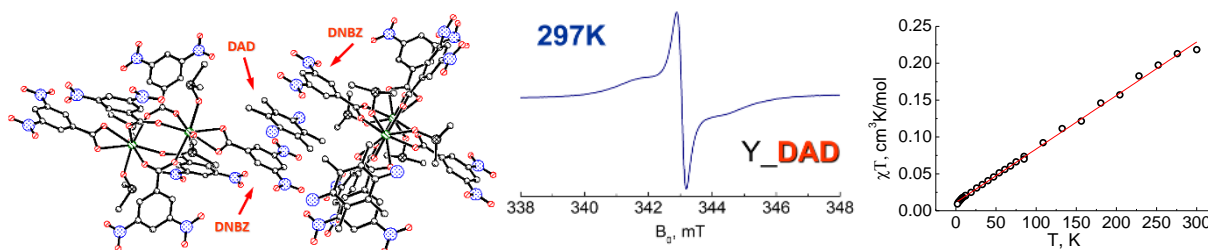


Рис. 1. Фрагмент структуры 1-7 (слева), спектр ЭПР (центр) и магнетизм комплекса 7 (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-10189.

#### Список литературы:

1. Koroteev, P.S.; Plyukhin, A.B.; Efimov, N.N.; Minin, V.V. et al., *Polyhedron*. **2015**, 89, 238.
2. Koroteev, P.S.; Plyukhin, A.B.; Efimov, N.N. et al., *Inorg. Chim. Acta*. **2016**, 442, 86.



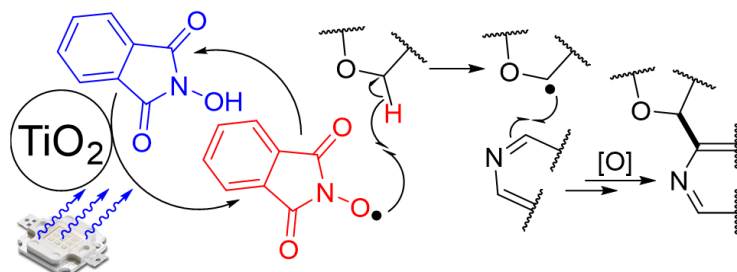
## ГЕТЕРОГЕННЫЙ ФОТОКАТАЛИЗ КАК ИНСТРУМЕНТ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА: РЕАКЦИЯ МИНИШИ В СИСТЕМЕ NHPI/TiO<sub>2</sub>

Е.Р. Лопатьева, И.Б. Крылов, А.О. Терентьев

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: elena.lopatyeva@gmail.com*

Реакция Миниши является одной из наиболее востребованных реакций функционализации  $\pi$ -дефицитных аренов с созданием связи C–C и играет важнейшую роль в медицинской химии [1]. В настоящее время активно разрабатываются новые синтетические подходы к проведению реакции Миниши, в том числе использующие фотокатализ, привлекательный метод «зеленой химии». В последние годы все больше усилий направляется на исследование гетерогенных фотокатализаторов, как более дешевых и доступных альтернатив органическим и металлокомплексным катализаторам. Легкость их отделения от реакционной смеси и возможность повторного использования делают их идеальным выбором для реакции Миниши, однако примеры их использования остаются единичными из-за их низкой эффективности и селективности.



Нами была разработана новая фотокаталитическая система, основанная на взаимодействии гетерогенного УФ-активного катализатора TiO<sub>2</sub> и органокатализатора N-гидроксифталимида [2]. Под действием света на поверхности TiO<sub>2</sub> генерируются фталимид-N-оксильные радикалы, которые расщепляют слабые связи C–H в простых эфирах с образованием C-центрированных радикалов, которые перехватываются  $\pi$ -дефицитными аренами с образованием продуктов Миниши. В реакцию успешно вступают различные гетероарены: хинолины, изохинолины, пиразины и пиридины.

*Работа ведется при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-13-00205).*

### Список литературы:

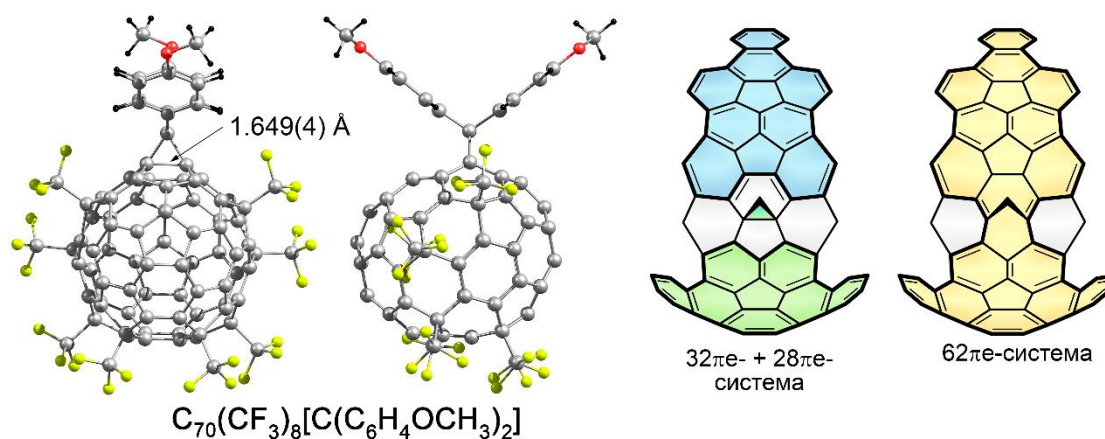
1. Duncton, M. A. *MedChemComm*, **2011**, 2, 1135
2. Krylov, I. B., Lopat'eva, E. R., Subbotina, I. R., Nikishin, G. I., Yu, B., Terent'ev, A. O. *Chin. J. Catal.* **2021**, 42, 1700.

## МОСТИКОВЫЕ АДДУКТЫ ТРИФТОРМЕТИЛФУЛЛЕРЕНОВ $C_{70}(CF_3)_8[CX_2]$ В НЕЙТРАЛЬНОМ И АНИОН-РАДИКАЛЬНОМ СОСТОЯНИЯХ

Н. С. Луконина, Т. С. Янкова, О. О. Семивражская, А. А. Горюнков

*Химический факультет, Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова  
119991 Москва, Ленинские горы, 1-3. E-mail: nsovchinnikova@gmail.com*

Ориентирующее влияние групп  $CF_3$  в  $C_s$ -симметричном изомере  $C_{70}(CF_3)_8$  обеспечивает селективность присоединения по околоэкваториальной двойной [5,6]-связи с образованием аддуктов  $C_{70}(CF_3)_8[CX_2]$ , где  $X = H, F, n-CH_3OC_6H_4$ , др. Аннелирование  $CH_2$  и  $CAr_2$  ведет к циклопропанованию каркаса с образованием т.н. «закрытой» конфигурации  $C_{70}(CF_3)_8[CX_2]$ , приводящей к фрагментации сопряженной  $\pi$ -системы каркаса. Напротив, присоединение группы  $CF_2$  сопровождается разрывом околоэкваториальной [5,6]-связи каркаса с образованием т.н. «открытой» конфигурации  $C_{70}(CF_3)_8[CX_2]$ , в которой сохраняется сопряженная  $62\pi$ -система. Формирование «закрытой» или «открытой» конфигурации аддукта  $C_{70}(CF_3)_8[CX_2]$  существенным образом влияет на его электронные свойства, что иллюстрируется данными циклической вольтамперометрии, спектроскопии поглощения и флуоресценции.



Пологое сечение ППЭ в аддуктах  $C_{70}(CF_3)_8[CX_2]$  вдоль связи, несущей мостиковую группу, открывает возможность обратимых превращений между «открытой» и «закрытой» её конфигурациями в зависимости от зарядового состояния молекулы. Конфигурация мостиковой группы в анион-радикале  $C_{70}(CF_3)_8[CX_2]^{\cdot-}$  была установлена методом ЭПР. Зарегистрированные спектры ЭПР демонстрируют хорошо разрешенную тонкую структуру, свидетельствующие об «открытой» конфигурации  $C_{70}(CF_3)_8[CX_2]^{\cdot-}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00468.

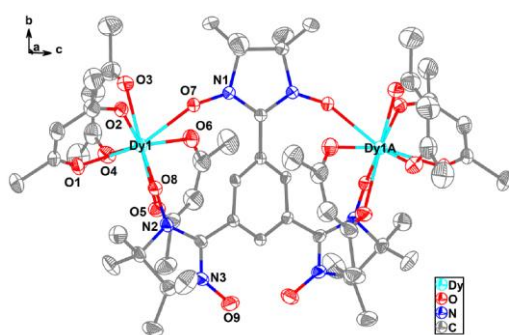
## МУЛЬТИСПИНОВЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИТРОКСИДОВ РЯДА ИМИДАЗОЛА

Д. Г. Мажукин, Ю. А. Тен, К. А. Ломанович, Т. В. Рыбалова

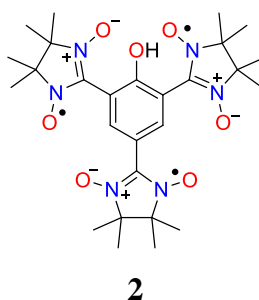
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

630090 Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 9. E-mail: dimok@nioch.nsc.ru

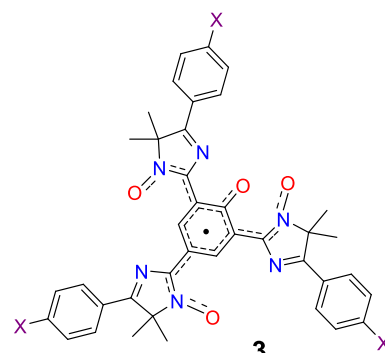
Полиспиновые органические парамагнетики, в частности, ди- и трирадикалы с различными остовами и функциональным окружением, представляют значительный интерес для создания магнитоактивных материалов, агентов динамической поляризации ядер, мультидентатных лигандов. Недавно на основе трис-нитронилнитроксильного радикала (тННР), имеющего парамагнитные фрагменты в *мета*-положении бензольного цикла [1] взаимодействием с Dy(hfac)<sub>3</sub> был получен биядерный пентаспиновый комплекс **1**, проявляющий свойства молекулярного магнетика [2].



**1**



**2**



**3**

Нами в настоящей работе на основе 1,3,5-триформилфенола синтезированы стабильный тННР с фенольной группой **2** и персистентные феноксил-нитроксиды ряда 4*H*-имидазола **3**. В докладе обсуждаются физико-химические характеристики полученных радикалов, влияние заместителя X на стабильность и методы дальнейшей синтетической модификации **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект 14.W03.31.0034. Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

### Список литературы:

1. Dulog, L.; Kim, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, 29, 415.
2. Xiao, Z.-X.; Miao, H.; Shao, D.; Wei, H.-Y.; Zhang, Y.-Q.; Wang, X.-Y. *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 9726.



## НОВЫЕ РЕАКЦИИ S-ЦЕНТРИРОВАННЫХ РАДИКАЛОВ

О.М. Мулина,<sup>1</sup> М.М. Доронин,<sup>1</sup> Л.А. Заикина,<sup>1,2</sup> Е.Д. Бокова,<sup>1,2</sup> А.О. Терентьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47*

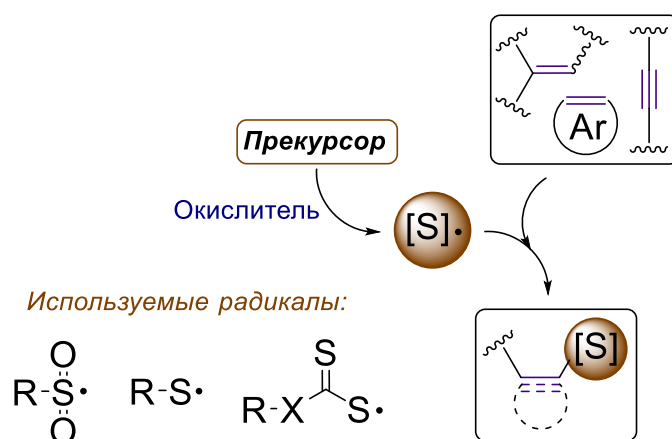
<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*

*125047 Москва, Миусская пл. 9*

*E-mail: mulya@ioc.ac.ru*

Сераорганические соединения широко используются в различных сферах человеческой жизнедеятельности. Традиционными методами получения сераорганических соединений различных классов являются ионные реакции по типу нуклеофил-электрофил, а также процессы, протекающие в координационной сфере металлов. В последние десятилетия стали активно исследоваться окислительно-восстановительные превращения с участием различных S-центрированных радикалов. Их основными преимуществами являются мягкость условий и многообразие механизмов, что позволяет получать структуры, труднодоступные традиционными синтетическими путями.

В рамках настоящего исследования был разработан ряд методов окислительной радикальной функционализации различных классов органических соединений с образованием связей углерод-сера и сера-гетероатом. Образование S-центрированных радикалов осуществлялось под действием солей металлов переменной валентности, электрического тока, а также системы фотокатализатор/видимый свет.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-29-08027).

## МНОГООБРАЗИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С НИТРОКСИЛЬНЫМИ МОНО- И БИРАДИКАЛАМИ

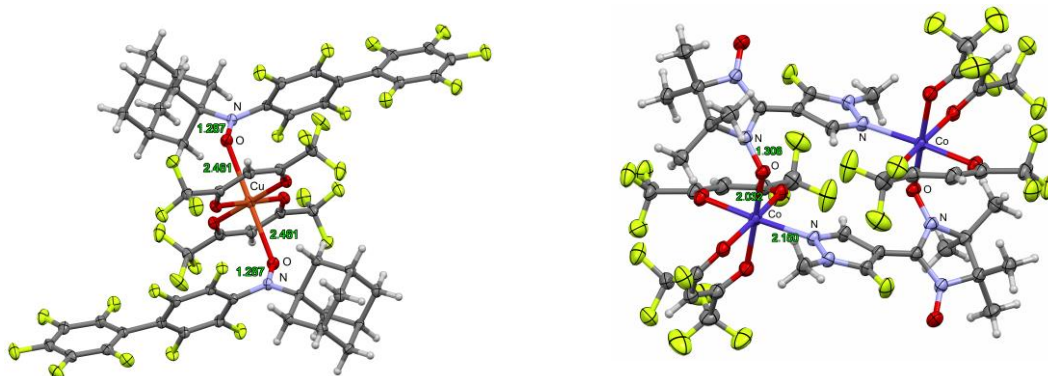
Д. И. Насырова<sup>1,2</sup>, М.Е. Миняев<sup>2</sup>, Е.Н. Кудрявцева<sup>2</sup>, Е. В. Третьяков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000,  
Москва, Мясницкая ул., 20. E-mail: [dinasyrova@ioc.ac.ru](mailto:dinasyrova@ioc.ac.ru)

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Российская  
Федерация, 119991, Москва, Ленинский просп., 47.

Комплексообразование ионов металлов с сопряженными нитроксилами с образованием гетероспиновых систем открыло новое направление в области молекулярного дизайна магнетиков [1, 2], которое интенсивно развивается в последние годы [3]. Поскольку абсолютное большинство таких комплексных соединений образует кристаллы, становится актуальным исследование особенностей их монокристаллической фазы.

Нами были изучены особенности кристаллического молекулярного строения координационных соединений 3d-металлов (в частности Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II)) с нитроксильными радикалами с различными заместителями: описан характер упаковки, связывание иона металла, а также изменение длин связей в радикальных фрагментах в сравнении с исходными лигандами. Установлено, что изученные органические радикалы образуют преимущественно биядерные комплексы и координационные полимеры в зависимости от характера заместителей в лиганде, однако для меди характерно образование моноядерных комплексных соединений. Также сопряженный нитроксильный радикал может выступать в качестве бидентантного лиганда.



### Список литературы:

1. J.S.Miller, D.Gatteschi. Chem. Soc. Rev., 40, 3065 (2011)
2. A.Caneschi, D.Gatteschi, R.Sessoli, P.Rey. Acc. Chem. Res., 22, 392 (1989)
3. E.V.Tretyakov, V.I.Ovcharenko, A.O.Terent'ev, I.B.Krylov, T.V.Magdesieva, D.G.Mazhukin, N.P.Gritsan, Russ. Chem. Rev., 2022, 91 (2)

## **ТЕРМОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ: РАЗВИТИЕ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ**

М.Ю. Орлов, Е.М. Чернова, Ю.Д. Орлов

*Тверской государственной университет, Тверь, Россия*

*170100, Тверь, ул. Желябова, 33 E-mail: Orlov.YD@tversu.ru*

Термохимия органических свободных радикалов, занимает особое положение в химической термодинамике. В мировой литературе имеется только одна монография, всесторонне рассматривающая указанное направление [1]. Результаты исследований, полученные за последние 20 лет, требуют дополнения и уточнения ряда положений и количественных данных этой монографии. Нами проводится соответствующая работа, предварительные результаты которой рассматриваются в предлагаемом сообщении.

Заметным шагом вперед стала публикация большой компиляции по величинам энергий диссоциации связей в органических соединениях [2]. Энергии диссоциации химических связей являются ключевыми величинами термохимии органических свободных радикалов; они требуют тщательного анализа, которого нет в указанных книгах. Важным аспектом в развитии термохимии органических свободных радикалов является определение энтальпий образования (ЭО) радикалов из энергий диссоциации связей при дефиците вспомогательных данных по ЭО молекул.

В монографии [1] представлены значения ЭО для 479-ти органических радикалов. За 20 лет, прошедших с момента выхода монографии [1], нами проводится систематическая работа по расширению базы данных по ЭО органических радикалов. В 14 публикациях, посвященных этому направлению нами на основании экспериментальных данных по энергиям диссоциации связей в органических соединениях и ЭО этих соединений впервые были определены ЭО 320 органических радикалов различного строения, в том числе ароматических, гетероциклических, сопряженных, содержащих атомы O, N, S, галогены, и пр.

Особого внимания заслуживают расчетные методы термохимии органических свободных радикалов, как феноменологические, так и квантовые. Расширение базы реперных данных является опорой для развития расчетных методов прогнозирования в данной области термохимии.

### **Список литературы:**

1. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. «Термохимия органических свободных радикалов», М.: Наука, 2001, -304 с.
2. Luo Y.-R. «Handbook of bond dissociation energies in organic compounds», L., N.Y., W.: CRC Press, 2003, -380 p.

## ЭЛЕКТРО- И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С УЧАСТИЕМ ВИНИЛАЗИДОВ

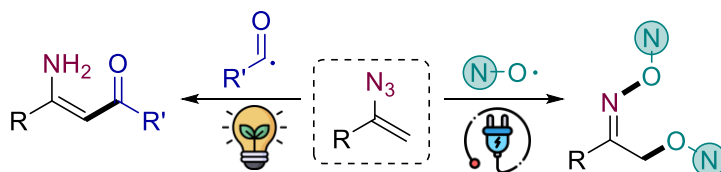
С. А. Павельев, О. О. Сегида, У. В. Федорова, А. Дворецкий, А. О. Терентьев

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: spavelyev@yandex.ru*

Селективная функционализация алкенов — одно из самых быстроразвивающихся и наиболее привлекательных направлений исследований в современной органической химии. Подходы к функционализации алкенов по ионным механизмам хорошо изучены и предсказуемы. Свободнорадикальные процессы изучены в гораздо меньшей степени несмотря на то, что они открывают принципиально новые возможности.

Винилазиды представляют собой соединения, содержащие двойную С=C связь и азидогруппу в геминальном положении. Эти субстраты обладают интересной реакционной способностью в радикальных реакциях: присоединение радикалов к связи С=C винилазидов приводит к отщеплению молекулярного азота и образованию нестабильных *N*-центрированных иминильных радикалов. В зависимости от условий проведения реакции дальнейшие превращения иминильных радикалов могут приводить к образованию разнообразных продуктов – енаминов, кетонов, азинов, *N*-гетероциклических соединений.



В настоящей работе обнаружены новые фото- и электрохимические процессы радикальной функционализации винилазидов. Фотохимическое гидроацилирование винилазидов под действием ацильных радикалов приводит к образованию енаминов. Продуктами электрохимического оксиаминирования винилазидов под действием *N*-оксильных радикалов являются *O*-замещенные оксимы с редким для органической химии фрагментом N-O-N. [1]

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00476.

### Список литературы:

1. Paveliev, S.A.; Segida, O.O.; Dvoretzkiy, A. *et. al. J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 10107-18116.

## **ПРИВЕДЕННЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ СДВИГИ — НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ДАННЫХ ЯМР ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ.**

А. А. Павлов

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

*119334 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: pavlov@ineos.ac.ru*

Существующие на сегодняшний день подходы к анализу спектров ЯМР парамагнитных соединений предполагают использование различных расчетных методов (квантово-химические и квантово-механические расчеты) для оценки контактного сдвига и конформационного анализа в растворе. Поскольку в основе таких расчетов содержится большое количество приближений, такой подход зачастую приводит к ошибочным результатам. Во многих случаях данные тех ядер молекулы, которые демонстрируют богатую конформационную динамику или содержат значительный контактный вклад, исключают из рассмотрения, что негативно влияет на достоверность результатов. Более того, в том случае, если большинство регистрируемых ЯМР ядер в молекуле имеют вышеуказанные недостатки, анализ спектров принципиально недостоверен.

Нами был разработан альтернативный подход к анализу данных парамагнитного ЯМР — метод приведенных парамагнитных сдвигов, в основе которого лежит теоретически-доказанное различие в температурной зависимости двух составляющих парамагнитного сдвига: контактного и дипольного.<sup>1</sup> Использование предлагаемого подхода позволяет решить ряд задач парамагнитного ЯМР, таких как соотнесение сигналов в спектре и уточнение магнитных свойств изучаемого комплекса. Апробация метода на ряде комплексов переходных металлов показала его эффективность в тех случаях, когда стандартные методы неприменимы.<sup>2</sup>

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-1301.2021.1.3.

### **Список литературы:**

1. Pavlov A.A., Nehr Korn J., Zubkevich S.V., Fedin M.V., Holldack K., Schnegg A., Novikov V.V. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 10746–10755.
2. Pavlov A.A., Novikov V.V., Nikovskiy I.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Aleshin D.Y. *Phys Chem Chem Phys.* **2022**, 24, 1167-1173.

## ПРИМЕНЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ В МЕДИЦИНЕ И ХИМИИ МАТЕРИАЛОВ

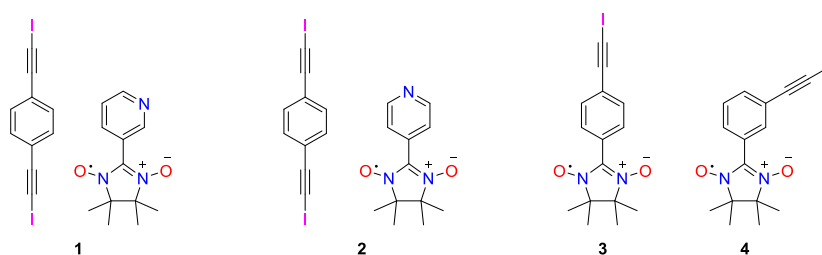
П.В. Петунин<sup>1</sup>, П.С. Постников<sup>1</sup>, Е.В. Плотников<sup>1</sup>, Е.В. Степанова,<sup>1</sup> Е.В. Третьяков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, 634050 Томск, пр. Ленина 30, E-mail:

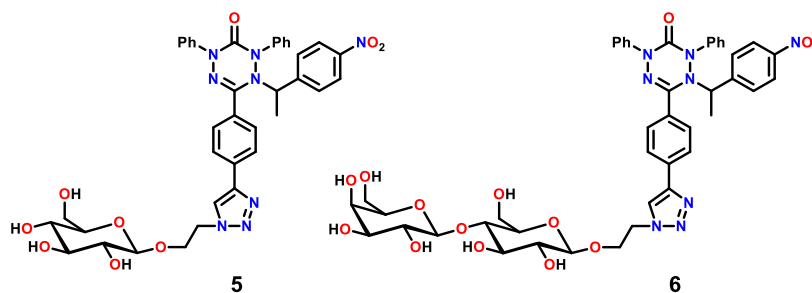
*petuninpavel@tpu.ru*

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, пр. Ленинский 47.

В фокусе внимания нашей лаборатории находятся стабильные органические радикалы нитронил-нитроксильного и вердазильного рядов. Первые привлекают наше внимание своей простотой синтеза, высокой стабильностью и способностью к формированию монокристаллов при кристаллизации из растворов. Все это делает их хорошими кандидатами для создания магнитных материалов на основе органических молекул. Представлены результаты кристаллизации пиридил-содержащих нитроксидов с донорами галогенной связи (**1** и **2**), а также результаты сокристаллизации нитроксидов, имеющих донор галогенной связи непосредственно в своей структуре (**3** и **4**).



В свою очередь, вердазильные радикалы благодаря своей структурной особенности способны нести несколько различных функциональных групп, чем мы и воспользовались в дизайне биологически-активных соединений **5** и **6**, которые были протестированы в качестве кислородонезависимых агентов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний.



Нам удалось совместить производные вердазильных радикалов с остатками глюкозы и лактозы, что привело к увеличению водорастворимости и биодоступности соединений **5** и **6**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-00077.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ МЕТОДОМ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО ЗОНДА

А.С.Порываев<sup>1</sup>, Д.М.Полюхов<sup>1</sup>, А.А.Ефремов<sup>1,2</sup>, А.А. Язикова<sup>1,2</sup>, М.В.Федин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Международный Томографический Центр СО РАН*

*630090 Новосибирск, ул. Институтская 3а.*

<sup>2</sup>*Новосибирский Государственный Университет*

*630090 Новосибирск, ул. Пирогова 2*

*E-mail: poryvaev@tomo.nsc.ru*

Металл-органические каркасы (МОК) в настоящее время очень популярны в связи с их многочисленными потенциальными применениями. Данные пористые материалы, состоят из ионов металлов или кластеров, соединенных органическими линкерами. МОК обладают большой площадью поверхности и находят применение в таких областях, как разделение и хранение газов, разделение смесей углеводородов, в качестве каталитических сред, а также в качестве нанокапсул для доставки лекарственных препаратов.

Нитроксильные радикалы инкапсулированные в металл-органические каркасы представляют значительный спектроскопический и практический интерес. Инкапсуляция спинового зонда имеет место, когда размер нитроксильного радикала достаточно мал, чтобы поместиться в полости МОК, но в то же время радикал достаточно велик, чтобы не иметь свободной диффузии между полостями МОК. При добавлении нитроксильного радикала к смеси где происходит в самосборка МОК спиновый зонд оказывается захваченным в полости и не может покинуть ее без разрушения МОК. В то же время он химически не связан с МОК и демонстрирует быстрое вращение, при комнатной температуре, демонстрируя спектр ЭПР аналогичный характерному для нитроксильного радикала в маловязких жидкостях. В серии работ, нами было показано, что спектр ЭПР ТЕМРО@МОК очень чувствителен к присутствию воздуха (кислорода) или органических растворителей: кислород приводит к резкому уширению спектра за счет диполь-дипольных взаимодействий, тогда как растворители может вытеснить воздух/кислород и приводить к сужению спектра до его нормальной формы в жидкостях. Исследование данного простого эффекта позволило найти оригинальное решение для таких задач как разделение изомеров ксилолов и бензола/циклогексана, стабилизация МОК под давлением и гранулировании частиц МОК.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10239,  
<https://rscf.ru/project/22-73-10239/>»

## НОВЫЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СМЕШАННЫХ ФОСФОНИЕВО-ИОДОНИЕВЫХ ИЛИДОВ В РЕАКЦИЯХ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ С АЦЕТИЛЕНАМИ

И.Д. Потапов<sup>1,2</sup>, М.В. Мотякин<sup>2,3</sup>, Т.Д. Некипелова<sup>2</sup>, Т.А. Подругина<sup>1</sup>

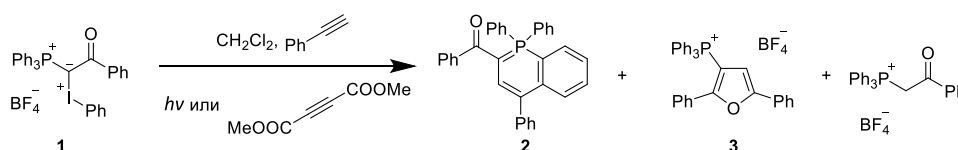
<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

<sup>2</sup>Институт Биохимической Физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,  
Российская Федерация, 119334 Москва, Косыгина, 4

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской  
академии наук, Российская федерация, 119991 Москва, Косыгина, 4.

e-mail: [redtum@mail.ru](mailto:redtum@mail.ru)

Смешанные фосфониево-иодониевые илиды (**1**) представляют собой интересный класс соединений, которые являются перспективной платформой для синтеза гетероциклических систем, в состав которых входит атом фосфора. Для синтеза фосфинолинов (**2**) и фосфонийсодержащих фуранов (**3**) используется реакция гетероциклизации смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами в хлористом метиле при УФ облучении или в присутствии диполярфила [1,2]:



Первоначально предполагалось, что реакция протекает по ионному механизму [1], однако было показано [3], что при фотолизе собственно илида **1** или его смеси с ацетиленами в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  образуются радикалы. Для установления роли радикалов в образовании продуктов методом ЭПР были исследованы радикалы, образующиеся при фотолизе **1** и его смесей с ацетиленом, в том числе с использованием спиновых ловушек. Была предложена природа и структура регистрируемых радикалов и показано их участие в образовании конечных продуктов реакции.

### Список литературы:

1. Matveeva, E.D.; Podrugina, T.A.; Taranova, M.A.; Borisenko, A.A.; Mironov, A.V.; Gleiter, R.; Zevirov, N.S. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2, 566.
2. Потапов, И.Д.; Вознярский, А.Ю.; Миронов, А.В.; Мотякин, М.В.; Некипелова, Т.Д.; Подругина, Т.А. *Изв. АН, Сер. хим.* **2022**, 5, 1027.
3. Некипелова, Т.Д.; Каспаров, В.В.; Коварский, А.Л., Воробьев, А.Х.; Подругина, Т.А.; Виноградов, Д.С.; Кузьмин, В.А.; Зефиоров, Н.С. *ДАН* **2017**, 474, 6, 707.



## ТЕРМО- И КОМПРЕССИОННО ИНДУЦИРУЕМЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С НИТРОКСИЛАМИ

Г. В. Романенко

*Институт "Международный томографический центр" СО РАН*

*630090 Новосибирск, ул. Институтская 3А. E-mail: romanenko@tomo.nsc.ru*

Основная проблема направленного дизайна новых функциональных материалов заключается в синтезе соединений predetermined строения, обеспечивающего появление требуемых свойств. Основой для этого могут служить значительные по объему систематические исследования, позволяющие проследить взаимосвязь свойств и строения соединений. Например, в координационных соединениях можно последовательно изменять наборы донорных атомов или функциональных групп в лигандах, размеры внешнесферных молекул или ионов, упаковку структурных фрагментов в кристалле и геометрию окружения иона металла, что особенно важно для магнитноактивных соединений. Весьма существенна и информация о влиянии на проявляемые соединением физические характеристики внешних параметров, таких как температура и давление [1].

В магнитоактивных соединениях изменение температуры и/или гидростатического давления может существенно повлиять на спиновую динамику. Поскольку, в отличие от структурных фазовых переходов, спиновые переходы обратимы и не приводят к химической деструкции соединения, они могут обуславливать функциональную активность вещества, в частности, как сенсора на внешнее воздействие.

В комплексах Cu(II) со стабильными нитроксильными радикалами отклик на изменение внешних условий проявляется как трансформация геометрии гетероспиновых обменных кластеров  $\{Cu-O^{\bullet}-N<\}$ , приводящая к изменению их магнитных свойств [2-3]. Высокая чувствительность данных комплексов к внешним воздействиям требует экспериментального изучения термо-компрессионно-индуцированных изменений структуры и важна для их практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-29-08005.

### **Список литературы:**

1. *Успехи химии*. **2022**, 91, RCR5028.
2. *Изв. АН. Сер. хим.* **2020**, 1530.
3. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 9187.

## МЕТОДОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТАЛИМИД-N-ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

О.О Сегида<sup>1</sup>, С. А. Павельев<sup>1</sup>, А. Дворецкий<sup>1,2</sup>, У.В. Фёдорова<sup>1,2</sup>, А. О. Терентьев<sup>1,2</sup>

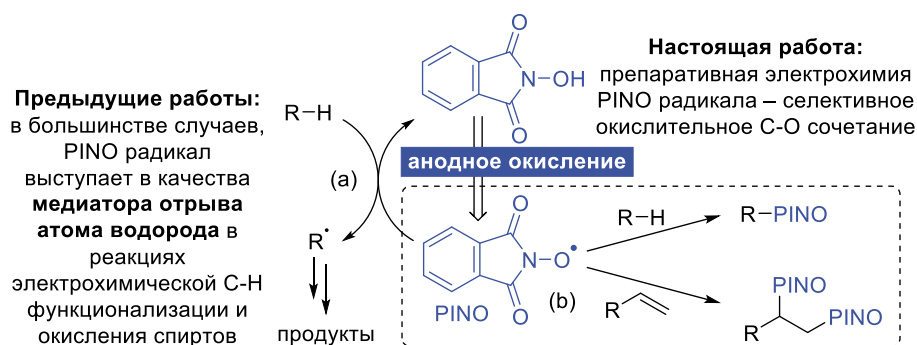
<sup>1</sup> Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, г. Москва, Ленинский  
проспект, 47

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

E-mail: [segoleg@gmail.com](mailto:segoleg@gmail.com)

В настоящее время электроорганический синтез является одним из наиболее активно развивающихся направлений современной органической химии. Большое внимание уделяется электрохимической C-H функционализации, окислительному сочетанию и дифункционализации алкенов. Такие процессы часто сопровождаются образованием активных C-, O-, N- и S-центрированных радикалов.

Препаративная электрохимия O-центрированных N-оксильных радикалов остается малоизученной и сложной темой. Имид-N-оксильные радикалы широко представлены во многих процессах C-O сочетания и дифункционализации алкенов, но в электроорганическом синтезе они используются ограниченно в качестве медиаторов C-H-функционализации и окисления спиртов (Схема 1, а).



**Схема 1.** Настоящая работа в контексте электрохимических свойств фталиимид-N-оксильного радикала.

В данной работе фталиимид-N-оксильные (PINO) радикалы, генерируемые на аноде из N-гидроксифталимида, используются для радикального окислительного сочетания в новых реакциях C-H функционализации и дифункционализации алкенов (Схема 1, б). [1, 2]

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект № 21-13-00205

### Список литературы:

1. Paveliev, S. A., Segida, O. O., et. al. *Org. Chem.* **2021**, *84*, 18107.
2. Paveliev, S. A., Churakov, A. I., et. al. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *18*, 3864.

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕРДАЗИЛОВ И РОЛЬ ВЕРДАЗИЛЬ-КАТИОНА

Тесленко Ф.Е.<sup>a</sup>, Ферштат Л.Л.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук, 119991,  
Москва, Ленинский проспект 47,  
*e-mail* [fete01@mail.ru](mailto:fete01@mail.ru)

Одним из самых распространённых методов синтеза вердазилов Куна **1**, являющихся стабильными органическими радикалами, является обработка формазанов **2** формальдегидом в щелочной среде (схема 1).

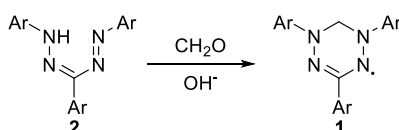


Схема 1. Синтез вердазилов **1**

В предыдущих работах изучались различные свойства вердазильных радикалов, однако вопрос о механизме их образования оставался открытым. Постулировалась циклизация формазанов **2** в лейковердазины **3** с дальнейшим окислением в стабильные радикалы (схема 2).

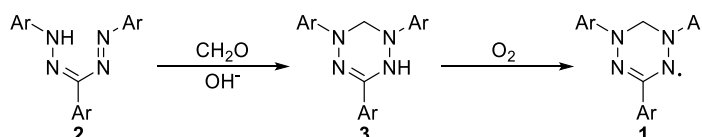


Схема 2. Постулируемый механизм образования вердазилов **1**

В ходе работы был изучен механизм этой реакции. С помощью квантовохимических расчётов, подтверждённых методом ЯМР, была обнаружена гомоароматичность вердазилиевого катиона **4**, вследствие чего в щелочной среде может произойти циклизация гидросиметилформазана **5** (схема 3). Тогда катион **4** может восстанавливаться формальдегидом до лейковердазила **3**, и его депротонированная форма **6** может сопропорционироваться с катионом **4** до искомого радикала **1**. Процесс был доказан успешным синтезом радикала в среде аргона без доступа кислорода.

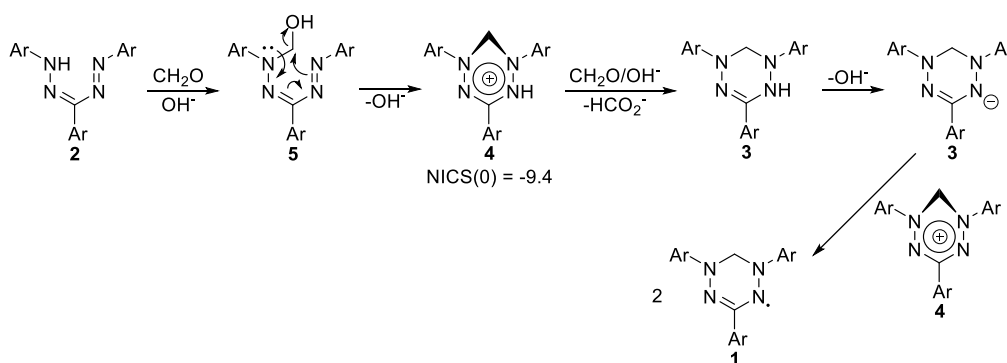


Схема 3. Механизм образования вердазилов **1**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках  
научного проекта № 21-33-70056.

## УФ-ИНИЦИИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЗИРИНИЛАЗИРИНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ИМИДАЗО[1,2-*a*]ПИРИДИНЫ

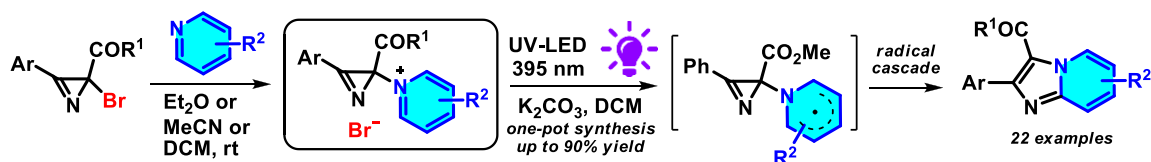
И.П. Филиппов, А.В. Агафонова, Г.Д. Титов, И.А. Сметанин, Н.В. Ростовский, А.Ф.

Хлебников, М.С. Новиков

*Институт Химии СПбГУ*

199034 Санкт-Петербург, Университетская наб. 7–9. E-mail: [25ifil@mail.ru](mailto:25ifil@mail.ru)

Производные имидазо[1,2-*a*]пиридина являются важным классом гетероциклов, многие представители которого проявляют разнообразную биологическую активность, а также находят применение в оптоэлектронике [1]. Известен целый ряд методов сборки такого имидазопиридинового каркаса, однако все они имеют серьезные ограничения по структуре и расположению вводимых в него заместителей. В настоящей работе предлагается принципиально новый метод синтеза имидазо[1,2-*a*]пиридинов из 2-бром-2*H*-азиринилов и пиридинов, ключевой стадией которого является образование промежуточных, ранее не описанных азиририлпиридиниевых солей. Нами был получен ряд галогенидов азиририлпиридиния и их бензконденсированных аналогов; оказалось, что галогениды неустойчивы в растворе и могут быть переведены в стабильные в растворе тетрафторбораты. Имея в своём распоряжении азиририлазириниевые соли, мы изучили возможность их трансформации в производные имидазо[1,2-*a*]пиридина. Было показано, что облучение растворов этих солей светодиоодом 395 нм в дихлорметане в присутствии карбоната калия позволяет получить целевые гетероциклические соединения с хорошими выходами.



На основании серии контрольных экспериментов, а также результатов квантово-химических расчётов и ЭПР-спектроскопии был предложен радикальный механизм образования имидазо[1,2-*a*]пиридинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-13-00044 с использованием ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Вычислительного центра» и «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

### Список литературы:

1. McKeown, M.R. et al. *J. Med. Chem.* **2014**, 57, 9019.

## ФРАГМЕНТАЦИЯ АЛКОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ КАК ИНСТРУМЕНТ В СИНТЕЗЕ $\omega$ -ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

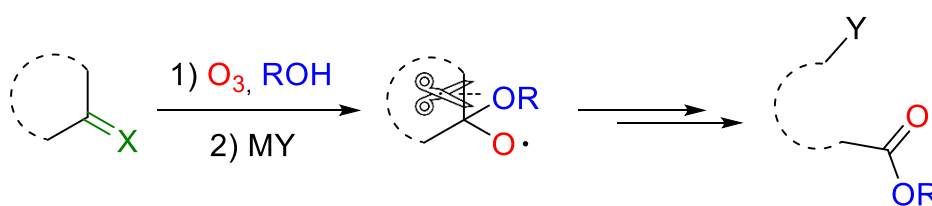
Д.И. Фоменков<sup>1</sup>, Р.А. Будехин<sup>1,2</sup>, И.А. Ярёмченко<sup>1,2</sup>, А.О. Терентьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, 119991, Москва,  
Ленинский проспект, д. 47

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047,  
Москва, Миусская площадь, д. 9  
e-mail: [cpl.fom@gmail.com](mailto:cpl.fom@gmail.com)

Органические пероксиды являются уникальным классом органических соединений, интересных не только с точки зрения проявляемой ими биологической активности, но и своим синтетическим потенциалом. Основной особенностью этого класса соединений является способность к образованию реакционноспособных O-центрированных радикалов. Данное свойство активно используется в промышленности, например, в кумольном методе синтеза фенола, в синтезе полимеров. Трансформация пероксидов является основой важнейших биохимических процессов, например, превращение простагландина G2 в простагландин H2.

Внутримолекулярные перегруппировки алкоксильных радикалов, перспективным источником которых являются органические пероксиды, открывают широкие синтетические перспективы [1]. Важнейшим ограничением процессов такого рода является требовательность исходных пероксидов к условиям выделения и хранения.



В настоящей работе представлен процесс радикального распада алкоксигидропероксидов, сгенерированных *in situ*, под действием солей различных металлов переменной валентности, приводящий к образованию  $\omega$ -замещенных сложных эфиров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-13-00205)

### Список литературы:

1. Murakami, M.; Ishida, N. *Chemistry Letters* **2017**, *46*, 1692.

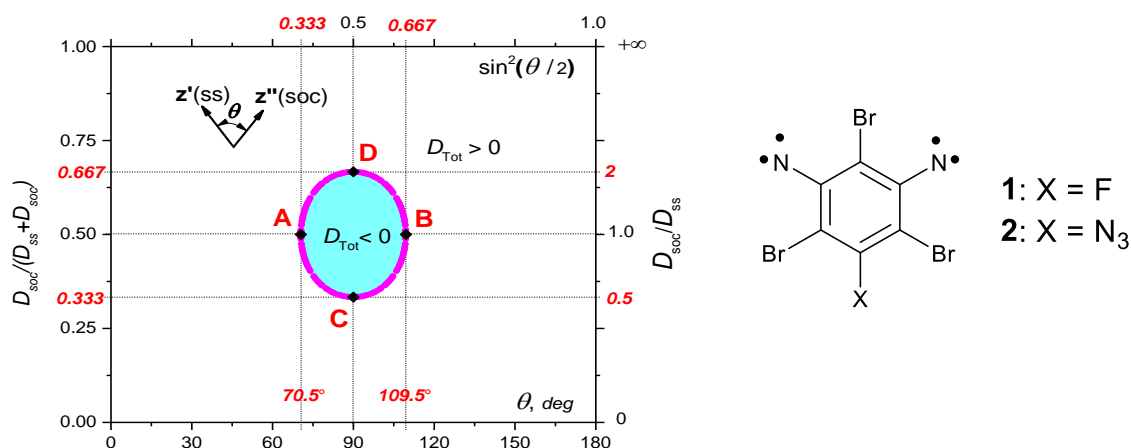
## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОСПИНОВЫХ НИТРЕНОВ

С. В. Чапышев, Д. В. Корчагин, А. В. Акимов, Е. Я. Мисочко

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
РАН

142432 Черноголовка, просп. Академика Семёнова 1. E-mail: chap@icp.ac.ru

Высокоспиновые нитрены представляют большой интерес для изучения молекулярного магнетизма, спинтроники и квантовой информатики [1,2]. Доклад посвящен вопросам фотохимического синтеза и спектральных (ЭПР, УФ, ИК) исследований разнообразных квинтетных динитренов и септетных тринитренов. Главным результатом работы стало строгое математическое описание зависимости величины и знака магнитной анизотропии высокоспиновых нитренов от спиновой плотности на нитреновых центрах и взаимной ориентации нитреновых связей C–N, а в случае бромзамещенных высокоспиновых нитренов, от соотношения вкладов и взаимной ориентации тензоров спин-орбитальных  $D_{soc}$  и спин-спиновых  $D_{ss}$  взаимодействий. Получены первые квинтетные тетрадикалы с отрицательной магнитной анизотропией  $D_{Tot} = -0.272$  (1) и  $-0.331$  (2)  $\text{cm}^{-1}$  по данным спектроскопии ЭПР W-диапазона (94 ГГц) [3].



Зависимость знака  $D_{Tot}$  от  $D_{soc}/D_{ss}$  и угла  $\theta$  для высокоспиновых молекул [3].

Работа выполнена по государственным заданиям АААА-А19-119070790003-7 и АААА-А19-119092390079-8.

### Список литературы:

1. Chapyshev, S. V.; Korchagin, D. V.; Misochko, E. Ya. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, *90*, 39.
2. Chapyshev, S. V.; Mendez-Vega, E.; Sander, W. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1259.
3. Korchagin, D. V.; Akimov, A. V.; Savitsky, A.; Chapyshev, S. V.; Misochko, E. Ya. *J. Phys. Chem. A* **2022**, <http://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c04211>.

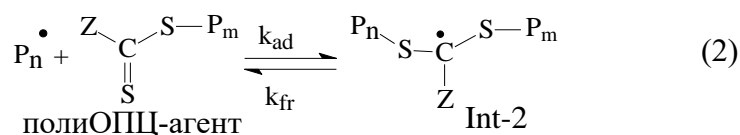
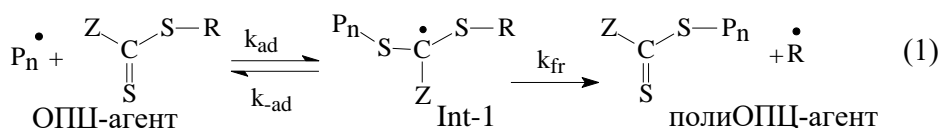
## РАДИКАЛЬНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ ПО МЕХАНИЗМУ ПРИСОЕДИНЕНИЯ-ФРАГМЕНТАЦИИ

Е. В. Черникова, В. Б. Голубев

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический  
факультет*

*119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр.3. E-mail: chernikova\_elen@mail.ru*

Макромолекулярный дизайн, предназначенный для создания функциональных полимеров с заданными характеристиками, является одним из приоритетных направлений современной полимерной химии. Исследования последних десятилетий, активно ведущиеся во всем мире, показали, что многие задачи макромолекулярного дизайна могут быть решены с помощью новых типов радикальных процессов, объединенных общим названием радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи. Среди известных на сегодняшний день типов подобных процессов наиболее перспективным вариантом является радикальная полимеризация в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ), протекающая по механизму присоединения–фрагментации:



Впервые систематически изучены закономерности радикальной гомо- и сополимеризации широкого ряда виниловых мономеров в присутствии агентов обратимой передачи цепи  $Z-C(=S)S-R$  и установлена взаимосвязь между кинетикой полимеризации и реакционной способностью радикальных интермедиатов  $Z-C^*(-SP_n)S-R$  и  $Z-C^*(-SP_n)S-P_m$  – специфических частиц данного процесса. Разработана методология определения констант скоростей элементарных стадий этого процесса, что позволяет предсказывать кинетическое поведение мономеров в полимеризации. Установлены особенности механизма полимеризации виниловых мономеров под действием ОПЦ-агентов наиболее важных классов – дитиобензоатов и симметричных тритиокарбонатов.

II Всероссийская конференция “Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты”,  
15-16 декабря 2022, ИОХ РАН, г. Москва

## **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**



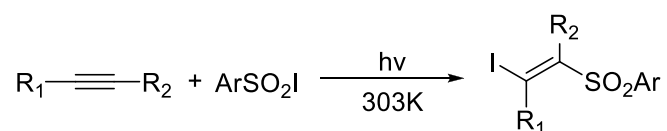
## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ИОДСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ ИНТЕРНАЛЬНЫХ АЛКИНОВ

В. А. Абрамов, М. А. Топчий, М. А. Рассказова, Е. А. Дрокин, Д. К. Исаева, И. П. Белецкая,  
А. Ф. Асаченко

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский просп. 29. E-mail: abramovv@yandex.ru*

Химия сероорганических соединений в последние два десятилетия является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей органической химии [1]. Это связано, в первую очередь, с тем, что многие серосодержащие соединения обладают высокой биологической активностью [2, 3].  $\beta$ -Галогенвинилсульфоны – весьма перспективные «строительные блоки» для получения различных соединений содержащих  $\text{SO}_2$ -группу. Разработка методов синтеза  $\beta$ -галогенвинилсульфонов в последнее время привлекает внимание многих исследователей.

Получение  $\beta$ -иодовинилсульфонов прямой бифункционализацией алкинов является наиболее атом-экономичным способом получения этого важного класса соединений. При этом фотокаталитическое иодсульфонилирование интернальных алкинов с помощью арилсульфонил иодидов является малоизученным.



В настоящей работе показано, что в условиях облучения видимым светом интернальные алкины реагируют с  $\text{ArSO}_2\text{I}$  с высоким выходом и стереоселективностью с образованием полностью замещенных  $\beta$ -иодовинилсульфонов. Была исследована реакционная способность диарил-, арилалкил- и диалкилалкинов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

### Список литературы:

1. Beletskaya I. P.; Ananikov V. P. Chem. Rev. **2011**, *111*, 1596.
2. Feng M.; Tang B.; Liang H. S.; Jiang X. Curr. Top. Med. Chem. **2016**, *16*, 1200.
3. Scott K. A.; Njardarson J. T. Top. Curr. Chem. **2018**, *376*, 5.

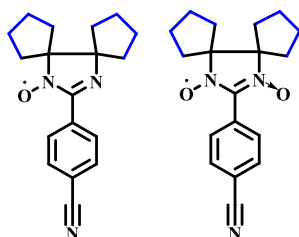
## МНОГОСПИНОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Н. А. Артюхова, Л. В. Заргарова, Г.А. Летягин, Г.В. Романенко,

А.С. Богомяков, В.И. Овчаренко

Международный Томографический Центр СО РАН

630090 Новосибирск, Институтская 3а. E-mail: natalya.artukhova@tomo.nsc.ru



Гетероспиновые комплексы на основе переходных металлов с нитроксильными радикалами 2-имидазолинового ряда – уникальные объекты, проявляющие разнообразные фазовые переходы, провоцирующие магнитные аномалии [1].

В ходе проведенного исследования были разработаны и реализованы способы получения новых нитроксильных радикалов: 2-(4'-цианофенил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила и 2-(4'-цианофенил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксила (рис. 1). Найдено, что взаимодействие  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с ними были получены гетероспиновые координационные полимеры цепочечного (линейного и лестничного) и слоистого строения. По результатам магнитных измерений было показано, что слоистый полимер  $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\text{L}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}\}_\infty$  при температуре 2 К демонстрирует ферромагнитное упорядочению спинов, таким образом является мягким ферромагнетиком.

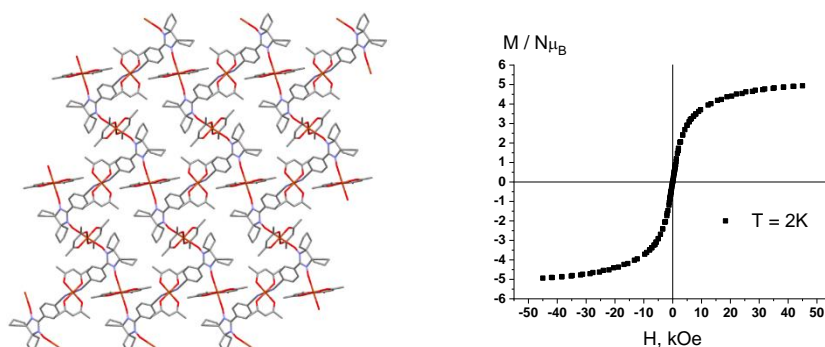


Рис. 1. Слоистый полимер  $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\text{L}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_{16}\}_\infty$ : внешний вид слоя и магнитное поведение

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-00315.

### Список литературы:

1. Ovcharenko, V. I., Bagryanskaya E. G. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* // Ed. M. Halcrow – John Wiley & Sons, Ltd, **2013**, 546.

## ФТОРИРОВАННЫЕ БЕНЗИМИДАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЫ

Н. А. Бакулева,<sup>1</sup> П. А. Федюшин,<sup>1</sup> А. А. Корлюков,<sup>2</sup> Н. П. Грицан,<sup>3</sup> А. А. Дмитриев,<sup>3</sup>  
А. Я. Акыева,<sup>1</sup> М. А. Сыроешкин,<sup>1</sup> Д. В. Стась,<sup>3</sup> М. А. Зыкин,<sup>4</sup> Н. Н. Ефимов,<sup>4</sup> Е. В. Третьяков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

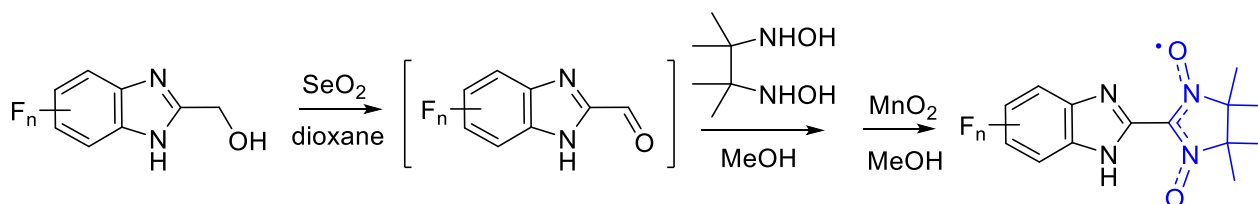
*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: NADYA15122000@icloud.com*

<sup>2</sup> *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*

<sup>3</sup> *Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН*

<sup>4</sup> *Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН*

Атом фтора обладает очень низкой поляризуемостью и самым сильным индуктивным эффектом, он является слабым акцептором по отношению к донорам водородной связи и лишь незначительно более липофилен, чем атом водорода. С целью выявления взаимосвязи между степенью фторирования парамагнитных систем и их свойствами получена серия фторсодержащих 2-бензимидазолил-замещенных нитронилнитроксилов (NN).



По данным РСА в твердой фазе радикалы образуют цепи за счет межмолекулярных водородных связей между NH-фрагментом и NO-группой или атомом N бензимидазольного фрагмента. Магнитный мотив 4-фтор-, 5-фтор-, 4,6-дифтор-, 4,5,6-трифтор-, 4,5,7-трифтор- и 4,5,6,7-тетрафторпроизводных представляет собой ферромагнитные цепочки с  $J/k_B \approx 20\text{--}40$  К. В 5,6-дифтор- и 4,5-дифторпроизводных расстояния между парамагнитными центрами велики, вследствие чего обменные взаимодействия слабы. По данным ЦВА парамагнетики окисляются обратимо, а их восстановление представляет собой квазиобратимый перенос электрона (механизм ЕС). По данным квантово-химический расчетов (M06-2X/6-31+G(d,p), модель сольватации SMD) введение атомов фтора в парамагнитные субстраты увеличивает их кислотность более чем на 5 порядков; величина  $\Delta pK_a = pK_a(\text{NN}) - 12.78$  (значение  $pK_a$  бензимидазола) изменяется от 1.94 до  $-3.15$ .

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект №21-73-20079).

## СПЕКТРОСКОПИЯ NOESY В ОПРЕДЕЛЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУРЫ СЛАБОРАСТВОРИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАДИКАЛАМИ

К.В. Белов, А.А. Дышин, М.А. Крестьянинов, М.Г. Киселев, И.А. Ходов

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*

*153045 Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: [iakh@isc-ras.ru](mailto:iakh@isc-ras.ru)*

Модернизация и перепрофилирование слабо растворимых лекарственных соединений обладающих биологической активностью является одной из актуальных задач современной фармацевтической и органической химии. Одним из путей повышения растворимости лекарственного препарата, как в водной среде, так и в различных буферных растворах, является микронизация. В последние десятилетия, получили широкое распространение методы микронизации на основе «зеленых» технологий, в том числе с использованием сверхкритических флюидов (СКФ), где в качестве растворителя используют сверхкритический диоксид углерода ( $\text{scCO}_2$ ). Одной из важных задач при микронизации лекарственных соединений с использованием СКФ технологий, является контроль получаемой полиморфной формы микронизированных кристаллов. Известно, что для ряда фенаматов, преобладающая конформация молекулы в насыщенном растворе определяет полиморфную форму кристалла. Таким образом, получив информацию о преобладающей конформации молекулы в насыщенном растворе  $\text{scCO}_2$ , используемого для скрининга в процессе микронизации, становится возможным предсказать вероятную полиморфную форму кристалла.

В данной работе проведен анализ конформационных предпочтений флуфенамовой кислоты (FFA), в насыщенном растворе  $\text{scCO}_2$ . Учитывая, что FFA обладает фармацевтической активностью при лечении ревматоидных заболеваний, и вместе с тем является слабо растворимым соединением, его микронизация с целью повышения растворимости и увеличения биодоступности, является перспективной задачей. Для получения информации о долях групп конформеров FFA были использованы современные подходы спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), в том числе на основе ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY). Полученные данные о распределении долей групп конформеров FFA в растворе  $\text{scCO}_2$  являются уникальными и вероятно станут надежной основой для проведения процессов микронизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-23-00793).

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ S-S СОЧЕТАНИЕ

*Е.Д. Бокова, О.М. Мулина, М.М. Доронин, А.О. Терентьев*

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,*

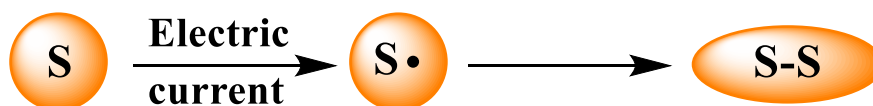
*Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9.*

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [EDBokova@gmail.com](mailto:EDBokova@gmail.com)*

В последние годы значительное внимание исследователей уделяется классам соединений, в относительно мягких условиях способных образовывать S-центрированные радикалы для получения продуктов C-S, S-N, S-S и S-O сочетания. Химические превращения таких структур открывают доступ к сераорганическим веществам, широко применяемым в качестве фунгицидов, репеллентов для животных и ускорителей вулканизации [1]. S-радикалы различной природы крайне удобны для функционализации предельных [2] и непредельных [3] соединений.

В данной работе разработан метод электрохимической димеризации S-центрированных радикалов, с помощью которого могут быть получены соединения с перспективными биологическими свойствами.



Процесс проводится в неразделенной электрохимической ячейке с использованием платинового анода и катода из нержавеющей стали, в качестве фонового электролита выступает иодид калия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №21-73-10016.

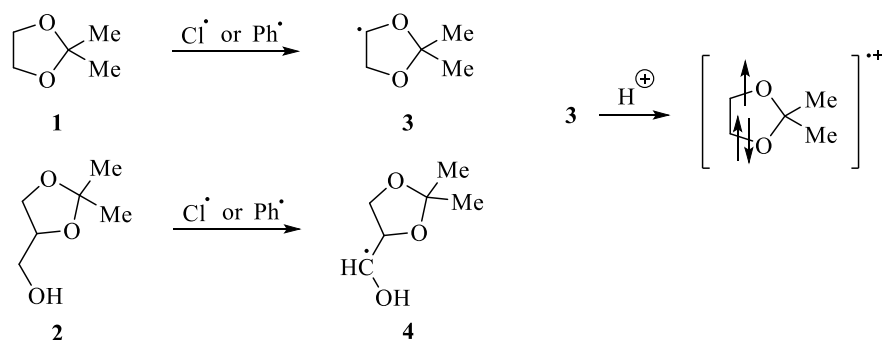
### Список литературы:

1. Dong, Z. B., Liu, X., & Bolm, C. *Org. Lett.* 2017, 19(21), 5916-5919.
2. Yang, C. L., Jiang, X. Y., Wu, Y. X., Hao, E. J., & Dong, Z. B. *Eur. J. Org. Chem.* 2022, 5, e202101293.
3. Lai, M., Wu, Z., Li, S. J., Wei, D., & Zhao, M. *J. Org. Chem.* 2019, 84, 17, 11135–11149

## МЕХАНИЗМ АНТИДЕТОНАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТАЛЕЙ В СПИРТСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНАХ

В. Б. Вольева, М. Н. Овсянникова, Т. В. Похолок, А. В. Рыжакова  
ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН  
119334 Москва, ул. Косыгина, 4. E-mail: [violetta.voleva@gmail.com](mailto:violetta.voleva@gmail.com)

Добавки циклических кеталей – 1,3-диоксоланов – (ЦК) к спиртосодержащим бензинам стабилизируют фазовое состояние склонного к обводнению топлива и улучшают октановые характеристики, превышая суммарный антидетонантный эффект индивидуальных кеталей и спирта. При исследовании механизма наблюдаемого синергического эффекта обнаружено, что ЦК обладают антирадикальной активностью. В реакциях ЦК **1** и **2** с радикалами  $\text{Cl}^\cdot$  и  $\text{Ph}^\cdot$  методом ЭПР зарегистрировано образование радикальных частиц, спектральные параметры которых соответствуют углерод-центрированным радикалам **3** и **4**.



При участии спирта как протодонора происходит образование комплексов с акцептированием протона гидроксильной группы дикислородным циклом ЦК. Окисление протонированных ЦК приводит к более стабильным циклическим катион-радикалам. Идентифицировать такие частицы оказалось возможным с привлечением структурных аналогов ЦК, бенздиоксоланов, при окислении которых в протонной среде генерируются достаточно стабильные для ЭПР-регистрации катион-радикалы.

Молекулярные комплексы, образующиеся при взаимодействии ЦК с органическими протодонорами, обладают свойствами ПАВ, способных к формированию гидратированных надмолекулярных структур. Внутри таких структур замедляется распад гидроперекисей, в результате чего процесс горения переходит из взрывного режима в стационарный, что объясняет синергизм пары кеталь-спирт.

### Список литературы:

Вольева В.Б., Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Малкова А.В., Похолок Т.В., Давыдов Е.Я. *ЖОрХ*. **2013**, 49, 458-461

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНА НАПОЛНЕННОГО ДИСУЛЬФИДОМ МОЛИБДЕНА

Г.Ш. Гасимова, Н. Т.Кахраманов, Н. Б.Арзуманова, Ю. А.Агаева, А. Л.Тагиева

*Институт Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования*

*AZ5004, Азербайджанская Республика, Сумгаит, ул. С.Вургуна, 124;*

*E-mail: gulnara.qasimova.68@mail.ru*

С целью улучшения физико-механических и других свойств крупнотоннажных полимеров и сополимеров, а также придания им новых дополнительных свойств, широко используются методы, основанные на включении в их состав различных добавок из числа наноразмерных частиц металлов, их оксидов, сульфидов, глины и др. [1-5].

Особое место среди технически важных полимеров занимают полимерные материалы наполненные дисульфидом молибдена. В настоящей работе приводятся результаты наших исследований по разработке композиционных материалов на основе крупнотоннажного полимера – полипропилена и молибдена дисульфида. Количество последнего варьировали в широком интервале (от 1 до 7 % масс.). Полимерные композиции, состоящие из рассчитанных количеств промышленного полипропилена (марки «Moplen») и молибдена дисульфида готовились путем их тщательного смешивания на вальцах при температуре 180-1900С (в течение 8-10 мин). Образцы для испытания готовились в виде пленки толщиной ~1-2 мм общепринятым методом. На разрывной машине определяли предел прочности на разрыв и относительное удлинение. Было установлено, что включение частиц дисульфида молибдена в состав полипропиленовой пленки оказывает влияние на его прочность и относительное удлинение. При использовании его в количестве 1-3% масс основные механические свойства пленки примерно одинаковы: предел прочности при растяжении составляет в среднем ~42 МПа, относительное удлинение составляет ~167%.

### Список литературы:

1. Ковалева Н.Ю., Бревнов П.Н. Синтез нанокомпозитов на основе полиэтилена и слоистых силикатов методом интеркаляционной полимеризации. *Высокомолекулярные соединения Серия Б*. 2004, т. 46, № 5. с.1045-1051.
2. Шайдурова Г.И., Малышева А.В. Аналитические исследования по реализации наноструктур в полимерных композициях. *Master's journals*. 2016, №2, с. 87-92.
3. Gasimova G.Sh., Gahramanov N.T., Pesetskiy S.S., Ibrahimova M.M., Gasimzade S.Kh.. Nanocomposites with the improved tribotechnical characteristics on the basis of polyolefins. *The USA Journal of Applied Sciences*. 2017, № 4, p. 6-9.

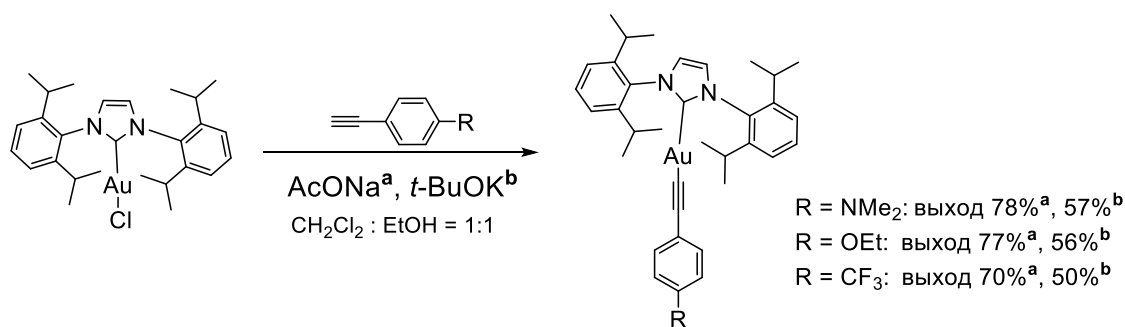
## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛКИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ AU(I)/NHC

М. В. Грудова, Д. О. Прима, В. П. Анаников

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [grudovamv@gmail.com](mailto:grudovamv@gmail.com)

Исторически золото привлекало внимание исследователей из-за стойкости к окислению и превосходной проводимости. На данный момент известны как *s*-, так и *p*-связанные ацетиленидные комплексы золота, в которых золото, как металлоорганический центр, обычно проявляет степень окисления +1 (реже +3) [1]. Комплексы LAu–C≡C–R получают по реакции LAuCl с терминальным алкином в присутствии сильного основания, а также с помощью реакции трансметаллирования через NHC комплексы Ag (I) или Cu (I) или же на основе реакции с карбеном [1,2].



В данной работе синтезированы новые NHC-связанные ацетиленидные комплексы золота (I). Полученные комплексы представляют собой достаточно стабильные на воздухе бежевые порошки, являющиеся тугоплавкими соединениями ( $t_{пл} \approx 225^\circ\text{C}$ , с разложением). Обнаружено, что комплексы стабильны при нагревании в дейтерированном диметилсульфоксиде до  $140^\circ\text{C}$ . Кроме того, в результате варьирования условий исследуемой реакции обнаружены диацетиленидные комплексы золота, детектируемые в отрицательно заряженных ионах с помощью масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-5199.2022.1.3.

### Список литературы:

1. a) M. C. Gimeno, A. Laguna. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 511–522. b) A. S. K. Hashmi. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180–3211. c) A. Furstner. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 3208–3221.
2. Scattolin, T., Tzouras, N. V., Falivene, L., Cavallo, L., & Nolan, S. P. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 9694-9700.



## ОКИСЛЕНИЕ 2-ЦИАНОТИОАКРИЛАМИДОВ НИТРИТОМ НАТРИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

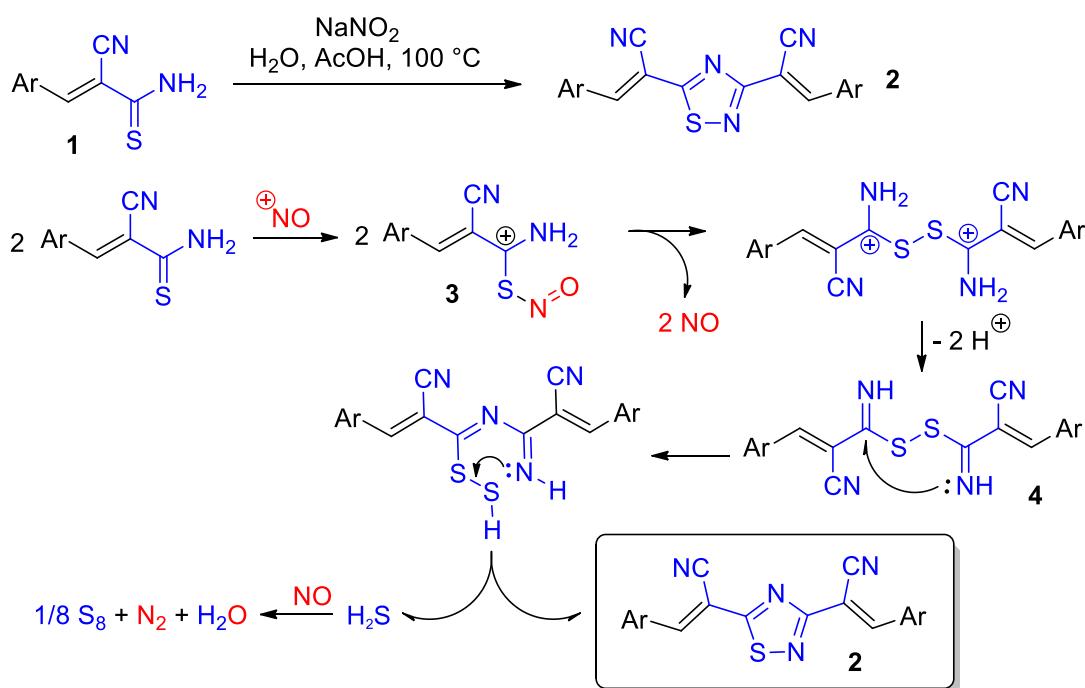
П. Г. Дахно, А. Г. Левченко, В. В. Доценко

Кубанский государственный университет

350040 Краснодар, Ставропольская ул. 149. E-mail: p.dahno@yandex.ru

Установлено, что при обработке тиоакриламидов **1** водным раствором  $\text{NaNO}_2$  в горячей уксусной кислоте образуются  $(2E,2'E)$ -2,2'-(1,2,4-тиадиазол-3,5-диил)бис[3-арилакрилонитрилы] **2** с колеблющимися выходами (62-87%).

Вероятный механизм реакции предполагает нитрозирование по атому серы в соответствии с принципом ЖМКО с образованием катионов **3**, что соотносится с литературными данными. Катионы **3**, по аналогии с имеющимися данными, теряют молекулу  $\text{NO}$  и вступают в окислительную димеризацию – вероятно, по радикальному механизму. Димеры **4** через внутримолекулярную циклизацию по описанной ранее схеме превращаются в 1,2,4-тиадиазолы **2**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Северо-Кавказского федерального университета (междисциплинарный проект «Синтез и антидотная активность в отношении гербицида 2,4-Д гетероциклических производных метиленактивных нитрилов») в рамках программы стратегического академического лидерства ПРИОРИТЕТ-2030.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ВИНИЛ АЗИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ *N*-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА

А. Дворецкий<sup>1,2</sup>, О.О. Сегиды<sup>1</sup>, У.В. Федорова<sup>1,2</sup>, С.А. Павельев<sup>1</sup>, А.О. Терентьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

119991, г. Москва, Ленинский проспект д. 47

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

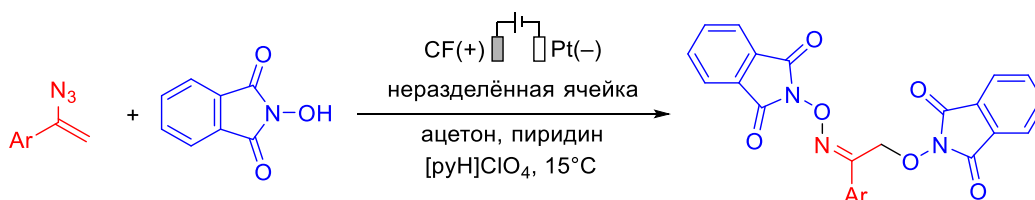
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

E-mail: 19dv.and.99@gmail.com

В настоящее время препаративная органическая электрохимия является одной из наиболее быстроразвивающихся областей современной органической химии [1]. Среди всего разнообразия электрохимических процессов можно выделить малоизученную группу реакций, в которых участвуют стабилизированные *O*-центрированные *N*-окисильные радикалы [2].

В последнее время активно исследуются реакции с участием винил азидов, в которых различные радикалы присоединяются к терминальному атому углерода кратной C=C связи с последующим выделением молекулы азота [3]. Как правило, в результате такого процесса образуется иминовый радикал, который в зависимости от условий, может претерпевать различные превращения.

В настоящей работе было обнаружено, что имид-*N*-окисильные радикалы, генерируемые на аноде из *N*-гидроксифталимида, селективно взаимодействуют с винил азидами с образованием *O*-замещённых оксимов с фрагментом N-O-N [4]. Главной особенностью данной работы является образование новой N-O связи в ходе рекомбинации иминового и имид-*N*-окисильного радикалов, синтезированных электрохимически.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-29-08027.

### Список литературы:

1. Frontana-Uribe, B. A.; Little R. D.; et. al. *Green Chem.*, **2010**, 12, 2099-2119
2. Nutting, J. E.; Rafiee, M.; Stahl, S. S. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9, 4834–4885
3. Hayashi, H.; Kaga, A.; Chiba S. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 23, 11981–11989
4. Paveliev, S.A.; Churakov, A.I.; Alimkhanova, L.S.; et. al. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 3864-3871

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНОГО КОМПОЗИТА ГИДРОГЕЛЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНОГО 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВОГО КОМПЛЕКСА Zn(II) МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

В.Н. Демидов<sup>1</sup>, С.М. Сухаржевский<sup>2</sup>, А.Г. Иванова<sup>1</sup>, Н.Е. Котельникова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2. E-mail: vndemidov@mail.ru

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Ресурсный центр «МРМИ», 198504, Петергоф, Университетский пр. 26

<sup>3</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, 19900, Санкт-Петербург, Большой пр. 31

Ранее методами ИК-спектроскопии, <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердой фазе, рентгеновского широкоугольного рассеяния и СЭМ были исследованы гибридные композиты суперпористых гидрогелей биополимера целлюлозы и биядерного электрон-избыточного 1,10-фенантроцианинового (PC) комплекса Zn(II) (желто-коричневой формы) (Zn(phen)(μ-PC’))<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>·HOAc (PC’ – мостиковый электрон-избыточный 1,10-фенантроцианиновый лиганд) [1]. В настоящей работе композит гидрогеля целлюлозы с этим PC комплексом Zn(II) впервые исследован методом спектроскопии ЭПР. Исследование проводили на спектрометре ELEXSYS E580 (X-диапазон) (300 K) в Ресурсном центре «МРМИ» СПбГУ.

А (1), В (1)      С (2)

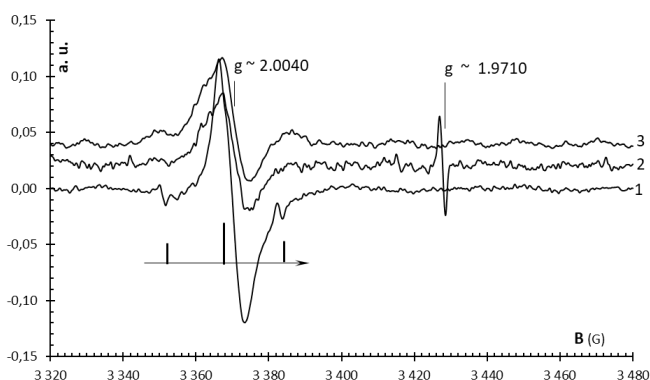


Рис. Спектры ЭПР гибридного композита:

исходный композит – **1**, композит после вакуумирования (40 мин) до остаточного давления 0,4 торр – **2**, композит после вакуумирования (3 ч) – **3**.

В спектре ЭПР исходного композита (спектр **1**) в области значений  $g=2.0040$  идентифицированы два различных парамагнитных центра (ПМЦ). Первый (**A**) характеризуется синглетной, достаточно интенсивной линией, а второй (**B**) представляет собой триплет равноотстоящих от максимума линий с отношением интегральных интенсивностей 1:2:1 и несколько большим значением  $g$ -фактора. В начальной стадии процесса вакуумирования (спектр **2**) центр **B** исчезает, появляется новый центр **C** с  $g$ -фактором 1.9710. Дальнейшее вакуумирование композита приводит к его исчезновению. Спектр **3** характеризуется одной линией, форма которой позволяет предположить, что она является суперпозицией 2-х линий, одна из которых по своим спектроскопическим характеристикам близка к ПМЦ **A**. Изменения в спектрах ЭПР, по-видимому, свидетельствуют о химическом взаимодействии в композите PC комплекса Zn(II) и целлюлозы.

1. Mikhailidi A., Saprykina N., Mokeev M., et.al. *Cellulose Chem. Technol.*, **2020**, 54, 869.

## **1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНЫ (БИ-1,10-ФЕНАНТРОЛИЛЕНЬ) Cd(II): ТЕРМОФИЗИКА НИЗШИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ТРИПЛЕТНЫХ БИРАДИКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МЯГКИХ КОЛЛОИДНЫХ СТЕКОЛ**

И.Б. Глебова<sup>1</sup>, А.Г. Бадалян<sup>2</sup>, В.Н. Демидов<sup>1</sup>, Р.Д. Рочев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН, 199034, Санкт-Петербург,  
наб. Макарова 2. E-mail: vndemidov@mail.ru

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург,  
Политехническая ул. 26

С целью исследования *температурно-* (термически) *доступных* низших электронных триплетных бирадикальных состояний в мягких коллоидных стеклах были синтезированы 1,10-фенантроцианины (би-1,10-фенантролилены) Cd(II) (**Cd(phen)<sub>n</sub>(μ-PC)<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>** (n= 0, 1, 2). Синтез этих координационных соединений был осуществлен в высокотемпературных расплавах phen·H<sub>2</sub>O и Cd(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O с использованием методологии *металл-ассистируемого недегидрогенативного* (суммарно *изогипсического*) C(sp<sup>2</sup>)H-сочетания координированных 1,10-фенантролинов. Полученные металлокомплексные мягкие коллоидные стекла содержат мостиковые фармакофорные *электрон-избыточные* 1,10-фенантроцианиновые (би-1,10-фенантролиленовые) (μ-PC) лиганды, в случае исходных *пурпурных* форм, и их редокс-производные (μ-PC'), в случае *желто-коричневых* форм.

Для *пурпурных* форм 1,10-фенантроцианинов (би-1,10-фенантролиленов) Cd(II) измерены ЭСП в растворах хлороформа, ацетонитрила, ДМСО, ДМФА. В ЭСП в видимой области спектра наблюдаются интенсивные полосы электронных π<sub>n</sub>→π\*- (для 1,10-фенантроцианинов) и π\*<sub>i</sub>→π\*<sub>i+1</sub>- (для би-1,10-фенантролиленов) переходов.

Метод ЭПР позволил обнаружить в полученных металлокомплексных мягких коллоидных стеклах (их *пурпурных формах*) уже при температуре 300 К синглетные сигналы с g-фактором около 2.0003 (ΔB<sub>p</sub> ~ 8 Гс), которые можно отнести к *низшим электронным триплетным бирадикальным* состояниям, ранее обнаруженным в аналогичных по природе стеклообразных *пурпурных* 1,10-фенантроцианинах Zn(II). Стеклообразные 1,10-фенантроцианины (би-1,10-фенантролилены) Cd(II), охарактеризованные в настоящей работе, представляют значительный интерес для исследования *in vitro* и *in vivo* их возможного термо- и фото-активируемого цитостатического действия.

*Изучение ЭПР комплексов было проведено в Лаборатории микроволновой спектроскопии кристаллов отделения физики твердого тела Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН на спектрометре ЭПР (Bruker, 9.5 ГГц, X).*

## РЕКОМБИНАЦИЯ 1,1-ДИМЕТИЛПРОПИЛПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Т. Г. Денисова, В. Ф. Шувалов

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432, Россия.

E-mail: [denisovav@icp.ac.ru](mailto:denisovav@icp.ac.ru)

При окислении разветвленных углеводородов, содержащих третичные атомы углерода, образуются и ведут цепную реакцию преимущественно третичные пероксильные радикалы. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в сочетании с методом остановленной струи (ОС) изучена кинетика и измерены константы скорости рекомбинации 1,1-диметилпропилпероксильных радикалов в полярных растворителях: воде, метаноле и их смесях. Пероксильные радикалы генерировали при смешении растворов сульфата  $\text{Ce}^{4+}$  и 1,1-диметилпропилгидропероксида. Наблюдаемый сигнал электронного парамагнитного резонанса пероксильного радикала представляет собой синглет с  $g$ -фактором  $2.015 \pm 0.001$  и шириной линии  $\Delta H = (1.36 \pm 0.02) \times 10^{-3}$  Тл в метаноле и  $\Delta H = (9.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$  Тл в воде. Измеренные константы скорости рекомбинации радикалов  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}_2^{\cdot})\text{CH}_2\text{CH}_3$  при температуре 298 К равны:  $2k_t = (3.9 \pm 0.4) \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> в воде и  $2k_t = (5.2 \pm 0.5) \times 10^3$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> в метаноле. Установлена линейная зависимость между  $\ln(2k_t)$  и функцией Кирквуда  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ , где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды, что указывает на важную роль неспецифической сольватации в рекомбинации третичных пероксильных радикалов. При окислении разветвлённых углеводородов, содержащих третичные атомы углерода, образуются и ведут цепную реакцию преимущественно третичные пероксильные радикалы. Их рекомбинация изучена; доказано, что она протекает в несколько стадий [1 – 2].

Для всех полученных значений  $2k_t$  наблюдается хорошая линейная корреляция  $\ln(2k_t)$  от  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  при  $\epsilon = 33\text{--}78$ , которая имеет вид:

$$\ln(2k_t) \sim (157.3 \pm 6.3) (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1).$$

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации ЦИТИС АААА-А19-119071190045-0

### Список литературы:

1. Denisova, T.G.; Shuvalov, V.F. *Kinetics and Catalysis*, **2016**, 57, 25.
2. Denisov, E.T., Denisova, T.G., Trepalin, S.V., Drozdova, T.I. *Data Base of Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry*. Boca Raton, FL: CRC Press. Taylor and Francis Group, **2005**.

## **ФЕРРОПТОЗ-ИНДУЦИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ**

А.А. Дзеранов<sup>1,2</sup>, Д. Саман<sup>1</sup>, Е.Ю. Коган<sup>1</sup>, Л.С. Бондаренко<sup>1</sup>, Р.К. Баймуратова<sup>3</sup>, Г.И.  
Джардималиева<sup>1,3</sup>, Н.С. Тропская<sup>1,2</sup>, К.А. Кыдралиева<sup>1</sup>

*1. Московский авиационный институт (национальный исследовательский  
университет), Москва*

*2. НИИ скорой помощи имени Н.В. Склифосовского, Москва*

*3. Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии РАН, Черноголовка, Московская область*

*E-mail: arturdzeranov99@gmail.com*

Новая альтернативная противораковая терапия путем контролируемого ферроптоза требует разработки «smart» железосодержащих препаратов, способных контролируемо индуцировать в результате реакции Фентона активные формы кислорода в условиях опухолевого микроокружения. В настоящем исследовании получены железосодержащие препараты на основе наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$  в металлорганической координационной полимерной (МОКП) матрице на основе комплексов железа (III) с терефталевой кислотой. Состав и морфология полученных соединений исследованы методами элементного анализа, РФА, Рамановской и ИК-спектроскопии, РФЭС, ПЭМ и СЭМ, текстурные характеристики – методом низкотемпературной адсорбции азота, получены магнитные характеристики.

Исследование концентрации  $\bullet OH$ -радикалов в присутствии  $H_2O_2$  (реакция Фентона) методом УФ-спектрофотометрии по изменению интенсивности окраски метиленового синего показало, что добавление наночастиц  $Fe_3O_4$  приводит к более медленному высвобождению  $\bullet OH$  (скорость деградации метиленового синего, рассчитанная по уравнению Михаэлиса-Ментена, составила  $3.2 \pm 0.69$  и  $0.38 \pm 0.01$  мкМ/мин для МОКП и МОКП- $Fe_3O_4$  при pH 4.5, соответственно). Оценка зависимости кинетики реакции Фентона от концентрации  $H_2O_2$  и типа препарата (МОКП или МОКП- $Fe_3O_4$ ) методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса показала, что скорость производства  $\bullet OH$  выше для МОКП по сравнению с  $Fe_3O_4$ -МОКП. Полученные результаты направлены на поиск наиболее перспективного препарата с контролируемым производством  $\bullet OH$ -радикалов для инициирования реакции Фентона и управления процессом ферроптоза в модельных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10222.

## АДАМАНТИЛНИТРОКСИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЙ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛ

Е. М. Дудко<sup>1,2</sup>, М. В. Михайлова<sup>1</sup>, Д. И. Насырова<sup>1,2</sup>, А. Я. Акыева<sup>1</sup>, М. А. Сыроешкин<sup>1</sup>, А. С. Богомяков<sup>3</sup>, М. В. Федин<sup>3</sup>, Н. П. Грицан<sup>4</sup>, Е. В. Третьяков<sup>1</sup>, В. И. Овчаренко<sup>1,3</sup>, М. П. Егоров<sup>1</sup>

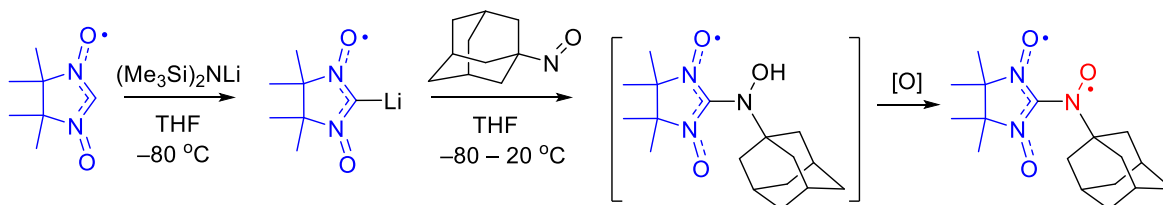
<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
119991 Москва, Ленинский просп. 47

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»  
109028 Москва, Покровский бульвар, д. 11. E-mail: d.katerina0102@yandex.ru

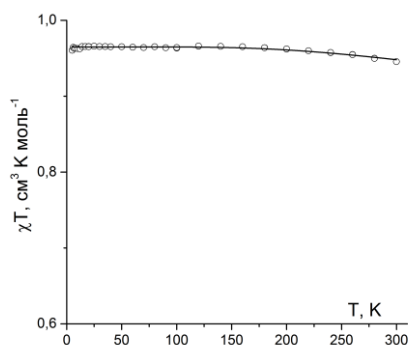
<sup>3</sup> Институт «Международный томографический центр» СО РАН  
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3А

<sup>4</sup> Институт химической кинетики и горения СО РАН  
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3

Взаимодействием литиированного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила с 1-нитрозоадамантаном с последующим окислением синтезирован стабильный гетероатомный аналог триметиленметана – 2-(*N*-((3*s*,5*s*,7*s*)-адамантил-1)-*N*-оксиламино)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил [1].



По данным РСА в бирадикале значение двугранного угла между плоскостями парамагнитных



фрагментов ONCNO и CNO равно 60.1°. Энергетический зазор между триплетным и синглетными состояниями ( $H = -2JS_{1/2} \cdot S_{1/2}$ ) составляет 880 К. По данным ЦВА бирадикал подвергается электрохимическому окислению при потенциалах 0.79, 1.63, 1.89 и 2.25 В; первый процесс химически и электрохимически обратим. В катодной области бирадикал квазиобратимо восстанавливается при – 1.18 и необратимо при –2.59 В.

### Список литературы:

1. Михайлова, М.В.; Дудко, Е.М.; Насырова, Д.И.; Акыева, А.Я.; Сыроешкин, М.А.; Богомяков, А.С.; Артюхова, Н.А.; Федин, М.В.; Горбунов, Д.Е.; Грицан, Н.П.; Третьяков, Е.В.; Овчаренко, В.И.; Егоров, М.П. Докл. АН, 2022, принято к публикации.

## ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

К. С. Ерохин, Е.Г. Гордеев, В. П. Анаников

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

Аддитивные технологии (т.н. 3D-печать) в настоящее время находят широкое применение в науке и технике. Они дают возможность быстрого прототипирования и создания изделий со сложным внутренним строением, изготовление которых классическими методами трудозатратно, а в некоторых случаях просто невозможно. В ряде работ показано, что 3D-печать применима для изготовления микрожидкостных устройств и реакторов, которые позволяют проводить синтезы с высокой эффективностью [1]. Каталитические структуры, изготовленные с помощью аддитивных технологий, отличаются простотой рециклизации.

Одним из наиболее привлекательных методов 3D-печати является метод послойного наплавления термопластичного материала ввиду низкой стоимости персональных 3D-принтеров и широкого ассортимента применяемых материалов. В настоящей работе разработаны устройства для проведения синтезов на основе ацетилена, которые были изготовлены с помощью 3D-печати указанными методом [2, 3]. Была показана применимость данных устройств на примере синтеза серазамещенных продуктов. Также в рамках данной работы разработан универсальный фотореактор для проведения фотохимических реакций с возможностью контроля температуры [4]. Данный реактор был изготовлен из стали с помощью 3D-печати методом селективного лазерного спекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-5199.2022.1.3.

### **Список литературы:**

1. Gordeev E.G., Ananikov V.P. *Russ. Chem. Rev.*, **2020**, 89, 1507-1561
2. Erokhin K.S., Gordeev E.G., Samoylenko D.E., Rodygin K.S., Ananikov V.P. *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, 22(18), 9919.
3. Rodygin K.S., Lotsman K.A., Erokhin K.S., Korabelnikova V.A., Ananikov V.P. *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, 23(5), 2763.
4. Gordeev E.G., Erokhin K.S., Kobelev A.D., Burykina Ju.V., Novikov P.V., Ananikov V. P. *Sci. Rep.*, **2022**, 12, 3780.



## ФУРАЗАНО[3,4-*b*]ПИРАЗИНЫ В ДИЗАЙНЕ МАГНИТОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. Е. Ефанов<sup>1,2</sup>, С. Е. Толстикова<sup>1</sup>, Г. В. Романенко<sup>1</sup>, В. И. Овчаренко<sup>1,3</sup>, С. В. Туманов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт «Международный томографический центр» СО РАН

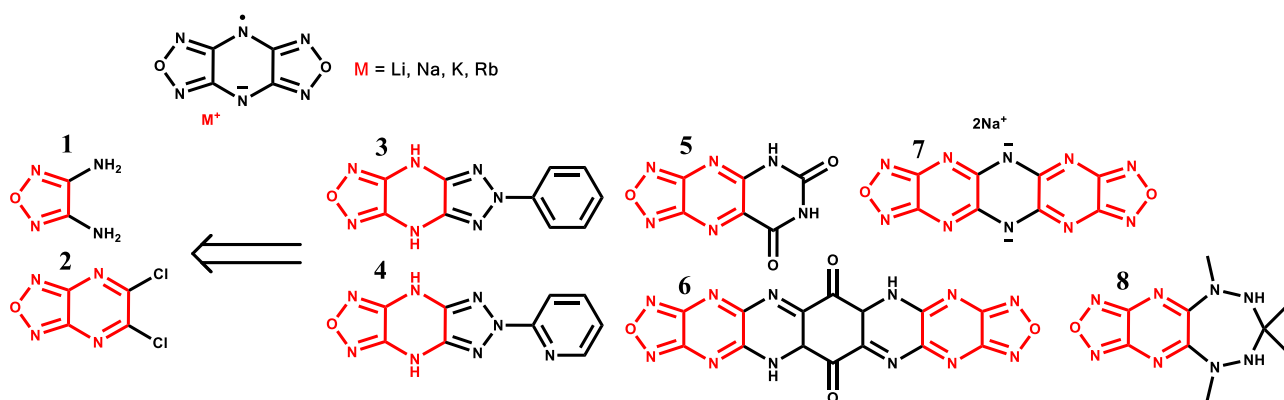
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А. E-mail: [d.efanov@tomo.nsc.ru](mailto:d.efanov@tomo.nsc.ru)

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, НГУ

<sup>3</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Большой интерес к магнитоактивным материалам на основе координационных соединений с органическими радикалами связан с их уникальными свойствами, которыми не обладают классические неорганические магнетики [1]. Обнаружение первого примера органического ферромагнетика на основе бис(фуразано)пиразина [2] послужило отправной точкой для работы, посвященной синтезу и исследованию новых органических магнетиков, содержащих фуразано[3,4-*b*]пиразиновый фрагмент.

С использованием ключевых диаминофуразана **1** и 5,6-дихлорофуразано[3,4-*b*]пиразина **2** нами был синтезирован ряд новых перспективных соединений. Так, были получены триазолофуразанопиразины **3** и **4**, окисляющиеся кислородом воздуха в щелочной среде до стабильных анион-радикалов. Синтезированы полициклические производные **5**, **6** и **7**, имеющие большой потенциал в качестве парамагнитных лигандов. Также рассмотрен фуразанопиразинотетразепин **8** в качестве возможного прекурсора радикалов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 19-29-08005).

1. J. Veciana, *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, **1996**, 321, 425-448
2. V. I. Ovcharenko, A. B. Sheremetev, *Mendeleev Communications*, **2021**, 31 (6), 784-788

## **АНТИРАДИКАЛЬНАЯ РОЛЬ ЦЕРУЛОПЛАЗМИНА ПРИ АЛКОГОЛЬНОЙ АБСТИНЕНЦИИ В УСЛОВИЯХ ПРИМЕНЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА С АНТИОКСИДАНТНЫМ ЭФФЕКТОМ**

Е. С. Ефременко

*ФГБОУ ВО «Омский государственный медицинский университет» Министерства  
здравоохранения Российской Федерации*

*644050 Омск, просп. Мира, 9. E-mail:bx-osma@mail.ru*

**Актуальность исследования.** Всестороннее рассмотрение проблем алкогольной патологии основывается на информации, связанной с молекулярными и метаболическими аспектами алкоголизма. В указанных аспектах актуальным представляется значение алкоголь-индуцированного окислительного стресса. **Цель исследования** – характеристика воздействия этилметилгидроксипиридина сукцината на содержание церулоплазмина (ЦП) в сыворотке крови при алкогольном абстинентном синдроме. **Материалы и методы исследования.** Определено содержание ЦП по Равину на третьи сутки алкогольной абстиненции (группа ААСЗ, n=15) и в группе больных, в лечении которых дополнительно к стандартной схеме применяли «Мексидол», который вводили внутримышечно в течение трех суток с момента поступления больных в стационар в дозе 100 мг 2 раза в сутки (группа ААСЗ+М, n=10). Группу сравнения (группа К, n=9) составили условно здоровые лица аналогичной возрастной категории. **Результаты исследования.** Установлено уменьшение содержания ЦП в сыворотке крови на 3 сутки развития алкогольного абстинентного синдрома на 30% ( $pU < 0,01$ ) по сравнению с группой контроля, содержание ЦП в этот срок составило 241,2 (204,6; 301,6) мг/л. Статистически значимых изменений в содержании ЦП в группе ААСЗ+М по отношению к группе условно здоровых лиц не отмечается. Уменьшение содержания ЦП в сыворотке крови в группе ААСЗ может быть связано с повреждающим действием свободных радикалов в отношении структуры ЦП. Содержание ЦП крови в группе ААСЗ+М соответствует значениям группы здоровых доноров. Полученные результаты обуславливают мнение о стабилизации под влиянием средства из группы производных гидроксипиридина необходимого уровня антиоксидантной защиты при алкогольной абстиненции.

**Вывод.** Оценка уровня церулоплазмина в крови пациентов, находящихся в состоянии абстиненции, представляется существенным моментом для характеристики эффективности работы антиоксидантной системы организма в условиях таргетного влияния антиоксидантных средств.

## НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАДИКАЛЬНОГО ЦЕНТРА 4-ОКСО- ТЕМПО В РЕАКЦИИ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

А.И. Загребельная<sup>1</sup>, В.П. Кашпарова<sup>2</sup>, Е.Ш. Каган<sup>2</sup>, И.Ю. Жукова<sup>1</sup>

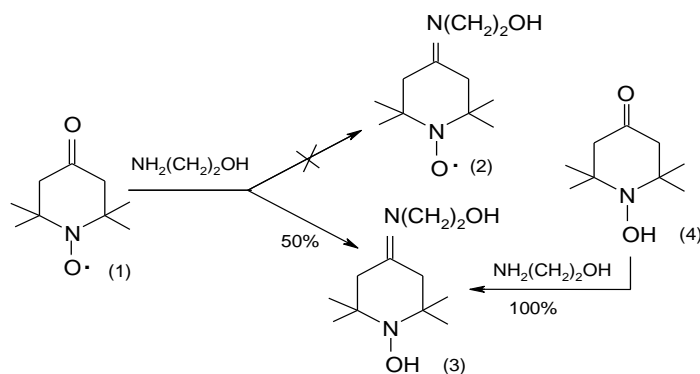
<sup>1</sup>Донской государственный технический университет,

344000, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1. E-mail: [alena-zagrebelnaya@rambler.ru](mailto:alena-zagrebelnaya@rambler.ru)

<sup>2</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.

Платова, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

Радикальные центры соединений ряда ТЕМПО стабилизируются за счет стерического экранирования четырьмя метильными группами и квантово-механическим взаимодействием неспаренного электрона на атоме кислорода и электронной пары на азоте. В определенных условиях эти структурные особенности предохраняют радикалы от восстановления или других химических превращений. Нитроксильные радикалы могут годами храниться без изменений и способны вступать в многочисленные реакции с сохранением радикального центра. Однако некоторые радикалы, в том числе важнейший 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (4-оксо-ТЕМПО), выпадают из этого ряда [1]. Нами изучена реакция 4-оксо-ТЕМПО (1) с моноэтаноломином, приводящая к восстановлению нитроксильной группы. Вместо ожидаемого азометина (2) с сохраненным радикальным центром было получено соединение (3) с выходом 50%.



Замена (1) на 1-гидрокси-4-оксо-ТМП (4) приводит к образованию азометина (3) с выходом 100%. Вероятно, восстановление связано с высокой активностью атомов водорода в положениях 3 и 5 азометина (2), который является первым продуктом этой реакции. Азометин (2), потерявший водород в положении 3 или 5 подвергается дальнейшим превращениям с образованием продуктов распада. Аналогично объясняется и нестабильность кетон-радикала (1) при хранении и нагревании.

### Список литературы:

1. Likhtenshtein, G.I. *Nitroxides. Brief History, Fundamentals, and Recent Developments*. 2020.

## СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИЙ ЧЕРЕЗ ОБРАЗОВАНИЕ S-ЦЕНТРИРОВАННЫХ РАДИКАЛОВ

Л.А. Заикина<sup>1,2</sup>, О.М. Мулина<sup>2</sup>, А.О. Терентьев<sup>2</sup>

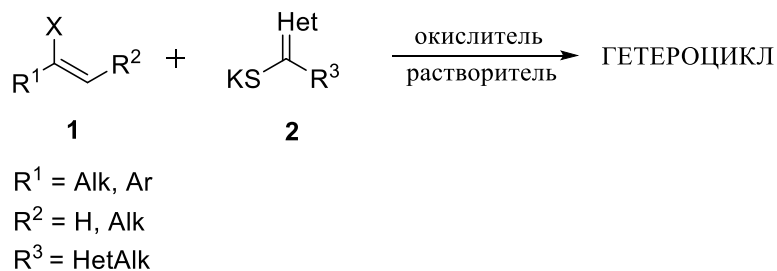
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева  
[125047, Москва, Миусская площадь, 9.](#)

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
119991, Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zaikinalaal@gmail.com

Реакции кросс-сочетания, катализируемые солями переходных металлов, являются одним из главных способов получения новых связей С-С и С-Het в органическом синтезе. В последнее время растет интерес к одной из вариаций этого процесса – окислительному сочетанию, протекающему без предварительной функционализации реагентов, что делает его более привлекательным с экологической и экономической точек зрения [1].

Образующиеся в результате окисления S-центрированные радикалы способны реагировать с заданными ловушками, образуя стабильные соединения, недоступные для синтеза в других условиях. В зависимости от типа окислителя и растворителя, а также от условий проведения реакции, могут быть получены как линейные продукты, так и различные гетероциклы [2].

В ходе нашей работы удалось обнаружить процесс окислительного сочетания под действием одноэлектронного окислителя между соединениями **1** и источниками серосодержащих радикалов **2**.



Было исследовано влияние соотношения исходных реагентов, количества окислителя, типа растворителя и времени реакции на выход полученного гетероцикла. В оптимизированных условиях был получен широкий ряд соединений с выходами от умеренных до высоких.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №21-13-00205.

### Список литературы:

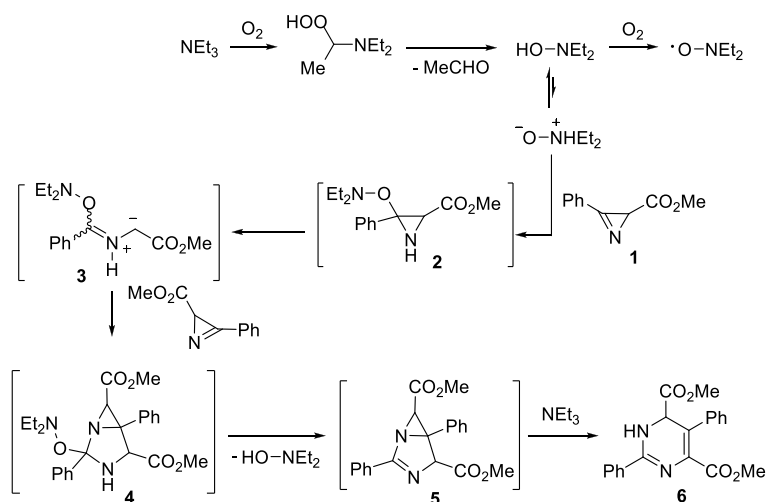
1. Krylov I.B., Vil V.A., Terent'ev A.O.; *J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 92-146.
2. Samir Z. Zard; *Helv. Chim. Acta* **2019**, *102*, e1900134.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛ 3-ФЕНИЛ-2H-АЗИРИН-2-КАРБОКСИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛАМИНА

Т. Н. Захаров, Н. В. Ростовский

Санкт-Петербургский государственный университет Институт химии  
198504, Университетский пр., 26, Санкт-Петербург. E-mail: st055813@student.spbu.ru

Нами был изучен механизм недавно обнаруженной димеризации метил 3-фенил-2H-азирин-2-карбоксилата **1** в дигидропиримидина **6**, происходящей при 70°C в ацетонитриле в присутствии 2 экв. триэтиламина. При исследовании реакционной смеси методом ЭПР был обнаружен радикал Et<sub>2</sub>N-O·, указывающий на радикальное окисление триэтиламина кислородом воздуха.<sup>1</sup> Дальнейшие эксперименты показали, что димеризация происходит через образование ((диэтиламино)окси)азиридина **2**, что говорит о непосредственном участии в реакции генерированного *in situ* N,N-диэтилгидроксиламина. Расчеты методом DFT показывают, что образование азиридина **2** протекает через присоединение аминоксида по двойной связи C=N азирина, а присоединение радикала Et<sub>2</sub>N-O· имеет более высокий активационный барьер. Далее происходит раскрытие азиридина по связи C-C с последующим циклоприсоединением азометин-илида **3** ко второй молекуле азирина **1**.<sup>2</sup> Заключительными стадиями реакции являются отщепление аминоксида в аддукте **4** и изомеризация бицикла **5** в дигидропиримидин **6** под действием триэтиламина.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10184.

### Список литературы:

1. Grossi, L. *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3387-3390
2. Pinho e Melo, T. M. V. D.; Cardoso, A. L.; Gomes, C. S. B.; Rocha Gonsalves, A.M. d'A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6313-6315

## АКТИВНЫЕ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ В РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

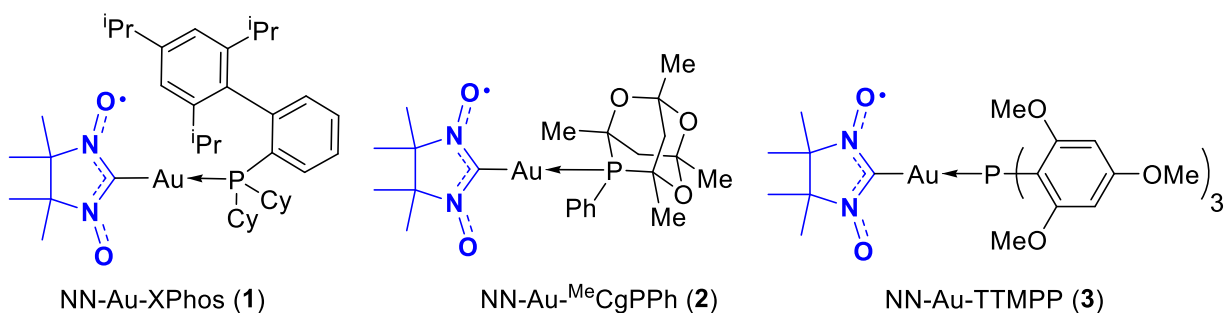
И. А. Заякин, Е. В. Третьяков, А. Я. Акыева, М. А. Сыроешкин, Ю. В. Бурыкина,

А. С. Дмитренко, Д. И. Насырова, В. П. Анаников

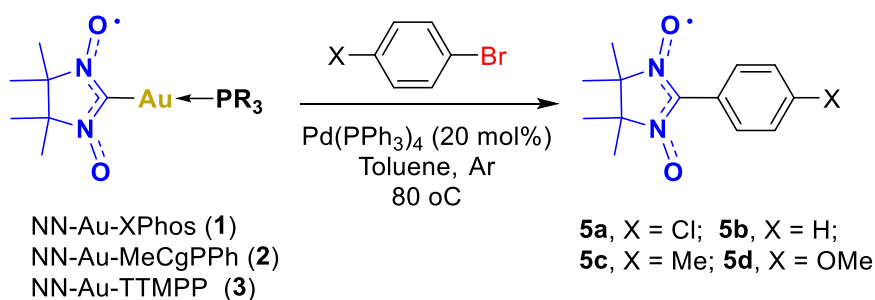
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zavnsc3@gmail.com*

В ходе систематического поискового исследования разработаны способы получения новых золотоорганических производных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (**1–3**). Молекулярная и кристаллическая структура производных **1** и **3** установлена методом рентгеноструктурного анализа.



Показано, что парамагнитные производные **1–3** обладают повышенной термической стабильностью и существенно большей активностью в палладий-катализируемой реакции кросс-сочетания с арилбромидами по сравнению с аналогичным трифенилфосфиновым производным NN-Au-PPh<sub>3</sub>.



X	NN-Au-PPh <sub>3</sub>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>H</b>	52% (6 ч)	82% (1 ч)	90% (40 мин)	92% (15 мин)
<b>Me</b>	Следовое количество	77% (3 ч)	83% (1.5 ч)	82% (20 мин)
<b>Cl</b>		67% (4 ч)	75% (2 ч)	80% (20 мин)
<b>MeO</b>		60% (6 ч)	72% (3 ч)	77% (30 мин)

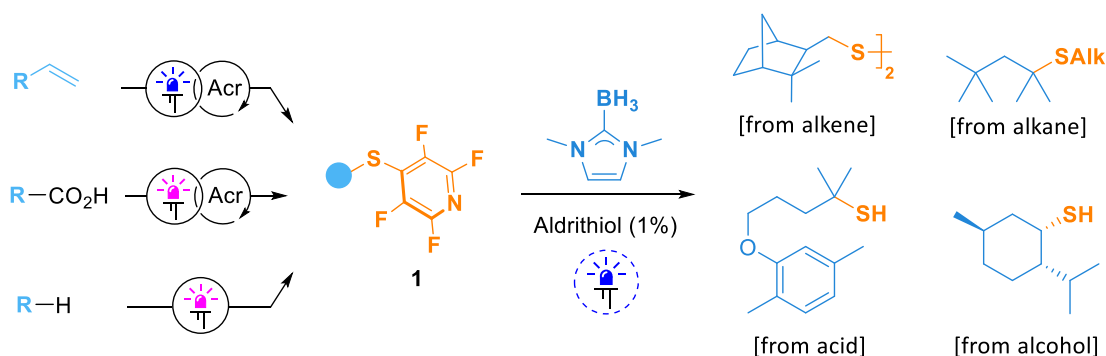
## ДЕАРИЛИРОВАНИЕ (ПЕРФТОРАРИЛ)АЛКИЛСУЛЬФИДОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ (NHC)-БОРАНА В ВИДИМОМ СВЕТЕ

М.О. Зубков, М.Д. Кособоков, Л.И. Панферова, А.Д. Дильман

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: zubkowmisha@gmail.com

Генерация свободных радикалов в условиях фотокатализа сегодня является ценным инструментом в арсенале химика-органика. Ранее нами был предложен метод генерации алкильных радикалов путем восстановительного разрыва связи сера-углерод (перфторарил)алкилсульфидов **1** в условиях фотокатализа [1,2]. Недавно мы обнаружили, что при действии комплекса борана с *N*-гетероциклическим карбеном (*NHC*-боран) при облучении синим светом, в отличие от предыдущих случаев, активируется более прочная связь сера-арил. Разработанный нами подход позволяет получать свободные тиолы и их производные – дисульфиды, тиозфиры, тиопиридины и др.



Важным преимуществом данного метода является разнообразие предшественников исходных сульфидов **1**. Так, они легко получают из алкенов и 4-меркаптоперфторпиридина при помощи тиол-еновой реакции в присутствии акридинового катализатора в синем свете [1,2]. Соответствующий дисульфид при облучении фиолетовым светом дает сульфиды **1** из неактивированных алканов [2] и карбоновых кислот [3]. Наконец, методы классической полярной химии позволяют получать исходные сульфиды из спиртов, алкилгалогенидов и тиолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-10129.

### Список литературы:

1. Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Kokorekin, V. A.; Korlyukov, A. A.; Hu, J.; Dilman, A. D. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 737.
2. Panferova, L.I.; Zubkov, M. O.; Kokorekin, V. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2849.
3. Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Org. Lett.* **2020**, *24*, 2354.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО ЛИГАНДА ГЕКСАЗАТРИНАФТИЛЕНГЕКСАКАРБОНИТРИЛА НАТНА(CN)<sub>6</sub>

В. В. Иванов, М. В. Михайленко, А. Ф. Шестаков, Д. В. Конарев

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии РАН*

*142432 Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт акад. Семенова, д.1. E-mail:  
ivanovvladislav22@gmail.com*

Производные гексаазатрифенилена – это плоские высокосимметричные ароматические лиганды, способные координировать до трех атомов металлов и которые могут быть химическим путем восстановлены до анионного состояния. Они имеют большое значение для дизайна функциональных соединений с перспективными магнитными свойствами.

В данной работе нами был синтезирован один из представителей данного класса соединений – гексаазатрифталиленгексакарбонитрил (НАТНА(CN)<sub>6</sub>) – исследована его дианионная соль, а также впервые получены и исследованы его дианионные координационные комплексы с лантаноидами (Gd, Tb и Dy).

Молекулярная структура комплексов определена методом РСА. Оптические свойства соединений полностью охарактеризованы при помощи ИК- и электронной спектроскопии. Обнаружено, что дианионные соли НАТНА(CN)<sub>6</sub> поглощают во всем диапазоне УФ-вид-ближний ИК. Магнитные свойства соединений исследованы методами ЭПР и СКВИД-магнитометрии и подкреплены DFT-расчетами. Показано, что дианионный лиганд находится в основном синглетном состоянии с величиной расщепления синглет-триплет 139 мэВ, которая увеличивается до 210 мэВ при координации лантаноидов. На основе экспериментальных данных произведена симуляция ЭПР-сигнала комплекса с гадолинием и определены параметры расщепления в нулевом поле.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ N 21-13-00221.

### **Список литературы:**

1. M.V. Mikhailenko, V.V. Ivanov, A.V. Kuzmin, M.A. Faraonov, A.F. Shestakov, S.S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D.V. Konarev, *Polyhedron*, **2022**, in press (статья выбрана редакцией журнала для публикации на обложке выпуска 228).



## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАФТАЛОЦИАНИНАТА ЛИТИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО П-РАДИКАЛ

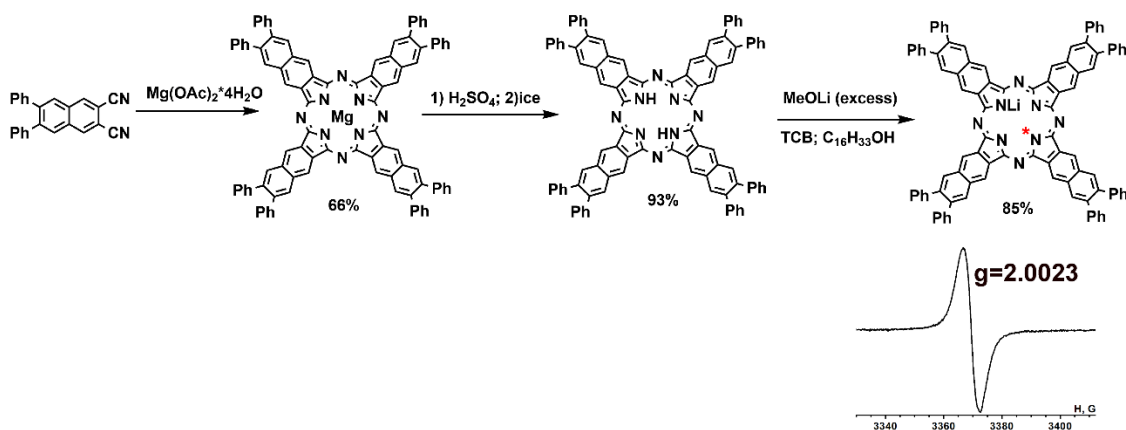
М.М. Иванова, Д.А. Аствацатуров, Т.В. Дубинина

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет*

*119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3. E-mail: mivanovat@mail.ru*

Пиррол-содержащие макроциклические соединения с расширенной  $\pi$ -системой обладают интенсивным поглощением в ближнем ИК диапазоне. Они перспективны для получения фотоэлементов. Кроме того, расширение  $\pi$ -системы приводит к улучшению сенсорных свойств, реализующихся за счет стэкинг-взаимодействий.

2,3-Нафталоцианины представляют собой продукт тетрамеризации соответствующих 2,3-дицианонафталинов. Введение периферических заместителей необходимо для улучшения растворимости, а также дополнительного смещения максимума поглощения в ближнюю ИК область. В данной работе на основе 6,7-дифенил-2,3-дицианонафталина синтезирован нафталоцианиновый комплекс магния. Деметаллированием магниевое комплекс получено соответствующий лиганд. Показано, что при попытке металлизации данного лиганда в присутствии избытка метилата лития, вместо ожидаемого комплекса дилития был выделен радикал-содержащий нафталоцианин лития с достаточно высоким выходом. В качестве растворителя использовалась смесь 1,2,4-трихлорбензол и цетиловый спирт ( $C_{16}H_{33}OH$ ). Трихлорбензол был необходим для растворения исходного лиганда, а цетиловый спирт требуется для поддержания высокой температуры проведения реакции (265-270°C).



Строение монолитиевого комплекса подтверждают данные масс-спектрометрии MALDI TOF, ЯМР спектроскопии на ядрах лития. В спектре ЭПР наблюдается сигнал, с  $g=2.0023$ , отвечающий присутствию органического радикала. Электронный спектр поглощения характеризуется наличием радикальной полосы при 500 нм.

## ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК НАНОКОМПОЗИТОВ ППК-CdS РАЗНОЙ ТОЛЩИНЫ

О. П. Иванова,<sup>1</sup> А. В. Кривандин,<sup>1</sup> С. А. Завьялов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН  
119334 Москва, ул. Косыгина, 4. E-mail: olga@deom.chph.ras.ru*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1*

Интерес к тонкопленочным наноккомпозитам на основе полимерных матриц из поли-*n*-ксилилена (ППК) с неорганическими включениями в виде полупроводниковых наночастиц (CdS), полученных методом вакуумной соконденсации мономера *n*-ксилилена и наполнителя CdS на подложках из кварца и кремния, определяется возможностями их практического применения в химических источниках тока, солнечных батареях, сенсорах, фотокатализе и медицинской химии. Переход CdS в наносостояние приводит к изменениям его свойств (оптических, электрических, сенсорных и т.д.), что вызвано как размерными эффектами, так и структурными изменениями. В частности, отмечалось повышение активности наночастиц CdS к окислению при контакте пленок с воздухом. В зависимости от степени окисления наночастиц и матрицы в пленках происходит образование различных соединений, определяющих свойства наноккомпозитов.

Проведены исследования химического состава (ИК-спектроскопия), структуры (рентгеновская дифракция) и фотопроводимости пленок ППК-CdS толщиной ~ 0.2, 0.5 и 1.5 мкм с разным содержанием (С~0–100 об.%) наполнителя CdS. Показано, что в пленках толщиной ~ 0.5 мкм образуются сложные соединения, в состав которых входит сульфид кадмия и гидросокомплексы, содержащие COO<sup>-</sup> и OH<sup>-</sup> -группы, а в пленках толщиной ~ 0.2 и ~ 1.5 мкм такие сложные соединения не наблюдались. В результате рентгенографических исследований в пленках толщиной ~ 0.2 и 1.5 мкм при определенном содержании наполнителя обнаружены кристаллические структуры вюрцита, и дефектная кристаллическая структура CdS, соответственно. В пленках толщиной ~ 0.5 мкм наблюдалась только рентгеноаморфная структура CdS. Полимерная матрица ППК, в основном, имела рентгеноаморфную неориентированную либо ориентированную структуру. Максимальные значения фототока наблюдали в пленках толщиной ~ 0.2 мкм при С ~ 11 об./% CdS. Полученные результаты показывают, что образование в пленках сложных соединений с участием COO<sup>-</sup> и OH<sup>-</sup> групп изменяет свойства наноккомпозитов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИБХФ РАН (№01201253304)

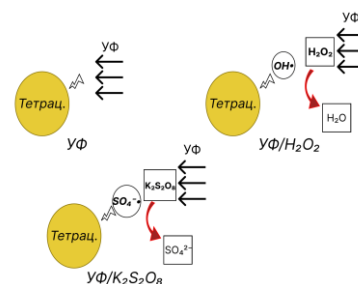
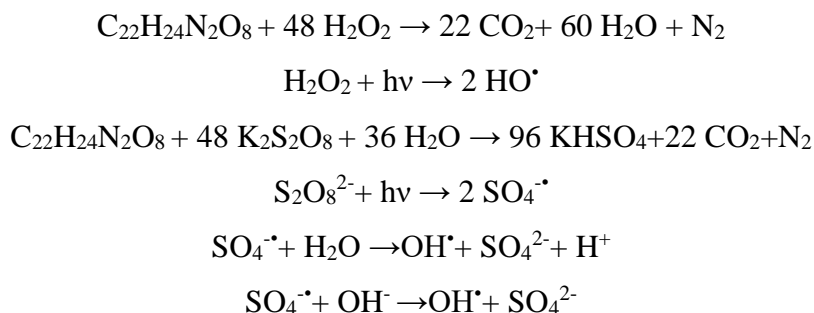
## СУЛЬФАТ-РАДИКАЛЫ В ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА

Иванцова Н. А.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9. E-mail: [ivantsova.n.a@muctr.ru](mailto:ivantsova.n.a@muctr.ru)

Технические решения в области обработки воды зачастую неэффективны для сточных вод, содержащих ядовитые, бионеразлагаемые и трудноокисляемые органические загрязняющие вещества. В этой связи перспективными являются технологии водоочистки, в основе которых лежит использование сильных окислителей, например, высокоинтенсивных окислительных методов (AOPs – Advanced Oxidation Processes), в частности фотоокисление. В основе таких процессов лежат реакции фотоокислительной деструкции, инициированные свободными кислородсодержащими радикалами. Окисление органических экотоксикантов происходит за счет активации окислителей светом, при этом реакция окисления проходит по радикальному механизму. В последнее время сочетание ультрафиолета (УФ) с пероксодисульфатом  $S_2O_8^{2-}$ , основанное на получении сульфат-радикалов ( $SO_4^{\cdot-}$ ) привлекло широкий интерес в сфере очистки сточных вод (SR-AOPs–Sulfate Radical Advanced Oxidation Processes). Сульфат-радикал обладает более высокой окислительной способностью (2,5–3,1 В), чем гидроксид-радикал (1,8–2,8 В), он более селективен в реакциях переноса электрона, из-за чего существуют сообщения о повышенной эффективности пероксодисульфата в сравнении с пероксидом водорода для разложения активных фармацевтических соединений (азатиоприна, сульфаметоксазола, сульфаниламидов, ацетамиприда).

Экспериментально доказано, что при добавлении пероксодисульфата при фотоокислении тетрациклина ( $C_{22}H_{24}N_2O_8$ ) повышается как эффективность (до 99 %), так и скорость протекания процесса, по сравнению с введением пероксида водорода (в 2 раза) и только с УФ-облучением (в 6 раз), за счет действия сульфат-радикалов по схеме:



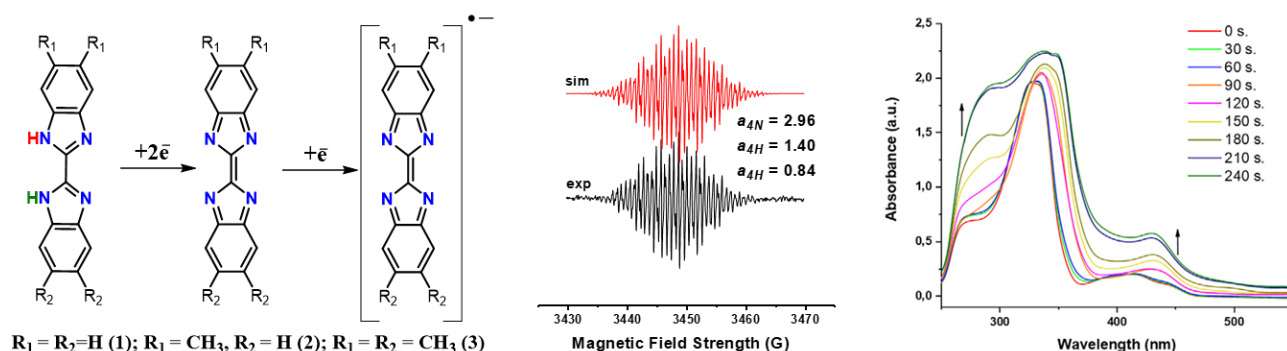
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ 2,2'-БИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

А.А. Кагилев<sup>1,2</sup>, З.Н. Гафуров<sup>1</sup>, В.И. Морозов<sup>1</sup>, Е.М. Зуева<sup>1</sup>, Д.Г. Яхваров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8. E-mail: al-kagilev@mail.ru

<sup>2</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18.

Соединения типа бибензимидазола представлены в литературе ограниченно, несмотря на большую перспективность их применения в медицине, биологии и катализе [1]. В данной работе представлены электрохимические свойства 2,2'-бибензимидазола (**1**) и его замещенных аналогов 5,6-диметил-2,2'-бибензимидазола (**2**), 5,5',6,6'-тетраметил-2,2'-бибензимидазола (**3**), а также 1,1'-диметил-2,2'-бибензимидазола (**4**). Редокс поведение этих соединений было изучено методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии. Полученные данные свидетельствуют об образовании 2,2'-бибензимидазолилиденовых производных.



Полученные 2,2'-бибензимидазолилидены способны в дальнейшем восстанавливаться до стабильного анион-радикала. Данная форма была обнаружена методами *in situ* УФ- и ЭПР-спектроскопии электрохимии и подтверждена квантово-химическими расчетами [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № 4078.2022.1.3).

### Список литературы:

1. Yang, Y.H.; Cheng, M.S.; Wang, Q.H.; Nie, H.; Liao, N.; Wang, J.; Chen, H. *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, *44*, 1808.
2. Kagilev, A.A.; Morozov, V.I.; Zueva, E.M.; Gafurov, Z.N.; Mikhailov, I.M.; Kantyukov, A.O.; Sakharov, I.F.; Zhukova, N.A.; Kadyrova, M.S.; Mamedov, V.A.; Yakhvarov, D.G. *J. Electroanal. Chem.*, **2022**, *921*, 116669.

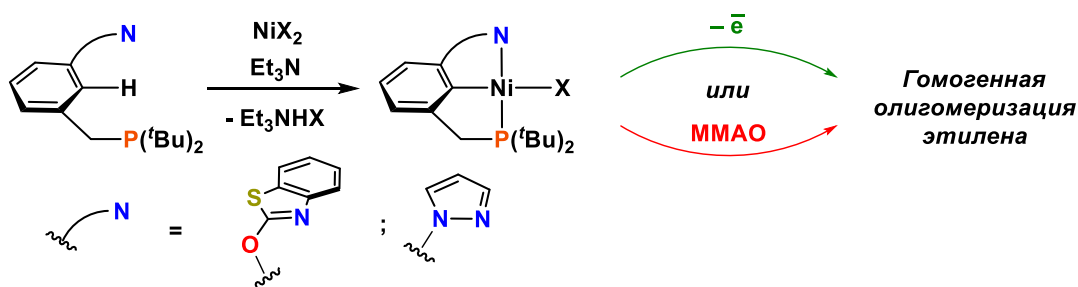
## АКТИВАЦИЯ PCN ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) ДЛЯ ПРОЦЕССА ГОМОГЕННОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

А.О. Кантюков,<sup>1,2</sup> З.Н. Гафуров,<sup>1</sup> И.Ф. Сахапов,<sup>1</sup> А.А. Кагилев,<sup>1,2</sup> Д.Г. Яхваров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8. E-mail: kant.art@mail.ru

<sup>2</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская, 18.

Комплексы переходных металлов, в том числе пинцерные комплексы никеля, успешно применяются в качестве прекурсоров каталитических систем для процесса олигомеризации этилена [1]. Однако для координации и трансформации этилена необходима активация таких прекатализаторов, заключающаяся в образовании потенциально каталитически активной связи металл-водород или металл-углерод, а также вакантного координационного места в координационной сфере металлического центра, для чего обычно используются дорогостоящие и низкостабильные органические производные алюминия.



В данной работе представлен новый электрохимический подход к активации прекатализаторов на примере PCN пинцерных комплексов никеля(II), приводящий к образованию каталитически активных форм на основе безгаллоидных координационно ненасыщенных металлоорганических радикалов [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № 4078.2022.1.3).

### Список литературы:

1. Gafurov, Z.N.; Kantuykov, A.O.; Kagilev, A.A.; Kagileva, A.A.; Sakhapov, I.F.; Mikhailov, I.K.; Yakhvarov, D.G. *Molecules*, **2021**, *26*, 4063.
2. Gafurov, Z.N.; Kantuykov, A.O.; Kagilev, A.A.; Sinyashin, O.G.; Yakhvarov, D.G. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *442*, 213986.

## НОВЫЙ БИРАДИКАЛ РЯДА 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

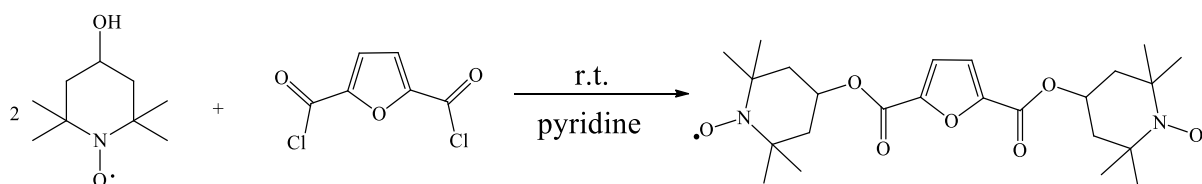
<sup>1</sup>Я. В. Катария, <sup>1,2</sup>И. И. Кашпаров, <sup>1</sup>Д. В. Токарев, <sup>1</sup>И. Б. Ильчибаева

<sup>1</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени  
М.И. Платова, г. Новочеркасск, Россия

<sup>2</sup>Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия  
e-mail: katariayash1603@gmail.com

Стабильные нитрокисильные радикалы (НР) ряда ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) широко применяются в различных областях науки и техники: как спиновые зонды и метки, катализаторы и медиаторы в реакциях окисления органических соединений, в синтезе фармацевтических препаратов [1]. Известные способы получения НР этого ряда основаны, главным образом, на невозобновляемых ископаемых источниках сырья. Поэтому большой интерес представляет разработка методов синтеза НР базирующихся на биовозобновляемом сырье.

Нами синтезирован новый стабильный бирадикал ряда ТЕМПО, содержащий фурановый фрагмент. В качестве фуранового компонента была использована 2,5-фурандикарбоновая кислота, полученная из биомассы путем окисления 5-гидроксиметилфурфуrolа. Синтез нового НР ряда ТЕМПО с использованием ФДКК показана ниже:



Наличие двух радикальных центров подтверждено методом ЭПР. Синтезированный бирадикал был успешно использован в качестве медиатора для непрямого электрохимического превращения спиртов в карбонильные соединения и функциональные производные кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00177).

### Список литературы:

1. Montanari, F.; Quici, S.; Henry-Riyad, H.; Tidwell, T. T.; John Wiley & Sons: New York, **2005**.

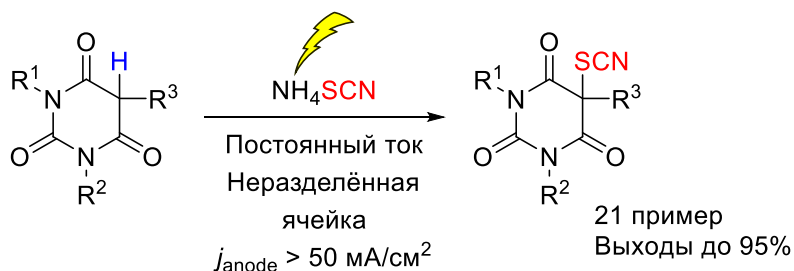
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТИОЦИАНИРОВАНИЕ БАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ

А. С. Кириллов, О. В. Битюков, В. А. Виль, А. О. Терентьев

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

С каждым годом разрабатывается всё больше подходов, в которых электрический ток используется для преобразования органических молекул. Электроорганический синтез позволяет использовать потенциалы электродов вместо материальных окислителей или восстановителей, что снижает количество отходов. Однако, конструкционная вариативность и многофакторность системы делают создание селективных органических превращений в электрохимической ячейке нетривиальной и сложной научной задачей.

Разработан эффективный метод тиоцианирования производных барбитуровых кислот в условиях органического электросинтеза в неразделенной электрохимической ячейке [1].



Процесс позволяет относительно быстро и с высокими выходами (до 95%) получать целевые соединения. Несмотря на высокую плотность тока ( $> 50 \text{ mA/cm}^2$ ), в ходе реакции не наблюдалось побочных продуктов окисления и димеризации.

Исследования противогрибковой активности на культурах *Alternaria solani*, *Phytophthora infestans* и *Colletotrichum coccodes* показали, что на базе данного класса могут быть созданы новые фунгицидные соединения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-10016.

### Список литературы:

1. Bityukov, O. V.; Kirillov, A. S.; Serdyuchenko, P. Yu.; Kuznetsova, M. A.; Demidova, V. N.; Vil', V. A.; Terent'ev, A. O. *Org. Biomol. Chem.*, **2022**, 20, 3629-3636.

## **ФТАЛОЦИАНИНЫ АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА В КОМПЛЕКСЕ С БЕСКИСЛОРОДНЫМ ГРАФЕНОМ КАК ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ**

И.В.Клименко<sup>1</sup>, А.В.Лобанов<sup>1,2,3</sup>, Е.А.Трусова<sup>4</sup>, С.Б.Бибииков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4, : [inna@deom.chph.ru](mailto:inna@deom.chph.ru)*

<sup>2</sup> *ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»  
119435, Москва, Малая Пироговская ул., д. 1/1*

<sup>3</sup> *ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4*

<sup>4</sup> *ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской  
академии наук  
119334, Москва, Ленинский проспект, д. 49*

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – это перспективный неинвазивный метод лечения онкологических и других заболеваний, основанный на применении фотосенсибилизаторов (ФС), природных или искусственно синтезированных веществ, способных к фотосенсибилизации биологических тканей. При использовании фталоцианинов (ФЦ) и их металлокомплексов (МеФЦ) в качестве ФС в ФДТ требуется их солюбилизация в водных средах. Одним из путей решения этой задачи является синтез различных супрамолекулярных ансамблей с эффективными межмолекулярными взаимодействиями. Однако исследования процессов супрамолекулярной сборки осложняются склонностью ФЦ к агрегации в водных растворах. Способом, позволяющим контролировать агрегацию, является комплексообразование с участием двумерных (2D) материалов, например, графена, в составе гибридных систем совместно с ФЦ.

В данной работе мы получили и исследовали спектральными методами гибридные системы на основе двух металл(Al, Zn)-фталоцианинов (AlClФЦ и ZnФЦ) и суспензии бескислородного графена, полученного сонохимическим методом в среде *N,N*-диметилформамид (ДМФА) – вода ( $C_{\text{ДМФА}}=4.7\%$  об.), а также провели их качественное и количественное сравнение. Доказано, что графен предотвращает агрегацию МеФЦ и стабилизирует их в фотохимически активной мономерной форме, что придает комплексу МеФЦ-графен свойства, необходимые при использовании его в качестве платформы для векторной доставки лекарств и ранней диагностики.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и Государственного задания ФИЦ ХФ РАН (номер темы № FFZE-2022-0009).



## МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ТЕТРАПИРРОЛОВ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

И.В.Клименко<sup>1</sup>, А.В.Лобанов<sup>2</sup>, С.Б.Бибиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4, : [inna@deom.chph.ru](mailto:inna@deom.chph.ru)

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»  
119435, Москва, Малая Пироговская ул., д. 1/1

Новые материалы на основе тетрапирролов в последнее десятилетие привлекают внимание исследователей в связи с возможностью использования получаемых гибридных соединений в различных областях науки, в том числе в биомедицинских приложениях, а также в фотодинамической терапии (ФДТ) и диагностике. Такие свойства тетрапирролов, как способность к поглощению света, перенос электронов при возбуждении светом определенной длины волны, соответствующей максимуму поглощения, и активация кислорода могут приводить к сильному фотоокислительному стрессу с образованием свободных радикалов и активных форм кислорода, в первую очередь, синглетного кислорода, а также гибели таргетных клеток и целевых тканей-мишеней. Благодаря данным свойствам тетрапирролы широко используются в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) в ФДТ.

Основной проблемой в фармацевтическом применении тетрапирролов является их низкая растворимость в водных и физиологических растворах, что затрудняет получение эффективных фармацевтических композиций для инъекций.

В данной работе с целью снижения гидрофильности и уменьшения агрегации ФС предлагается использование различных биосовместимых водорастворимых вспомогательных веществ (поливиниловый спирт гидролизованный (ПВС), поли-*N*-винилпирролидон (ПВП), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и Кремофор® PEG-40) в комплексе с макрогетероциклическим тетрапиррольным соединением хлорин  $e_6$  (Хе6). Изучены оптическое поглощение и флуоресценция полученных супрамолекулярных комплексов и даны рекомендации по их использованию в ФДТ.

Работа выполнена по тематике Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»: "Исследование проблем утилизации отходов природного происхождения в целях практического использования полученных продуктов».



## СИНТЕЗ АЛКИЛИРОВАННЫХ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМИНАЛЬНУЮ АЦЕТИЛЕНОВУЮ ГРУППУ

Е. С. Ковальская, П. В. Петунин, Д. Е. Воткина

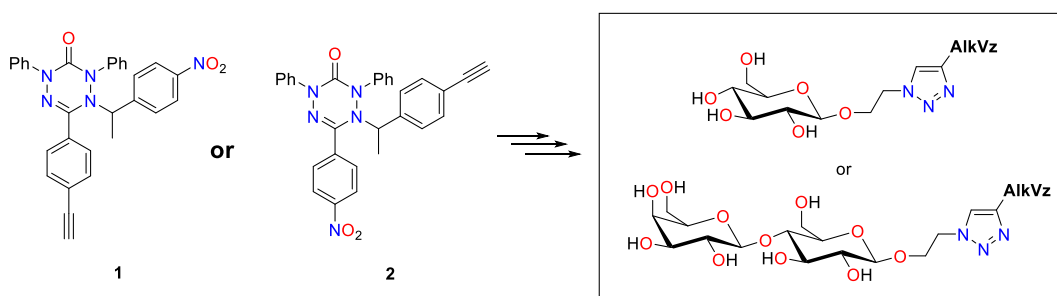
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия,  
г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: [esk42@tpu.ru](mailto:esk42@tpu.ru)

Разработка и совершенствование методов лечения онкологических заболеваний остается важной задачей на пути увеличения глобальной продолжительности жизни. Одной из стратегий расширения границ применимости фотодинамической терапии является создание кислородонезависимой терапии за счет использования органических соединений с лабильными связями, которые непосредственно станут источниками активных радикалов [1].

Нами проводятся исследования возможности применения в качестве фотосенсибилизаторов алкилированных вердазильных радикалов (AlkVz). При облучении светом AlkVz распадаются с образованием вердазильного и алкильного радикалов.

По причине крайне низкой водорастворимости полученных ранее соединений [2] нами был сделан вывод о необходимости их функционализации. Наше внимание привлекла стратегия введения в структуру алкилвердазила углеводного фрагмента посредством катализируемого медью азид-алкильного циклоприсоединения. Для этого было необходимо получить AlkVz, содержащие терминальную этинильную группу.

В настоящей работе были предложены два различных пути введения хромофорной группы в структуру алкилвердазилов, в результате чего были получены два этинилсодержащих AlkVz **1** и **2** с хорошими выходами.



На основе полученных соединений **1** и **2** были успешно синтезированы соответствующие углеводные производные алкилвердазилов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ГЗ «Наука», Наука базовая фундаментальная, 20.0056.ГЗБ.2021.

### Список литературы:

1. Larue L. et al. *ACS Appl. Bio Mater.* **2021**, 80, 2, 1330-1339.
2. Votkina D. E. et al. *Mol. Pharm.* **2022**, 19, 1, 354–357.

## КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(II) С ФТОРИРОВАННЫМИ ПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛАМИ

Е. Н. Кудрявцева<sup>1</sup>, Д. И. Насырова<sup>1</sup>, М. А. Зыкин,<sup>2</sup> Н. Н. Ефимов<sup>2</sup>, Е. В. Третьяков<sup>1</sup>

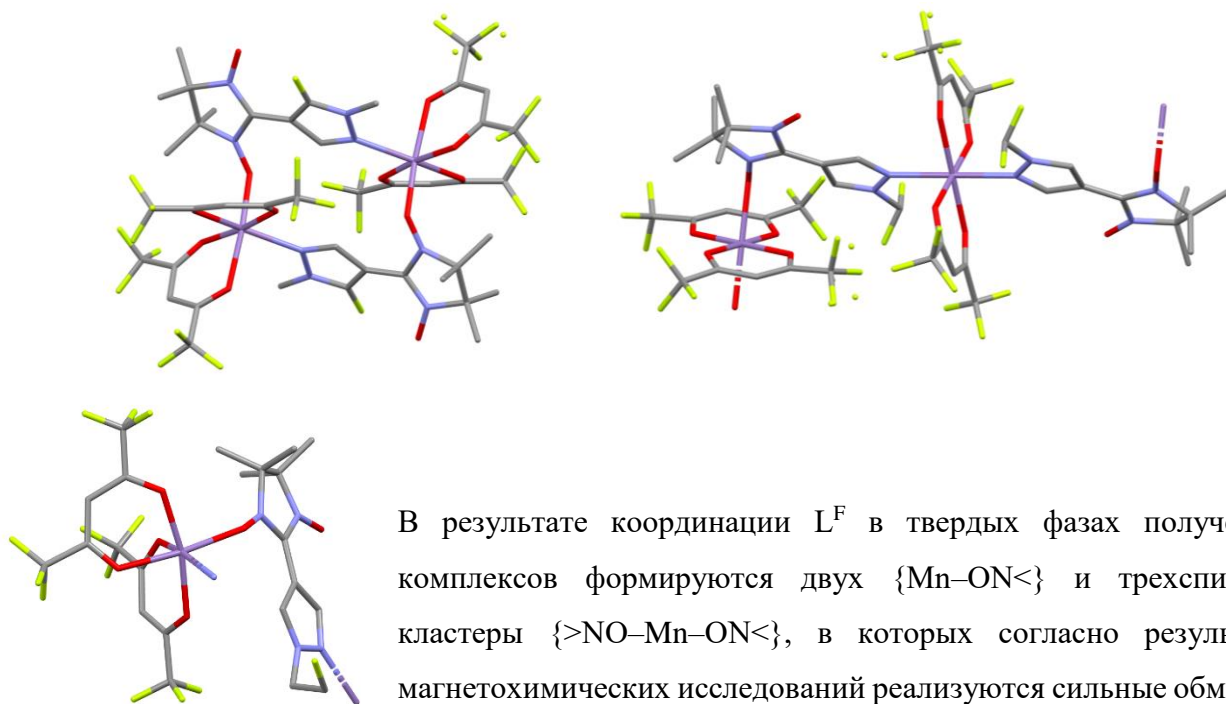
<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН

119991, ГСП-1, Москва, В-71, Ленинский просп., 31

Перспективным направлением в области молекулярного дизайна магнитноактивных материалов является получение разнообразных координационных соединений ионов переходных металлов с радикалами органической природы. В ходе настоящего исследования получены фторированные пиразолил-замещенные нитронилнитроксилы ( $L^F$ ) и изучено их комплексообразование с гексафторацетилацетонатом Mn(II). Показано, что по данным РСА взаимодействие эквимольных количеств  $Mn(hfac)_2$  с парамагнитными лигандами  $L^F$  в смеси толуола с гептаном приводит к их бидентатно-мостиковой координации. При этом образуются комплексы, имеющие молекулярное или цепочечно-полимерное строение (мотив “голова-голова” или “голова-хвост”) в зависимости от числа и положения атомов фтора в  $L^F$ .



В результате координации  $L^F$  в твердых фазах полученных комплексов формируются двух  $\{Mn-ON<\}$  и трехспиновые кластеры  $\{>NO-Mn-ON<\}$ , в которых согласно результатам магнетохимических исследований реализуются сильные обменные взаимодействия антиферромагнитного характера.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект №21-73-20079).

## ОКСИМИНИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ДИАЦЕТИЛИМИНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

*Ластовко А.В.<sup>1,2</sup> Будников А.С.<sup>2</sup> Крылов И.Б.<sup>2</sup>, Терентьев А.О.<sup>2</sup>*

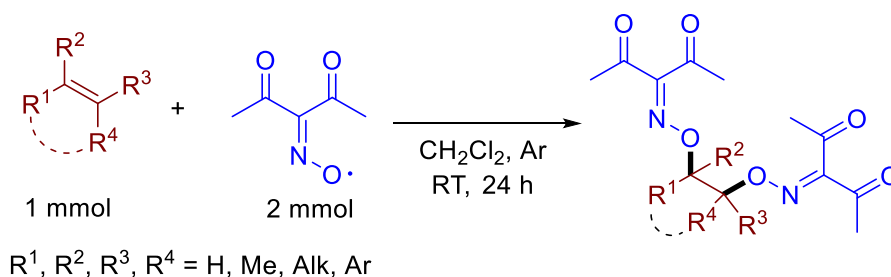
<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт Органической Химии им Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

E-mail: [lastovko1999@yandex.ru](mailto:lastovko1999@yandex.ru)

Селективная дифункционализация непредельных соединений представляет собой прямой подход к синтезу сложных структур для органического синтеза поскольку позволяет вводить одновременно две функциональные группы в одну стадию. Радикальная функционализация представляет оригинальный подход для синтеза соединений, труднодоступных классическими методами, основанными на металл-катализируемых и ионных реакциях. [1]

В настоящей работе исследуются процессы присоединения по кратной С=С связи виниларенов и алифатических алкенов диацетилиминоксильного радикала – стабильного и стерически незатрудненного оксимного радикала, синтезированного в нашей лаборатории. [2] Долгое время считалось, что иминоксильные радикалы не способны вступать в межмолекулярные реакции присоединения по кратным связям. [3] В данной работе мы показали, что используя диацетилиминоксильный радикал можно осуществить селективную дифункционализацию двойной связи.



### Список литературы:

1. Xing-Wang Lan, Nai-Xing Wang, Yalan Xing. Recent Advances in Radical Difunctionalization of Simple Alkenes // *European Journal of Organic Chemistry*, **2017**, 39, 5821-5851
2. Krylov I.B., Paveliev S.A., Shelimov B.N., Lokshin B.V., Garbuzova I.A. Selective cross-dehydrogenative C–O coupling of N-hydroxy compounds with pyrazolones. Introduction of the diacetylinoxyl radical into the practice of organic synthesis // *Organic Chemistry Frontiers*, **2017**, 4, 1947-1957
3. Krylov I.B., Paveliev S.A., Budnikov A.S., Terent'ev A.O. Oxime radicals: generation, properties and application in organic synthesis // *Beilstein J. Org. Chem.*, **2020**, 16, 1234–1276

## **ИЗМЕНЕНИЕ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ, СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИИ ЦИТОХРОМА С ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КАРДИОЛИПИНОМ: ЕГО ФЕРМЕНТАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ И СВОБОДНО РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ.**

И.Н. Левченко, Г.К. Владимиров, И.В. Володяев

*Физический факультет, Московский Государственный Университет им. М.В.  
Ломоносова, 119234 Москва, ул. Колмогорова, 1, стр 2, Москва,  
Email: irnlevchenko@yandex.ru*

Цитохром С в комплексе с кардиолипином, в водной среде и в неполярном окружении, в последнем случае частично денатурирован (т.е. наблюдается разрыв связи  $Fe(heme)\cdots S(Met80)$ , отсутствие, которой определяется диапазоном поглощения в полосе Core (405нм–410нм)), характеризуется конформацией, наличием квантовых выходов и является природным апоптогеном. Различия между нативным цитохромом С и комплексом цитохром С–кардиолипин регистрируются по спектрам поглощения смеси, флуоресценции тирозина и триптофана из зависимостей, которых мы можем определить значения квантовых выходов для составления наиболее точной математической модели структуры наноглобулы, а также по выраженной ферментативной активности последнего и хемилюминесценции, сопровождающей запускаемые им свободно–радикальных процессы, как нативной, так и активированной ХЛ. При этом квантовые выходы активированной хемилюминесценции, на несколько порядков выше, чем в случае не активированной.

Хемилюминесценция, сопровождающая рекомбинацию липидных радикалов, генерируемых вследствие ферментативной активности комплекса цитохром С–кардиолипин, активируется природными красителями, такими как кумарины (С–525, С–334, С–314). Они устойчивы к прямому окислению пероксидом водорода, поэтому не влияют на протекание липопероксидазных и квази–липоксигеназных реакций и являются физическими активаторами. Использование подобных красителей позволяет с высокой точностью регистрировать кинетику образования липидных радикалов в системе, моделировать значения квантовых выходов для составления наиболее точной модели структуры и оценивать ферментативную активность цитохрома С.

Последняя, как известно, является необходимым этапом в развитии апоптоза по митохондриальному пути. Помимо исследовательского интереса, этот аспект может представлять особую важность для терапии злокачественных заболеваний за счет направленной стимуляции апоптоза в злокачественных клетках с использованием комплекса цитохром с–кардиолипин.

Мы хотели бы выразить нашу благодарность руководителям за их ценный вклад в планирование исследования, а именно академику, профессору Юрию Андреевичу Владимирову, факультет фундаментальной медицины Московского государственного университета и профессору Анатолию Николаевичу Осипову, медико-биологический факультет Российского национального исследовательского медицинского университета им. Н.И. Пирогова.

## ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ И ГИДРОКСИАЛКАНОЛАМИНОВ

Лёзов Д.В., Кочина Т.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН*

*199034 Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова д.2. E-mail: [lyo-denis@yandex.ru](mailto:lyo-denis@yandex.ru)*

Германийорганические аналоги силатранов, известные как герматраны, также обладают высокой биологической активностью. Среди герматранов наиболее изучен 1-герматранол гидрат, впервые синтезированный М.Г. Воронковым с соавторами [1]. Многолетние исследования показали, что 1-герматранол гидрат стимулирует иммунную систему, может применяться для профилактики пародонтита, гингивита и кариеса, оказывает гемоглобинпротекторное и аниоксидантное действие, активирует триптофанил-тРНК-синтетазу, интенсифицирует рост растений [2].

В связи с этим целью данной работы является изучение новых ранее неизученных комплексных соединений германия, полученных путем взаимодействия оксида германия с гидроксиалканоламинами (трис(гидроксиметил)аминометан, бис-(2-гидроксиэтил)-амино-трис(гидроксиметил)-метан, N,N,N'N'-тетраakis-(2-гидроксиэтил)этилендиамин, N,N,N',N'-тетраakis(2-гидроксипропил)этилендиамин, бис(2-гидроксиэтил)глицин, N-(трис(гидроксиметил)метил)глицин, N-бензилэтанолламин, N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин, N,N-бис(2-гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфокислота). Реакции проводили в водной среде при температуре 90°C.

Продукты взаимодействия диоксида германия с гидроксиалканоламинами, были изучены с помощью ЯМР, ИК-Фурье спектроскопии, элементного, рентгеноструктурного (для N,N,N'N'-тетраakis-(2-гидроксиэтил)этилендиамин) и квантово-химического анализа.

Авторы выражают благодарность ресурсному центру СПбГУ «Методы анализа состава вещества» и инжиниринговому центру СПбГТИ.

### Список литературы:

1. Воронков М.Г., Овчинникова З.А., Барышок В.П. Синтез 1-герматранола и его С-замещенных // Изв. АН. СССР. Сер. Химия. 1987. Т. 4. С.880-882.
2. В.П. Барышок, К.А. Абзаева, М.М. Расулов, Т.А. Подгорбунская 1-герматранол-гидрат - активатор триптофанил-тРНК-синтетазы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, N. 1. С. 153–158.

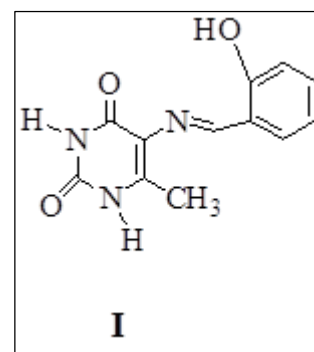
## КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ 5-[[2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)МЕТИЛЕН]АМИНО]-6-МЕТИЛ-2,4(1H,3H)-ПИРИМИДИНОНА С ПЕРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ 1,4-ДИОКСАНА

А. Р. Мигранов<sup>1</sup>, А. Р. Гимадиева<sup>2</sup>, Л. Р. Якупова<sup>2</sup>, Р.Л. Сафиуллин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Бакирский государственный университет, Уфа, Россия

<sup>2</sup> УФИХ УФИЦ РАН 450054 Уфа, пр-кт Октября, д.71, E-mail: almazmigranov@yandex.ru

Ранее нами было показано, что 5-замещенные-6-метилурацилы в модельной системе инициированного радикально-цепного окисления 1,4-диоксана проявили себя как антиоксиданты. В настоящей работе было проведено измерение константы скорости ингибирования ( $fk_7$ ) для нового соединения – 5-[[2-гидроксифенил)метилен]амино]-6-метил-2,4(1H,3H)-пиримидинон (**I**).



Измерение  $fk_7$  проводили манометрическим методом в модельной системе радикально-цепного окисления 1,4-диоксана при температуре 333 К. За кинетикой процесса следили по поглощению кислорода.

В условиях нашего эксперимента ( $[1,4\text{-диоксан}] = 10.5$  моль/л,  $w_i = 1.1 \cdot 10^{-7}$  моль $\cdot$ л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$ , 333 К) для количественной оценки эффективности ингибирования применимо уравнение  $F = w_0 \cdot w^{-1} - w \cdot (w_0)^{-1} = fk_7 \cdot [\text{InH}]_0 \cdot (2k_6 \cdot w_i)^{-0.5}$ , где  $w_0$  и  $w$  – скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии соединения **I**, соответственно, моль $\cdot$ (л $\cdot$ с) $^{-1}$ ;  $[\text{InH}]_0$  – начальная концентрация **I**, моль $\cdot$ л $^{-1}$ ;  $2k_6$  и  $fk_7$  – константы скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов 1,4-диоксана и на молекулах ингибитора, соответственно, л $\cdot$ (моль $\cdot$ с) $^{-1}$ ;  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования.

Обработка экспериментальных результатов в рамках приведенного уравнения приводит к значению константы скорости ( $fk_7$ ) для **I**, равному  $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^3$  л $\cdot$ (моль $\cdot$ с) $^{-1}$  (при расчете принимали  $2k_6 = 10^9$  л $\cdot$ (моль $\cdot$ с) $^{-1}$ ). Таким образом, показано, что соединение **I** в условиях нашего эксперимента является ингибитором радикально-цепного окисления, хотя и слабым.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме госрегистрации в ЕГИСУ 122031400255-3.



## СИНТЕЗ КОНТРАСТНЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ НА ОСНОВЕ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА И НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Д. Е. Митин, С. А. Добрынин, А. С. Спицына, Е. А. Кирилук, А. С. Чубаров

*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН*

*630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8.*

*Новосибирский государственный университет*

*630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 1. E-mail: [d.mitin@g.nsu.ru](mailto:d.mitin@g.nsu.ru)*

Магнитно-резонансная томография (МРТ) является основным методом диагностической визуализации в медицинской практике. Но не в каждом случае удастся четко определить границы тканей на изображении МРТ, поэтому в таких случаях применяют контрастные препараты, позволяющие усилить контрастность получаемых изображений. В качестве контрастных агентов на практике применяют парамагнитные комплексы металлов, таких как  $Gd^{3+}$ , имеющие высокую цену и множество побочных эффектов.

Целью работы является разработка безметаллических контрастных препаратов для  $^1H$ -МРТ с использованием конъюгата на основе человеческого сывороточного альбумина (HSA) и нитроксильных радикалов.

Альбумин может быть использован в качестве системы для доставки лекарств из-за его повышенного поглощения тканью опухоли, биоразлагаемости и стабильности. Для получения модифицированного HSA были использованы различные сайт-специфические агенты на основе тиолактона гомоцистеина и малеимида. Степень модификации альбумина, определенная с использованием ЭПР и MALDI ToF MS, составила 15-25 нитроксильных радикалов. При присоединении нитроксильного радикала к белку константы восстановления уменьшаются. Тест на цитотоксичность подтвердил отсутствие токсичности контрастных препаратов.

Релаксивности  $r_1$  и  $r_2$  указывают на уровень чувствительности при регистрации  $T_1$  и  $T_2$  взвешенных МРТ-изображений. Значение  $r_1$  для контрастных препаратов на основе нитроксидных радикалов сопоставимо со значением релаксивности препарата на основе парамагнитного комплекса, а значение  $r_2$  превышает его. Для подтверждения полученных данных зарегистрированы фантомные изображения МРТ in vitro.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-74-00120 и стипендии президента СП-4330.2021.4.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГИДРИДНОГО КОМПЛЕКСА Pd(II) НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНОГО PNP ПИНЦЕРНОГО ЛИГАНДА

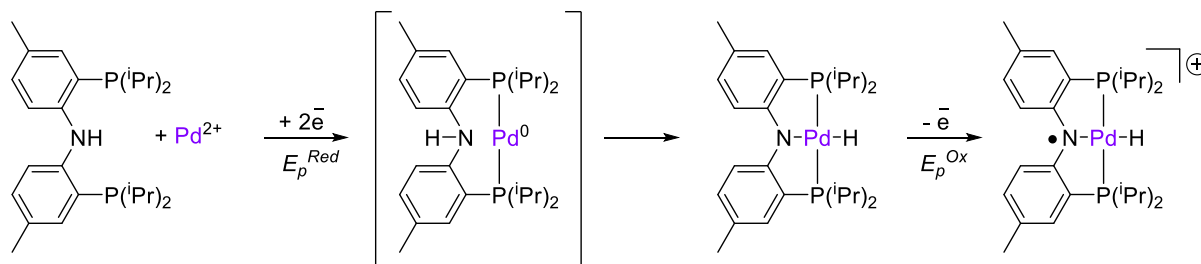
И.К. Михайлов,<sup>1,2</sup> З.Н. Гафуров,<sup>1</sup> И.Ф. Сахапов,<sup>1</sup> В.И. Морозов,<sup>1</sup> А.А. Кагилев,<sup>1,2</sup> Е.И. Гуцул,<sup>3</sup>  
В.А. Куликова,<sup>3</sup> В.А. Киркина,<sup>3</sup> Н.В. Белкова,<sup>3</sup> Д.Г. Яхваров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный  
центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8. E-mail: [tiimhailovilya@gmail.com](mailto:tiimhailovilya@gmail.com)

<sup>2</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008  
Казань, ул. Кремлевская, 18.

<sup>3</sup>ИНЭОС РАН, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1.

Гидридные комплексы переходных металлов с лигандами пинцерного типа играют важную роль в стехиометрических и каталитических превращениях [1]. Известно, что включение амидо-, имидо- или нитридо- группы в структуру пинцерного лиганда позволяет стабилизировать комплексы с азот-центрированными радикалами [2].



В данной работе представлен новый электрохимический метод синтеза PNP пинцерного гидридного комплекса палладия (II), основанный на реакции внутримолекулярного окислительного присоединения генерируемого на катоде комплекса Pd(0) по N–H связи дифениламинного лиганда. Установлено, что одноэлектронное окисление образующегося (PNP)PdH приводит к стабильным катион-радикалам, в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на лиганде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № 4078.2022.1.3).

### Список литературы:

- Gafurov, Z.N.; Kantuykov, A.O.; Kagilev, A.A.; Kagileva, A.A.; Sakharov, I.F.; Mikhailov, I.K.; Yakhvarov, D.G. *Molecules*, **2021**, 26, 4063.
- Suarez, A.I.O., Lyaskovskyy, V., Reek, J.N., van der Vlugt, J.I., de Bruin, B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12510.

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ В МИЦЕЛЛАХ

С. В. Молодочкина, Д. В. Лошадкин, Е. М. Плисс

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова  
150003 Ярославль, ул. Советская 14. E-mail: pliss@uniyar.ac.ru*

Полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) - одни из важнейших компонентов природных липидов. Они наиболее подвержены окислению с образованием активных форм кислорода [1], приводящих к окислительному стрессу. Он нарушает основные клеточные функции организма и приводит к опасным заболеваниям. Целью многих усилий по выяснению химического механизма окисления ПНЖК является поиск средств контроля или, по крайней мере, замедления их окислительного метаболизма [2]. Изучение механизма окисления подобных систем проводят на разных упрощённых моделях, наиболее популярной из которых является система метиллинолеат (LH) или линолевая кислота (LA) - мицеллообразователь [3]. В настоящей работе представлены результаты кинетического исследования радикально-цепного окисления LA и LH в мицеллах Triton X-100 (TH). Скорость поглощения кислорода ( $W_{O_2}$ ) является функцией [TH] и [LH] ([LA]), причем порядок  $W_{O_2}$  по  $W_i$  меняется от 1 до 0,5. На скорость процесса влияет не только расходование LH или LA, но и быстрое накопление гидропероксидов. Комбинацией компьютерного и квантово-химического анализа и молекулярной динамики показана необходимость разработки специальной кинетической модели, учитывающей непрерывное изменение структуры мицелл и динамического обмена реагирующими частицами между фазами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФ № 14-13 00148

### Список литературы:

1. Porter N. J. Org. Chem. 2013, 78, 3511.
2. Pliss E.; Safiulin R.; Zlotzky S. Inhibited oxidation of unsaturated compounds. Kinetics, mechanism, correlation of structure with reactionary ability. Saarbruchen: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012.
3. Pliss E.; Soloviev M.; Loshadkin D.; Molodochkina S.; Kasaikina O. Chem. Phys. Lipids. 2021, 237.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СОНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА 1,4- ОКСАТИАНА ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

Н.З.Мухаметзянов<sup>1</sup>, З.Н.Фазлетдинова<sup>2</sup>, З.С. Кинзябаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450064,  
Российская Федерация, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1.

<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа Уфимского Федерального  
Исследовательского Центра РАН, 450075, Российская Федерация, Республика  
Башкортостан, г. Уфа, ул. Проспект Октября, д. 141.

Ранее нами был получен 1,4-оксатиановый моноаддукт фуллерена C<sub>60</sub> в реакциях с 1,2-гидрокситиолами (2-меркаптоэтанол, 1-меркапто-2-пропанол, 2-меркапто-3-бутанол) под действием ультразвука [1]. В данной работе проведено изучение механизма сонохимического синтеза 1,4-оксатианового производного фуллерена C<sub>60</sub> с 2-меркаптоэтанолом в присутствии LiOH прямым методом ЭПР. Спектр ЭПР получен при 77 К на первых секундах реакции 2-меркаптоэтанола с C<sub>60</sub> в присутствии LiOH в среде ДМФА:толуол = 1:1 и имеет узкий синглет с  $g = 2,0046$  и  $\Delta H = 2G$ , который хорошо согласуется с литературными данными [2]. Наблюдаемый сигнал стабилен только при 77 К и не регистрируется при комнатной температуре. Вследствие того, что все промежуточные частицы реакции гетероциклизации под действием ультразвука: ионы, радикалы не всегда возможно экспериментально зарегистрировать, нами дополнительно проведено квантово-химическое моделирование элементарных стадий взаимодействия фуллерена C<sub>60</sub> с ионом HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S<sup>-</sup> и радикалом HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S<sup>•</sup> с определением тепловых эффектов ключевых реакций, лежащих в основе сонохимического синтеза C<sub>60</sub>-1,4-оксатиана (расчеты РВЕ/3ζ). Расчеты тепловых эффектов реакций превращений свидетельствуют, что гомолитическая диссоциация связи O-H в 2-меркаптоэтаноле оказывается более благоприятной (+25,2 кДж/моль).

### Литература

1. Kinzyabaeva, Z.S.; Sabirov, D.Sh. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2020**, 105169.
2. Wu, M.; Wei, X.; Qi, L.; Xu, Z. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7409-7412.

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПЕРОКСИЛЬНОМУ РАДИКАЛУ

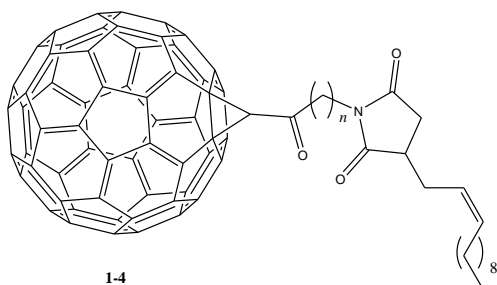
Р. А. Насубуллина<sup>1</sup>, Н. А. Галикбаров<sup>2</sup>, Л. Р. Якупова<sup>1</sup>, Р. Л. Сафиуллин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> УфИХ УФИЦ РАН. 450054, Уфа, пр-т Октября, 69. E-mail: [rigena.nas@mail.ru](mailto:rigena.nas@mail.ru)

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет. 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Фуллерен является эффективной ловушкой алкильных радикалов. В то же время константа скорости его реакции с пероксильным радикалом намного ниже. Если же фуллерен содержит заместитель, антиоксидантная активность его повышается. В настоящей работе измерена антиоксидантная активность замещенных метанофуллеренов (C<sub>60</sub>R), строение которых представлено на схеме.

Пероксильные радикалы генерировали, проводя инициированное окисление этилбензола



1-4

1 n = 1; 2 n = 3; 3 n = 4; 4 n = 5

при 333 К. Эффективную константу скорости реакции RO<sub>2</sub><sup>•</sup> с C<sub>60</sub>R (*fk*<sub>7</sub>) находили при помощи уравнения:

$$F = w_0(w)^{-1} - w(w_0)^{-1} = fk_7 \cdot [C_{60}R] \cdot (2k_6 \cdot w_i)^{-0.5},$$

здесь *w*<sub>i</sub> – скорость инициирования, *w*<sub>0</sub> и *w* – начальные скорости поглощения кислорода в

отсутствие и в присутствии C<sub>60</sub>R, соответственно, 2*k*<sub>6</sub> и *fk*<sub>7</sub> – константы скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов этилбензола и на молекулах C<sub>60</sub>R.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что по мере удаления заместителя от молекулы фуллерена эффективная константа скорости реакции уменьшается.

n*	1	3	4
<i>fk</i> <sub>7</sub> , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	(18.3±2.9)·10 <sup>3</sup>	(11.0±0.5)·10 <sup>3</sup>	(8.0±0.7)·10 <sup>3</sup>

\* – Количество метиленовых групп, отделяющих заместитель от фуллерена

Методом квантово-химического моделирования установлено, что атомы заместителя образуют водородные связи с пероксильным радикалом в переходном состоянии присоединения по ближайшему к заместителю атому углерода фуллеренильной части метанофуллерена. В результате снижается энергетический барьер реакции.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР УфИХ УФИЦ РАН по теме FMRS-2022-0021, 122031400255-3.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРПОЛИОЛА *BOLTORN*

И.И. Нечаев<sup>1</sup>, И.Г. Абдурахманов<sup>1</sup>, Э.Т. Мустафаев<sup>1</sup>, С.И. Чувашкин<sup>2</sup>,  
А.Д. Кошелев<sup>3</sup>, В. И. Гомзяк<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, МИРЭА – Российский  
технологический университет*

*119571 Россия, Москва, Вернадского просп. 86.*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*

*123182 Россия, Москва, Академика Курчатова пл. 1.*

<sup>3</sup>*Технический университет Дармштадта*

*64289 Германия, Дармштадт, Каролиненплац 5.*

*E-mail: nech.ya@yandex.ru*

Одной из современных тенденций полимерной химии является повышенное внимание к исследованию макромолекул сложной архитектуры: дендримерам, многолучевым звездам, полимерным щеткам, сверхразветвленным полимерам, характеризующимся высокой плотностью мономерных звеньев на единицу объема. Это делает их уникальными материалами и обеспечивает широкую область применения, включая направленную доставку лекарственных веществ. Еще одной перспективной областью применения таких соединений является использование их в качестве экологически безопасных ПАВ в радикальной полимеризации виниловых мономеров с целью получения полимерных суспензий, используемых в биотехнологии и медицине.

Основной целью представленной работы является исследование возможности использования сверхразветвленных биоразлагаемых полиэфиров в качестве стабилизаторов (ПАВ) при радикальной полимеризации виниловых мономеров, а также получение устойчивых полимерных суспензий в присутствии таких макромолекул. В работе представлены результаты исследования полимеризации виниловых мономеров в эмульсиях, стабилизированных сверхразветвленным биоразлагаемым полиэфирполиолом *Boltorn*. Изучено влияние условий синтеза на кинетические закономерности полимеризации. Результаты проанализированы в сравнении с данными, полученными для традиционно используемых низкомолекулярных ПАВ при радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-70.2021.1.3.

## КОНСТРУИРОВАНИЕ ВЫСОКОСПИНОВЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИБРИДНОГО ФЕНОКСИЛ- НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

Р. Р. Низамов,<sup>1</sup> И. А. Заякин,<sup>1</sup> Ю. А. Тен,<sup>2</sup> Д. Г. Мажукин,<sup>2</sup> М. В. Федин,<sup>3</sup> Е. В. Третьяков<sup>1</sup>

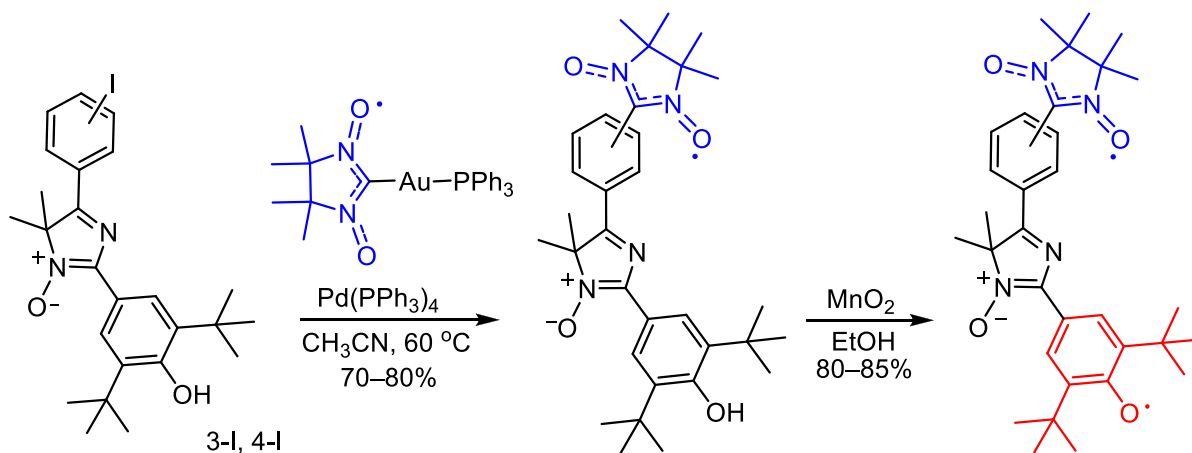
<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: pochta.dlya.fizry@gmail.com

<sup>2</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

<sup>3</sup> Институт “Международный томографический центр” СО РАН

Кинетически устойчивые органические высокоспиновые системы используются при создании устройств спинтроники, магнитноактивных сенсоров, контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, перезаряжаемых электрических батарей [1]. В последнее время повышенный интерес вызывают высокоспиновые системы с носителями спина разной природы в связи с возможностью физического и химического адресного воздействия на различные парамагнитные центры. В ходе настоящего исследования впервые получены бирадикалы, содержащие в качестве одного из носителей спина гибридный феноксил-нитроксильный фрагмент. Последний связан с нитронилнитроксильной группой через *m*-фениленовый или *p*-фениленовый линкер.



Структура промежуточных нитронилнитроксил-замещенных производных фенолов установлена методом РСА. Строение бирадикалов подтверждено данными спектроскопии ЭПР, масс-спектроскопии высокого разрешения и элементным анализом.

### Список литературы:

1. Третьяков, Е. В.; Овчаренко, В. И.; Терентьев, А. О.; Крылов, И. Б.; Магдесиева, Т. В.; Мажукин, Д. Г.; Грицан, Н. П. *Успехи химии*. **2022**, *91*, RCR5025.

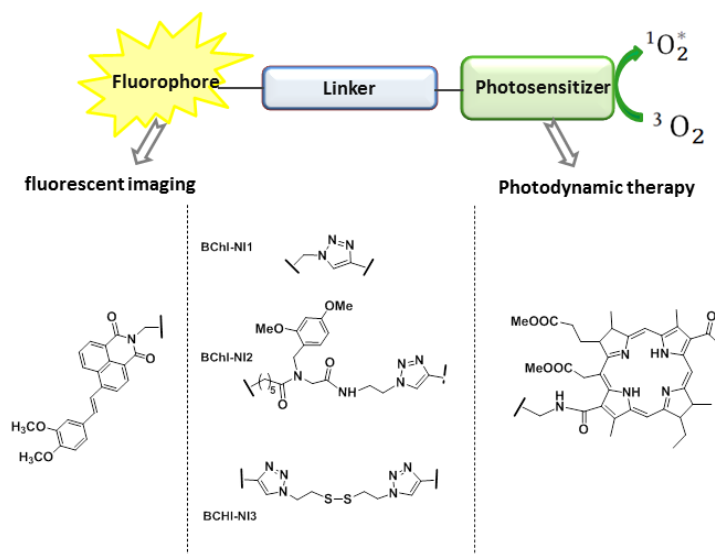
## КОНЬЮГАТЫ ПРОИЗВОДНЫХ БАКТЕРИОХЛОРИНА И НАФТАЛИМИДА ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Павлова М.А., Панченко П.А., Федорова О.А.

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

119990, Москва, Вавилова, 28. E-mail: pavlova\_m@ineos.ac.ru

Тераностика – это новый подход к лечению онкологических заболеваний, основанный на использовании лекарств, которые могут обеспечить как диагностику, так и терапию. Данное исследование направлено на разработку тераностиков, представляющих собой два ковалентно связанных функциональных фрагмента: фотосенсибилизатор (производное бактериохлорина) и флуорофор (производное нафталимида), фотовозбуждение которых светом различных длин волн позволит переключаться между режимами диагностики и терапии.



Молекулярный дизайн конъюгата должен быть направлен на минимизацию процесса фотоиндуцированной передачи энергии от нафталиimidного фрагмента к фотосенсибилизатору, так как это приводит к тушению эмиссии флуорофора. Были синтезированы и исследованы конъюгаты **BChl-NI1-3** с тремя типами спейсеров: с коротким линкером из двух метиленовых групп и триазольным фрагментом, с пептидным линкером и со спейсером, содержащим расщепляющую внутри клетки дисульфидную связь. Флуоресцентные свойства конъюгатов исследовали в растворе и на культуре клеток; фотодинамическую активность конъюгатов оценивали *in vitro* и *in vivo* и сравнивали с характеристиками исходного фотосенсибилизатора.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-4878.2021.1.3.



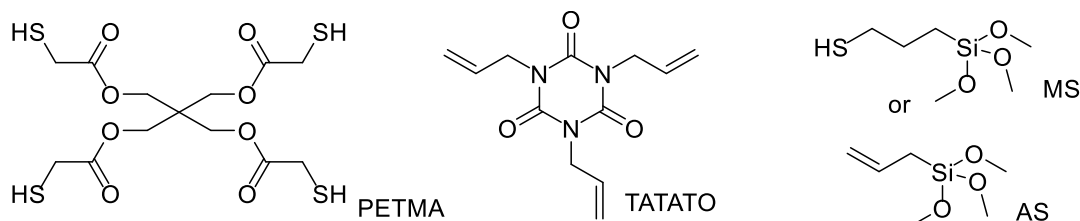
## ПОЛУЧЕНИЕ СИЛАН-СОДЕРЖАЩИХ OSTE ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

К. В. Пучнин, Д. В. Рязанцев, А. Е. Кузнецов

*Научно-производственный комплекс «Технологический центр»*

*124498, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1 стр. 7. E-mail: puchninkv@yandex.ru*

Создание новых полимерных материалов является актуальной задачей современной органической химии. Так, в 2011 году был представлен новый материал для замены в прототипировании и мелкосерийном производстве полидиметилсилоксана (PDMS), названный OSTE (off-stoichiometry thiol-enes) полимером [1]. В основе его получения лежит реакция радикальной полимеризации, в которой, благодаря инициатору, образуются тиольные радикалы из одного мономера (PETMA), которые присоединяются к аллильной функциональной группе другого мономера (TATATO).



Для расширения возможности практического применения OSTE полимеров, в нашей работе было предложено введение силановых групп в каркас полимера [2]. Введение силановых групп оказалось возможным как с использованием аллилсилана, так и меркаптосилана. Оба силана входят в состав полимера на стадии радикальной полимеризации, но в случае аллилсилана происходит атака тиольного радикала из PETMA, а в случае меркаптосилана, он сам становится тиольным радикалом и атакует винильные группы TATATO. Благодаря данной модификации появилась возможность ковалентного связывания разработанных полимеров с различными оксидными поверхностями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-79-00217 (<https://rscf.ru/project/21-79-00217/>).

### Список литературы:

1. Carlborg, C.F.; Haraldsson, T.; Oberg, K.; Malkoch, M.; van der Wijngaart, W. *Lab Chip*. **2011**, *11*, 3136–3147.
2. Puchnin, K.; Ryazantsev, D.; Grudtsov, V.; Golubev, Y.; Kuznetsov, A. *Polymers*. **2022**, *14*, 1988.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ СВОБОДНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В СОПРЯЖЕННЫХ РАДИКАЛАХ

*Е.М. Чернова<sup>1</sup>, А.М. Рихмайер<sup>1</sup>, А.В. Котомкин<sup>1</sup>, В.В. Туровцев<sup>2</sup>, Ю.Д. Орлов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Тверской государственный университет,*

<sup>2</sup>*Тверской государственный медицинский университет*

*170002, Тверь, ул. Желябова, д.33, E-mail: amrihmayer@yandex.ru*

Делокализация электронной плотности неспаренного электрона (или свободной валентности) по фрагменту с несколькими атомами в свободном радикале, возможна при возникновении свободной валентности в  $\alpha$ -положении к кратной связи. Такие радикалы называются сопряженными и могут иметь несколько родительских молекул.

В рамках «квантовую теорию атомов в молекулах» (QTAIM) [1] при исследовании строения и свойств радикалов вводится в рассмотрение спиновая плотность  $\sigma(r)$ . При этом, предполагается, что число  $\alpha$ - электронов (описываемых спин-орбиталями с  $\alpha$ -спиновой функцией) больше либо равно числу  $\beta$ - электронов с противоположным спином. Так как  $\sigma(r) = \rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r)$ , то спиновая плотность  $\sigma(\Omega)$  электронного бассейна или «топологического» атома  $\Omega$  равна интегралу от разности  $\rho_\alpha(r)$  и  $\rho_\beta(r)$  по объему  $V(\Omega)$ , что позволяет ввести меру локализации  $\alpha$ - и  $\beta$ - электронов в бассейне  $\Omega$ . В молекулах с замкнутой оболочкой  $\sigma(\Omega) = 0$  для всех  $\Omega$ . Радикальный центр в соединениях с открытой оболочкой определяется как фрагмент  $R$ , содержащий электронную плотность неспаренного электрона  $s$ , как правило,  $\sigma(R) > 0,5$ ; свободная валентность в радикальном центре приписывается атому  $\Omega$  с наибольшей долей  $\sigma(\Omega)$ . В основном, радикальный центр совпадает с местом появления свободной валентности. Однако, при исследовании сопряженных радикалов выявлено, что радикальный центр локализован по значительной части радикала (иногда по всему радикалу). Локальные центры с максимальным  $\sigma(R)$  предполагает наличие реакционных центров.

Нами на основании QTAIM проведены расчеты  $\sigma(r)$  для ряда сопряженных органических радикалов. Были рассмотрены: аллил, пропаргил, алленил и их алкил и фторзамещенные, ди- и триенильные радикалы, в том числе циклические, диинильные, кислородсодержащие и др.

Список литературы:

1. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ПАРАМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С СЕМИХИНОЛЯТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В СРЕДЕ NaCl ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ДАВЛЕНИЯ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

А. В. Рыжакова<sup>а</sup>, В. Б. Вольева<sup>а</sup>, М. Н. Овсянникова<sup>а</sup>, В. А. Жорин<sup>б</sup>

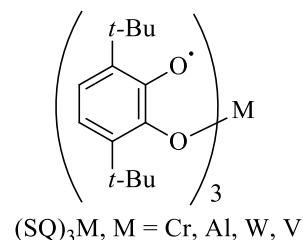
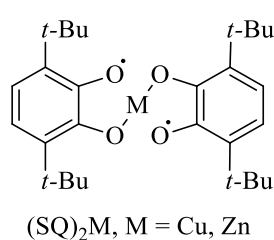
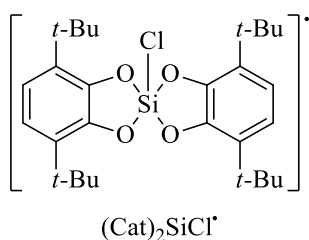
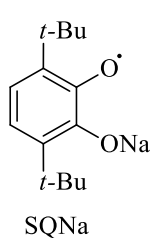
<sup>а</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

119334 Москва, ул. Косыгина, 4. E-mail: [hvostik85@yandex.ru](mailto:hvostik85@yandex.ru)

<sup>б</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

119991 Москва, ул. Косыгина 4

При использовании NaCl в качестве среды для твердофазного окисления экранированных фенолов обнаружено его химическое участие в процессе, включающее гомолиз с образованием атомов Na<sup>•</sup> и Cl<sup>•</sup>. Свидетельством этого явилась регистрация парамагнитных частиц при окислении редокс-пары 3,6-ди-трет-бутилпирокатехин (Cat) – 3,6-ди-трет-бутил-ортобензохинон (Q) в среде NaCl под воздействием давления и сдвиговых деформаций в шнековых устройствах и на поворотных наковальнях Бриджмена. Парамагнитные частицы методом ЭПР идентифицированы как 3,6-ди-трет-бутил-ортобензосемихинолят натрия (SQNa) (триплет от двух эквивалентных протонов кольца  $a_H$  3.3 Э, каждая компонента триплета содержит квадруплет от магнитных ядер катиона натрия  $J$  3/2). Атом хлора идентифицирован в виде его парамагнитного аддукта с ортокремневым эфиром (Cat)<sub>2</sub>Si как радикал (Cat)<sub>2</sub>SiCl<sup>•</sup>. Количество регистрируемых парамагнитных частиц составляет ~ 0.1%, однако они, по-видимому, выполняют функцию активных интермедиатов в образовании семихинолятных металлокомплексов в твердофазных превращениях пары Cat-Q в NaCl в присутствии порошков металлов. Получены 2- и 3-лигандные металлокомплексы (SQ)<sub>2</sub>M (M = Cu, Zn) и (SQ)<sub>3</sub>M (M = Cr, Al, W, V).



Комплексы стабильны, не претерпевают изменений при длительном хранении, могут использоваться в качестве парамагнитных зондов.

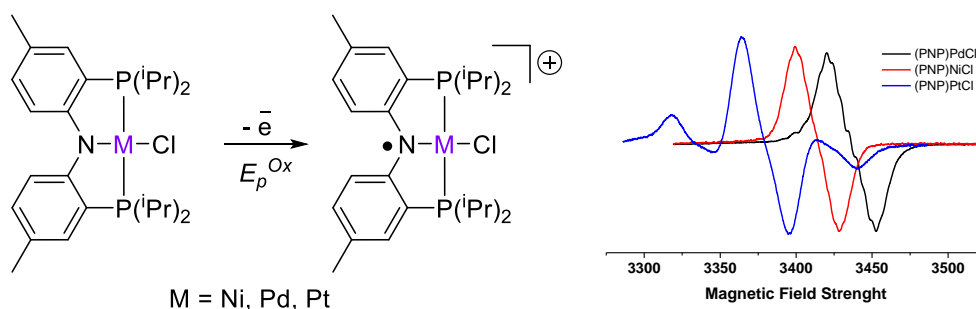
## ЭПР И УФ-СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЯ ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II), Pd(II), Pt(II) НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНОГО PNP ПИНЦЕРНОГО ЛИГАНДА

И.Ф. Сахаров,<sup>1</sup> З.Н. Гафуров,<sup>1</sup> И.К. Михайлов,<sup>1</sup> В.И. Морозов,<sup>1</sup> А.А. Кагилев,<sup>1</sup> Е.И. Гуцул,<sup>2</sup>  
В.А. Куликова,<sup>2</sup> В.А. Киркина,<sup>2</sup> Н.В. Белкова,<sup>2</sup> Д.Г. Яхваров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный  
центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8. E-mail: sakharovilyas@mail.ru

<sup>2</sup>ИНЭОС РАН, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1.

В парамагнитных комплексах переходных металлов неспаренный электрон обычно локализуется на *d*-орбиталях металла с минимальной делокализацией на лигандах. Комплексы металлов, в которых неспаренный электрон находится на лиганде, встречаются реже, однако привлекли значительное внимание благодаря их важности в бионеорганической химии и их интересным физическим свойствам [1, 2].



В данной работе, при использовании методов циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза, а также *in situ* ЭПР- и УФ-спектроскопии, установлено, что одноэлектронное окисление комплексов (PNP)MCl (M = Ni, Pd, Pt) с пинцерным PNP-лигандом на основе дифениламина приводит к стабильным катион-радикалам, в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на лиганде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № 4078.2022.1.3).

### Список литературы:

1. Gafurov, Z.N.; Kantuykov, A.O.; Kagilev, A.A.; Kagileva, A.A.; Sakharov, I.F.; Mikhailov, I.K.; Yakhvarov, D.G. *Molecules*, **2021**, *26*, 4063.
2. Hicks, R.G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7393.

## **АМФИФИЛЬНЫЕ ХИТОЗАН–ПОЛИАМИНОКСИЛЫ, НАГРУЖЕННЫЕ ДАУНОРУБИЦИНОМ: СИНТЕЗ, АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ *in vitro***

**В. Д. Сень**<sup>1,2</sup>, А. А. Балакина<sup>1</sup>, И. В. Тихонов<sup>2</sup>, А. А. Терентьев<sup>1,2</sup>, Е. М. Плисс<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
РАН*

*142432 Черноголовка, Московская обл., просп. акад. Семенова, 1. E-mail: [senvd@icp.ac.ru](mailto:senvd@icp.ac.ru)*

<sup>2</sup> *Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова*

*150000 Ярославль, ул Советская, 14*

Присоединение аминоксилы к полимерам расширяет их потенциал в качестве антиоксидантов и репортажных групп и создает материалы с новым качеством. В данной работе получены и охарактеризованы несulfатированные и sulfатированные водорастворимые амфифильные хитозаны с критической концентрацией мицеллообразования 0.02–0.05 мг/мл в которых от 13 до 24% аминокликозидов связаны с аминоксилы различной природы. Спектры ЭПР хитозан-полиаминоксилы (ХПА) зависят от жесткости связи радикал-полимер и структурных изменений при sulfатировании хитозана. ХПА демонстрируют антиоксидантную емкость/активность в трех тестах против активных форм кислорода (АФК) различной природы. Заряд мицелл и структура аминоксилы существенно влияют на антиоксидантные свойства ХПА. ХПА нетоксичны ( $IC_{50} > 0.8$  мМ аминокликозидов) в отношении опухолевых (HepG2, HeLa, A-172) и нормальных (Vero) клеток. Sulfатированные ХПА обладают лучшей водорастворимостью, эффективно связывают и удерживают противоопухолевый антибиотик даунорубицин (Dau). Для разных линий клеток нагруженные мицеллы ХПА (ХПА-Dau) демонстрируют  $\approx 1.5$ –4-кратное потенцирование цитотоксичности Dau. В отличие от свободного Dau, ХПА-Dau подавляют образование АФК в нормальных клетках FetMSC и активируют в опухолевых HepG2. Полученные данные демонстрируют способность ХПА функционировать как биологически активные средства доставки лекарств [1].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (грант № 20-13-00148).

### **Список литературы:**

[1] V.D. Sen', A.A. Balakina, T.S. Stupina, V.A. Mumyatova, A.V. Kulikov, I.V. Tikhonov, A.A. Terent'ev, E.M. Pliss, *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *193*, 965.

## ПЕРОКСИДИРОВАНИЕ 4-ГИДРОКСИ-2(5H)-ФУРАНОНОВ ТРЕТ- БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

П.Ю. Сердюченко<sup>1,2</sup>, О.В. Битюков<sup>1</sup>, В.А. Виль<sup>1</sup>, А.О. Терентьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47.

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

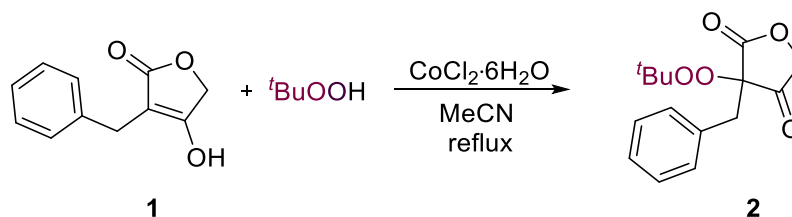
125047 Москва, Миусская пл. 9.

E-mail: mr.pavelser@mail.ru

На сегодняшний день органические пероксиды являются важной частью химической индустрии. В основе технологии производства многих видов полимерных продуктов лежат радикальные реакции, инициируемые органическими пероксидами [1]. На данный момент существует проблема селективного синтеза и труднодоступности как определенных классов пероксидов, так и отдельных структур [2].

Производные 4-гидрокси-2(5H)-фуранонов (тетроновой кислоты) широко распространены в природе. Соединения, имеющие в своём составе 4-гидрокси-2(5H)-фураноновый цикл, обладают инсектицидной и антибактериальной активностью [3].

Представленная работа посвящена присоединению трет-бутилгидропероксида к 4-гидрокси-2(5H)-фуранонам (схема 1). Была проведена широкая оптимизация исследуемого процесса в ходе которой было установлено, что хлорид кобальта (II) является оптимальным катализатором, однако соли железа, меди и марганца также катализируют данную реакцию.



**Схема 1.** Пероксидирование 3-бензил-4-гидрокси-2(5H)-фуранона трет-бутилгидропероксидом в присутствии хлорида кобальта (II).

Была продемонстрирована общность метода, а именно, получен широкий ряд пероксидов из замещённых (алкил/арил) по 3-му положению 4-гидрокси-2(5H)-фуранонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-10016.

### Список литературы:

1. Wood; Lewis. Modern Plastics, **1974**, 51, 7, 69 – 71.
2. Klapötke, T. M.; Wloka, T. John Wiley & Sons, **2009**
3. Zografos A., Georgiadis D. Synthesis, **2006**, 19, 3157-3188

## НИТРОКСИЛЬНЫЙ БИРАДИКАЛ С ПОЛИФТОРИРОВАННЫМ ТЕРФЕНИЛЕНОВЫМ ОСТОВОМ

А. А. Серых,<sup>1</sup> П. А. Федюшин,<sup>1</sup> И. А. Заякин,<sup>1</sup> А. С. Виноградов,<sup>2</sup> Т. В. Меженкова,<sup>2</sup>  
В. Е. Платонов,<sup>2</sup> Д. И. Насырова,<sup>1</sup> А. И. Самигуллина,<sup>1</sup> Е. В. Третьяков<sup>1</sup>

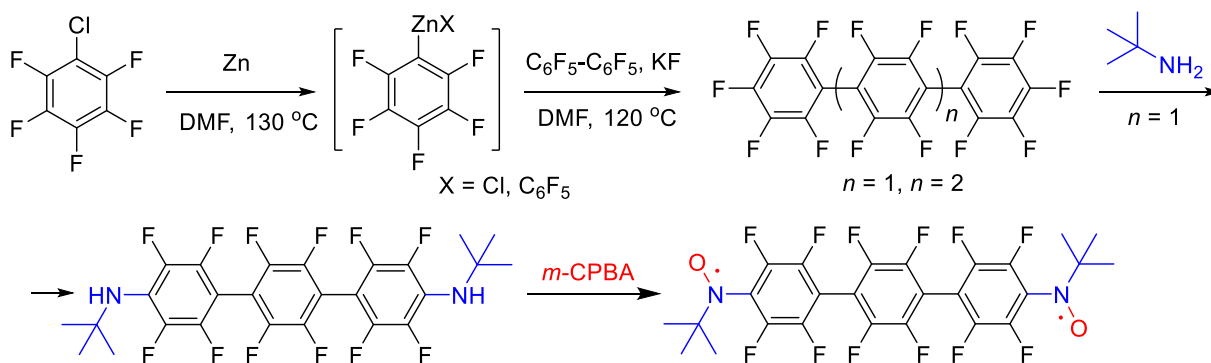
<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: [andreys200@mail.ru](mailto:andreys200@mail.ru)

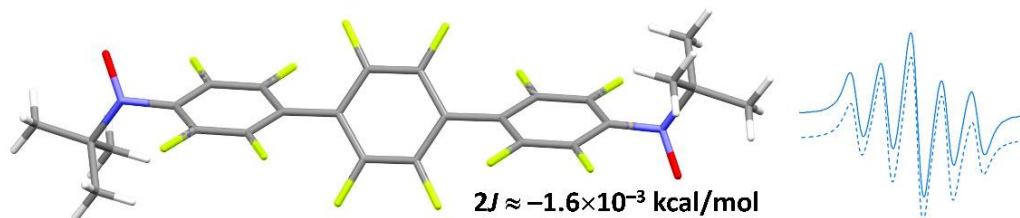
<sup>2</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9

Перфтор-1,1':4',1"-терфенил получен взаимодействием C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cl с цинковой пылью и последующей реакцией образовавшейся смеси C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>ZnCl и (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn с декафтордифенилом в присутствии KF. Реакцией перфтор-1,1':4',1"-терфенила с *трет*-бутиламином в автоклаве синтезирован соответствующий продукт аминодифторирования, окисление которого дало стабильный нитроксильный бирадикал с выходом 99% [1].



Молекулярная и кристаллическая структура диамина и бирадикала установлена методом РСА. В бирадикале плоскости парамагнитных фрагментов и ароматических циклов существенно развернуты относительно друг друга, что обуславливает слабые внутримолекулярные обменные взаимодействия между парамагнитными центрами.



### Список литературы:

1. Федюшин, П. А.; Серых, А. А.; Виноградов, А. С.; Меженкова, Т. В.; Платонов, В. Е.; Насырова, Д. И.; Самигуллина, А. И.; Федин, М. В.; Заякин, И. А.; Третьяков, Е. В. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2022**, №8, в печати.

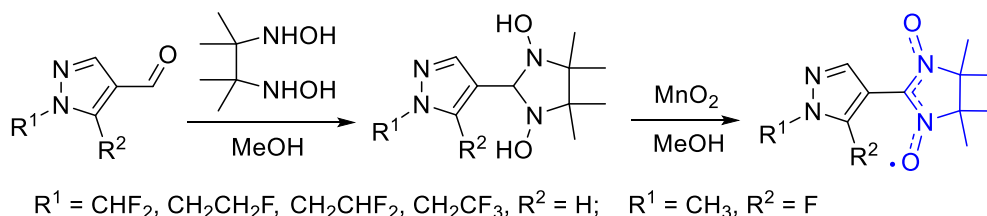
## ФТОРИРОВАННЫЕ ПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЫ

А. А. Серых, П. А. Федюшин, Б. И. Уграк, А. Я. Акыева, Е. В. Третьяков, В. И. Овчаренко

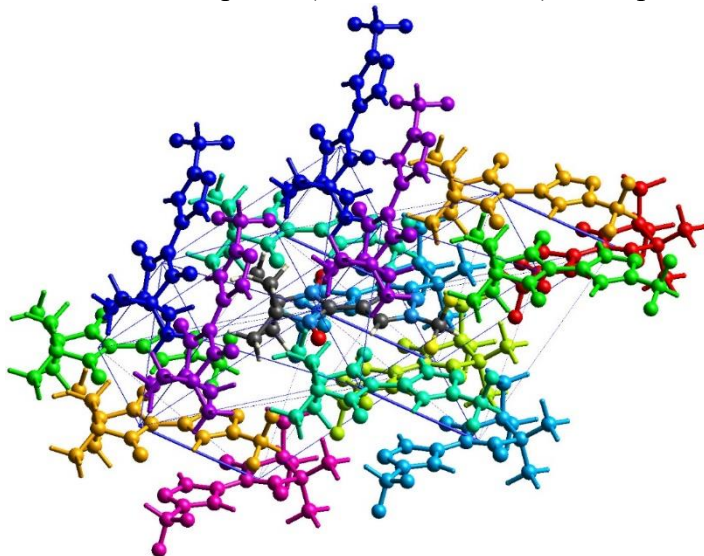
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

*119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: andreysr200@mail.ru*

Высокая энергия и большой дипольный момент самой прочной в органической химии связи C–F обуславливают уникальные эффекты атома фтора как заместителя. С целью выявления их влияния на свойства парамагнитных систем синтезирована серия фторированных пиразолил-замещенных нитронилнитроксилов, содержащих атомы F либо в ароматическом фрагменте, либо в *N*-алкильной группе. Молекулярная и кристаллическая структура радикалов установлена методом рентгеноструктурного анализа.



Квантовохимический анализ показал, что в твердых фазах нитроксилов межмолекулярные взаимодействия посредством контактов C–H...O характеризуются наибольшей энергией (49–79 кДж/моль), что предопределяет упаковку молекул в кристалле, в



том числе геометрию взаимного расположения NO-групп и расстояния между атомами O парамагнитных центров. Данные расстояния превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов, поэтому в твердых фазах парамагнетиков преобладают слабые обменные взаимодействия антиферромагнитного характера ( $|J/k_B| \leq 2.74 \text{ K}$ ).

Исследование выполнено за счет

гранта РФФ (проект №21-73-20079).

### Список литературы:

1. Serykh, A.; Tretyakov, E.; Fedyushin, P.; Ugrak, B.; Dutova, T.; Lalov, A.; Korlyukov, A.; Akyeva, A.; Syroeshkin, M.; Bogomyakov, A.; Romanenko, G.; Artiukhova, N.; Egorov, M.; Ovcharenko, V. *J. Mol. Struct.*, **2022**, *1269*, 133739.



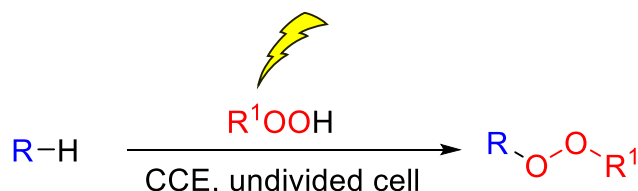
## СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ В НЕРАЗДЕЛЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ

К.В. Скокова, О.В. Битюков, В.А. Виль, А.О. Терентьев  
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*  
119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47. E-mail: [kskokova@ioc.ac.ru](mailto:kskokova@ioc.ac.ru)

Современные тенденции развития органического синтеза направлены на разработку эффективных, простых и экологичных методов создания химических связей. В течение последних десятилетий пристальное внимание уделяется электрохимическому синтезу, поскольку данный метод позволяет использовать электрический ток вместо внешних химических окислителей, что отвечает стандартам зеленой химии.

Органические пероксиды нашли широкое применение в тонком органическом синтезе и химической промышленности. Они применяются в промышленных процессах радикальной полимеризации и сшивки. В органическом синтезе данные соединения используются в роли окислителей, источника кислорода и в качестве инициаторов радикальных реакций. Последние десятилетия активно развивается химия органических пероксидов, вследствие открытия широкого спектра их биологической активности: противомаларийной, антигельминтной, фунгицидной, противораковой, рост-регуляторной. Поэтому соединения, содержащие связь О-О, являются перспективными для использования в малотоннажной и медицинской химии, а проблема их синтеза из доступных субстратов становится актуальной.

На сегодняшний день электрохимическое получение органических пероксидов в неразделенной ячейке представлено лишь в нескольких публикациях. Склонность пероксидов к восстановлению с разрывом связи О-О делает маловероятным предположение о том, что они могут быть устойчивы в неразделенной электрохимической ячейке в присутствии катода. По этой причине селективный электрохимический синтез органических пероксидов из доступных реагентов является нетривиальной и перспективной задачей.



В данной работе впервые осуществлено электрохимическое пероксидирование органических субстратов в неразделенной электрохимической ячейке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10016

## **4-АЦЕТИЛАМИНО-2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛ – МЕДИАТОР В СИНТЕЗЕ СИММЕТРИЧНЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ**

Е.С. Слепцова<sup>1</sup>, Е.Н. Шубина<sup>1</sup>, В.П. Кашпарова<sup>2</sup>, И.Ю. Жукова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Донской государственный технический университет,*

*344000, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1. E-mail: [iyuzh@mail.ru](mailto:iyuzh@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.*

*Платова, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132*

В последние 10-15 лет активно изучается возможность применения нитроксильных радикалов (НР), в том числе и ряда 2,2,6,6–тетраметилпиперидина, в каталитических реакциях окисления органических соединений [1]. Селективное окисление органических соединений рассматривается как одно из наиболее полезных и фундаментальных превращений в промышленных процессах. В частности, окисление спиртов до соответствующих карбонильных соединений, кислот или их функциональных производных имеет большое значение в органическом синтезе из-за широкого использования этих соединений в качестве прекурсоров и/или промежуточных продуктов для синтеза лекарственных препаратов, витаминов и ароматизаторов [2, 3].

Известно однореакторное химическое превращение спиртов разных рядов с помощью органокаталитической системы 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (4-АсNH-ТЕМРО)/I<sub>2</sub>/Ру в соответствующие симметричные сложные эфиры с выходом до 70% [4]. Разработанную ранее нами органокаталитическую систему с участием НР для непрямого электрохимического превращения спиртов в карбонильные соединения мы использовали для получения симметричных сложных эфиров. Однако, использование системы 4-АсNH-ТЕМРО/КI/Ру в условиях электрохимического окисления (ЭХО) спиртов не привело к ожидаемому высокому выходу симметричных сложных эфиров. Эфиры были получены только из спиртов жирного и жирно-ароматического рядов с выходом по веществу до 35 %. Следовательно, механизм реакции в условиях ЭХО отличается от превращений в условиях химического окисления. Возможно, низкий выход эфиров также связан с их гидролизом в реакционной среде и последующей трансформацией образующихся кислот, например, в симметричные ангидриды.

### **Список литературы:**

1. Nutting, J.E.; Rafiee, M; Stahl, S.S. *Chemical Reviews*. **2018**, *118*(9), 4834.
2. Ciriminna, R., et al. *Chemistry Open*. **2017**, *6*(1), 5.
3. Kashparova, V.P., et al. *Russian Journal of General Chemistry*. **2016**, *86*(11), 2423.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОСПИНОВЫХ ТРЁХЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

П. А. Соболев, Н. Р. Романенко, М. В. Михайленко, М. А. Фараонов, Д. В. Конарев

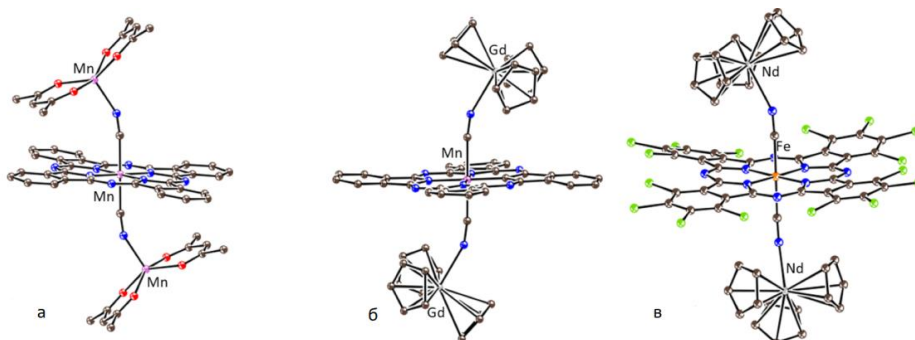
Федеральный исследовательский центр

проблем химической физики и медицинской химии РАН

142432 Черноголовка, просп. акад. Семенова 1. E-mail: pavelsov479@gmail.com

Фталоцианины (MPc) - гетероциклические соединения, структурно родственные порфиринам. До сих пор около 90% производимых фталоцианинов используется в качестве красителей и пигментов, однако сегодня эти соединения активно применяются и в большом ряде наукоемких областей. Структура MPc может быть изменена различными способами, например, заменой центрального атома металла в центре макроцикла или координацией различных аксиальных лигандов (например, циано-групп) на этот атом. Это открывает возможности для дизайна комплексов на основе фталоцианинов металлов с перспективными оптическими и магнитными свойствами.

Рис.1. Молекулярная структура: (а) дианиона  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc} \square (\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2)_2\}^{2-}$ ; (б) дианиона



(в) дианиона  $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{PcCl}_{16}) \square (\text{Cp}_3\text{Nd}^{\text{III}})_2\}^{2-}$ .

В ходе данной работы нами были получены цианированные формы фталоцианинов марганца(II) и железа(II), а также гексадекахлорфталоцианина железа(II). На основе полученных цианированных макроциклов, за счет координации ацетилацетоната марганца(II), трис(циклопентадиенила) гадолиния(III) и неодима(III), был синтезирован ряд трехъядерных комплексов. Все соединения были исследованы методами электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, ЭПР, а также SQUID магнитометрии.

Установлено, что комплекс  $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc} \square (\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2)_2\}^{2-} \square 5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  переходит в высокоспиновое ( $S = 9/2$ ) состояние при низкой температуре благодаря наличию в системе трех атомов марганца в разном спиновом состоянии ( $S = 5/2$  и  $S = 1/2$ ) и антиферромагнитному взаимодействию между ними, что приводит к параллельному упорядочению спинов высокоспинового  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $S = 5/2$ ) в координационной структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФ N 21-13-00221 и N 21-73-10207

## КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ТОЛФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В СКСО<sub>2</sub> И ДМСО ПО ДАННЫМ 2D NOESY

В.В. Соборнова, К.В. Белов, М.Г. Киселев, М.А. Крестьянинов, И.А. Ходов

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*

*153045 Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: sobornova2000@gmail.com*

Повышение растворимости лекарственных соединений является одной из важных задач при модификации уже имеющихся и/или создании новых лекарственных соединений. Известно, что для ряда лекарственных соединений полиморфная форма кристалла зависит от конформации молекулы в растворе, данное явление называется конформационно-определяемым полиморфизмом. Поэтому важным этапом при модификации имеющихся и/или создании новых лекарственных соединений является определение преобладающей конформации молекулы в растворе, в том числе при сверхкритических параметрах состояния растворителя. Как было продемонстрировано для мефенамовой кислоты, у фенаматов существует корреляция между преобладающей конформацией в растворе и полиморфным состоянием в твердой фазе [1]. Таким образом, целью исследования является определение преобладающей конформации молекулы в СКСО<sub>2</sub>, что может иметь важное значение при разработке новых лекарственных соединений.

В качестве объекта исследования был выбран представитель фармакологической группы фенаматов – толфенамовая кислота (ТК). В связи с плохой растворимостью ТК был использован соразтворитель – диметилсульфоксид (ДМСО). Для установления отношения долей конформеров был применен комплексный подход ЯМР, включающий в себя ядерный эффект Оверхаузера (2D NOESY) и квантово-химические расчеты. Полученные данные позволили рассчитать соотношение долей групп конформеров (A+C и B+D) ТК в СКСО<sub>2</sub>+ДМСО, которое составило 72% к 28% соответственно. Полученная в ходе работы информация будет полезна для подбора параметров проведения процессов микронизации с использованием СКФ и небольшого количества соразтворителя.

Эксперимент по ЯМР-спектроскопии проведен на уникальной научной установке (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) (Россия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-23-00793).

### Список литературы:

1. Oparin, R. D.; Vaksler, Y. A.; Krestyaninov, M. A.; Idrissi, A.; Shishkina, S. V.; Kiselev, M. G. *J. Supercrit. Fluid* **2019**, 152, art.no. 104547.

## УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ ОСНОВА ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ ИОНИТОВ

М.Р. Содикова

*Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии (ТНИИХТ),  
Республика Узбекистан, г. Ташкент, E-mail: [munsod@mail.ru](mailto:munsod@mail.ru)*

Ионообменные смолы (ИС) – высокомолекулярные соединения кислого и основного характера, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку с фиксированными ионогенными функциональными группами, и в настоящее время ИС применяются в различных технологических процессах.

Синтезированы ионообменные смолы (ИС) на основе карбоновых кислот из вторичных продуктов производств и потребления и алифатических аминов, отличающихся количеством аминогрупп в цепи и длиной углеводородного радикала.

В работе объектами исследования служили ИС, в состав которых входят вторичные продукты масложирового производства смола госсиполовая, гудрон и соапсток состав которых имеют различное химическое строение состоящая из углеродных молекул в цепи, соединенных одинарными связями:  $\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{14}\text{---COOH}$ ;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ;  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ;  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ;  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH=CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ; и индивидуальные амины различного химического строения: этилендиамин (ЭДА)  $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$ , диэтилентриамин (ДЭТА)  $\text{H}_2\text{N-(C}_2\text{H}_4\text{-NH)}_2\text{-H}$ , триэтилентетрамин (ТЭТА)  $\text{H}_2\text{N-(C}_2\text{H}_4\text{-NH)}_3\text{-H}$ , тетраэтиленпентамин (ТЭПА)  $\text{H}_2\text{N-(C}_2\text{H}_4\text{-NH)}_4\text{-H}$ , пентаэтиленгексамин (ПЭГА)  $\text{H}_2\text{N-(C}_2\text{H}_4\text{-NH)}_5\text{-H}$ , и полиэтиленполиамины (ПЭПА) по ТУ 2413-214-00203312-2002.

Используя метод ИК-спектроскопии, установлена информация об основных функциональных группах и структуре ИС: вторичных отходов масложирового производства и продуктов потребления, являющегося одним из сырьевых источников органических кислот в составе получаемых ИС. На основании анализа ИК-спектров для синтезированных ИС установлено, что на спектрах присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний для углеводородных фрагментов ( $720\text{--}725$ ,  $1455\text{--}1465$ ,  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний  $\text{--C--O}$  ( $1010\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{--C--N}$  ( $1305\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{--O--H}$  ( $2924\text{ см}^{-1}$ ) групп.

Синтезированные синтетические ионообменные смолы с применением вторичных продуктов производств и потребления представляют собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку или матрицу с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами.

Таким образом, ИС полученные на основе аминов и вторичных продуктов основой которых являются карбоновые кислоты проявляют достаточно хорошие показатели обменной емкости, химическую и термическую стабильность, что свидетельствует о потенциальной возможности их использования с целью импортозамещения и расширения ассортимента ИС.

## КИНЕТИКА ОКСИДАТИВНОГО ГЕМОЛИЗА ЭРИТРОЦИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЗО- И ПЕРОКСИДНОГО ИНИЦИАТОРА

Е. М. Соколова, Н. А. Дубенская, Б. Л. Психа, Н. И. Нешев

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
142432 Черноголовка, пр-кт акад. Семенова, 1. E-mail: [sem89@icp.ac.ru](mailto:sem89@icp.ac.ru)*

При нарушении работы антиоксидантной системы в клетках возрастает количество активных метаболитов кислорода, которые вызывают разнообразные оксидативные повреждения, приводящие клетку к окислительному стрессу. Эффективным средством фармакологической коррекции оксидативных повреждений мембран служат биоантиоксиданты. В связи с этим не теряет своей актуальности и практической значимости разработка биологических моделей, на которых осуществляется эффективное тестирование химических соединений на антиоксидантную активность. Работа посвящена исследованию пероксидного гемолиза эритроцитов под действием двух инициаторов пероксидного окисления липидов: 2,2'-Азобис (2-амидинопропан) дигидрохлорид (AAPH) и *трет*-бутилгидропероксид (t-BuOOH).

Нами установлено, что под действием исследуемых соединений в мембране эритроцитов увеличивается содержание ТБК-реактивных продуктов (продуктов пероксидного окисления липидов) и наблюдается гемолиз эритроцитов. В то же время кинетические закономерности гемолиза под действием данных соединений существенно различались.

В широком диапазоне концентраций была изучена кинетика гемолиза 0,2%-ной суспензии эритроцитов под действием AAPH и t-BuOOH. В качестве количественной характеристики гемолитической активности эффектора использовали время достижения 10 % степени гемолиза – период индукции гемолиза, который определяли графически. Период индукции гемолиза зависит от начальной концентрации AAPH линейно, тогда как с ростом концентрации t-BuOOH указанная характеристика снижается нелинейно и хорошо аппроксимируется биэкспоненциальной функцией вида  $y = A_1 e^{-k_1 C} + A_2 e^{-k_2 C} + y_0$ , где  $k_1$  и  $k_2$  равны  $2 \cdot 10^{-2}$  и  $65 \cdot 10^{-2}$ , соответственно. Это может указывать на присутствие в системе различных факторов, влияющих на процесс гемолиза противоположным образом.

Делается вывод, что помимо ПОЛ липидов мембраны вклад в гемолиз эритроцитов при действии t-BOOH могут вносить обсуждаемые в докладе дополнительные факторы, что следует учитывать при возможном практическом использовании t-BuOOH в качестве инициаторов ПОЛ в модели пероксидного гемолиза. В целом, на практике в качестве инициатора пероксидного гемолиза эритроцитов предпочтительнее использовать AAPH.

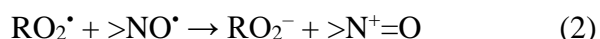
## МЕХАНИЗМ АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

И. В. Тихонов, В. А. Рябкова, И. В. Москаленко

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль  
150003 Ярославль, ул. Советская 14. E-mail: tikhonoviv.yusu@gmail.com*

Исследована антиоксидантная активность 16 нитроксильных радикалов ( $>NO^{\bullet}$ ) пиперидинового, пирролинового, пирролидинового и имидазолинового рядов на модели окисления тетрагидрофурана (ТГФ) в водном растворе. Установлено, что степень ингибирующего действия  $>NO^{\bullet}$  возрастает с уменьшением потенциала восстановления  $E$  пары  $>N^{+}=O / >NO^{\bullet}$ . Наибольшей активностью в изученном процессе обладает ТЕМРО, имеющий наименьшее значение  $E$  (0,734 В). Значения коэффициентов ингибирования  $f$  для изученных  $>NO^{\bullet}$  составляют 6 – 12, т.е. намного превышают теоретическое значение  $f=1$ , обусловленное взаимодействием нитроксильного и алкильного радикалов. Приведенные факты свидетельствуют о регенерации  $>NO^{\bullet}$  в исследуемой системе. Установлено, что фермент супероксиддисмутаза СОД не влияет на антиоксидантную активность  $>NO^{\bullet}$  при окислении ТГФ в водном растворе, что говорит о невозможности образования радикалов  $HO_2^{\bullet} / O_2^{\bullet-}$  в данном процессе и их участия в регенерации  $>NO^{\bullet}$ .

Таким образом, при окислении ТГФ в водном растворе наиболее вероятен следующий механизм ингибирования:



Экспериментально подтверждено, что оксоаммониевые катионы  $>N^{+}=O$  и гидроксилламины  $>NOH$ , как и  $>NO^{\bullet}$ , тормозят окисление ТГФ в водном растворе. Реакции (2) – (4) обеспечивают циклический обрыв цепей окисления, который конкурирует со стехиометрическим обрывом цепей по реакции (1) и обуславливает высокие значения  $f$ . Скорость реакции (2), а, как следствие, и антиоксидантная активность  $>NO^{\bullet}$ , возрастает при снижении  $E$  пары  $>N^{+}=O / >NO^{\bullet}$ , что согласуется с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-13-00148.

## РЕАКЦИЯ ПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ТЕТРАГИДРОФУРАНА С $\alpha$ -ТОКОФЕРОЛОМ

С. А. Толстошеева<sup>1</sup>, Р. А. Насибуллина<sup>2</sup>, Л. Р. Якупова<sup>2</sup>, Р. Л. Сафиуллин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Башкирский государственный университет. 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

<sup>2</sup> УФИХ УФИЦ РАН. 450054, Уфа, пр-т Октября, 69. E-mail: jkupova@anrb.ru

Для измерения константы скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с  $\alpha$ -токоферолом проводили окисление тетрагидрофурана кислородом воздуха при температуре 303 К. За кинетикой реакции следили по поглощению кислорода. Константу скорости реакции ( $k_7$ ) находили, обрабатывая кинетические зависимости поглощения кислорода в координатах уравнения:

$$\Delta[\text{O}_2] = -k_2 \cdot (k_7)^{-1} \cdot [\text{RH}] \cdot \ln(1 - t/\tau),$$

где  $\Delta[\text{O}_2]$  – количество поглощенного кислорода,  $k_7$  – константа скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с  $\alpha$ -токоферолом,  $[\text{RH}]$  – концентрация тетрагидрофурана,  $\tau$  – индукционный период. Точка пересечения касательной к начальной скорости поглощения кислорода (а) и касательной к кинетической кривой поглощения кислорода после прекращения ингибирования (б) соответствует индукционному периоду (рисунок).

Из экспериментальных данных следует, что константа скорости  $k_7$  при температуре 303 К составляет  $(4.0 \pm 1.1) \times 10^5$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>.

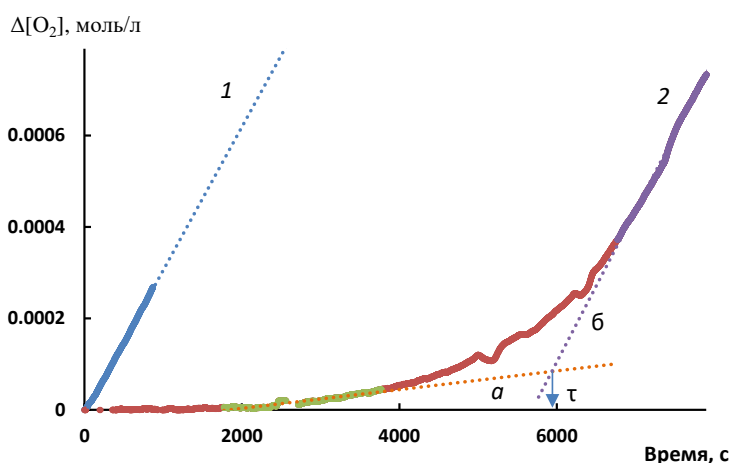


Рисунок. Кинетические зависимости поглощения кислорода при инициированном АИБН окислении тетрагидрофурана, (1) без ингибитора, (2) с  $\alpha$ -токоферолом ( $2.0 \times 10^{-5}$  моль/л). Условия реакции:  $[\text{ТГФ}] = 8.2$  моль/л,  $[\text{АИБН}] = 3.7 \times 10^{-2}$  моль/л, 303 К.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР УФИХ УФИЦ РАН по теме FMRS-2022-0021, 122031400255-3.

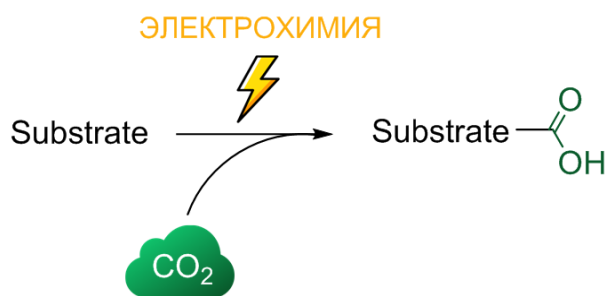


## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

А.О. Устюжанин, В.А. Виль, О.В. Битюков, А.О. Терентьев

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: al.ust7@yandex.ru*

Вовлечение CO<sub>2</sub> в органический электросинтез открывает новые возможности в синтетической химии. Перспективным направлением является электрокарбоксилирование, с помощью которого возможно вводить в молекулы карбоксильную группу [1,2]. Метод позволяет получать карбоновые кислоты и функциональные соединения в одну стадию, не затрагивая уже имеющиеся в молекуле функциональные группы, такие как -OR, -NH<sub>2</sub>, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OAc.



Работа посвящена объединению химии CO<sub>2</sub> с новыми нуклеофильными и электрофильными центрами, полученными в результате воздействия электрического тока на различные органические соединения. Электроиницированное образование реакционноспособных интермедиатов позволит разработать эффективные подходы к карбоксилированию с помощью CO<sub>2</sub>. Благодаря разнообразию и высокой активности свободных радикалов будет осуществлено карбоксилирование и полифункционализация малоактивных органических веществ в мягких условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ Тема FFZZ-2022-0013.

### Список литературы:

1. Wang S.; Feng T.; Wang Y.; Qiu Y. *Chem. Asian J.* **2022**, *17*, e202200543.
2. Liu X-F.; Zhang K.; Tao L.; Lu X-B.; Zhang W-Z. *Green Chem. Eng.* **2021**, *2*, 125.

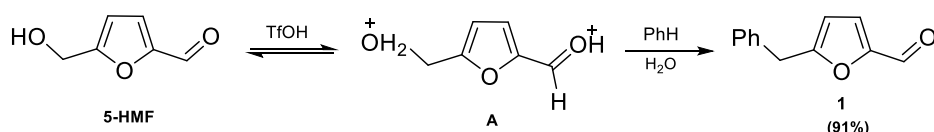
## ВАРИАТИВНОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЙ 5-ГМФ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Фадеева В.И., Миксон Д.С.

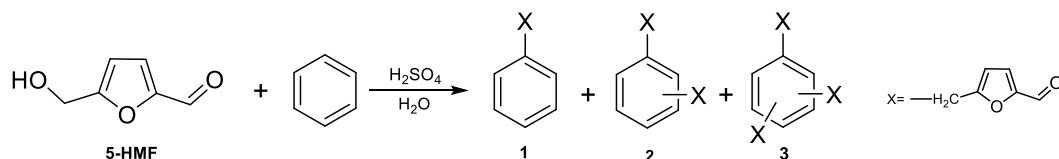
Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет

194021 Санкт-Петербург, Институтский пер., 5 корпус 1. E-mail: veronika2001@list.ru

Ранее, нашей группой разработан метод суперэлектрофильной активации 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) в суперкислотах Бренстеда или сильных кислотах Льюиса в присутствии аренов [1].



Использование менее электрофильной кислоты Бренстеда, такой как концентрированная серная кислота, может приводить к образованию ряда продуктов **1-3**. Соединения **2-3** образуются в результате дополнительных атак интермедиатов **A** на соединение **1**.



Для понимания процесса происходящей реакции, нами проведено взаимодействие 5-ГМФ в серной кислоте с бензолом при температуре 60 °С за 1 ч с отбором аликвот реакционной массы каждые 10 мин. Данные, представленные на рисунке 1, показывают, что исходный 5-ГМФ практически полностью реагирует в течении первых 10. За довольно короткий промежуток времени образуется соединение **2**, содержание в смеси которого значительно не меняется в течении опыта.

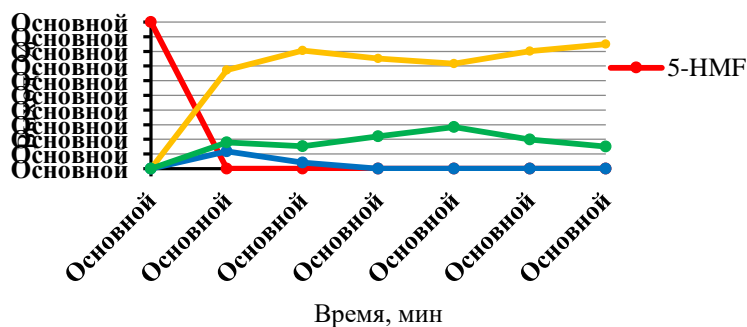


Рисунок 1. Кинетика реакции за 1 ч

### Список литературы:

1. D.S. Ryabukhin, et al. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, 12, 2125–2135.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ АЛКЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТАЛИМИД-*N*-ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

Федорова У.В.,<sup>1,2</sup> Дворецкий А.,<sup>1</sup> Сегида О.О.,<sup>2</sup> Павельев С.А.,<sup>2</sup> Терентьев А.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047 Москва, Миусская площадь 9, стр. 1

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

119991 Москва, Ленинский проспект 47

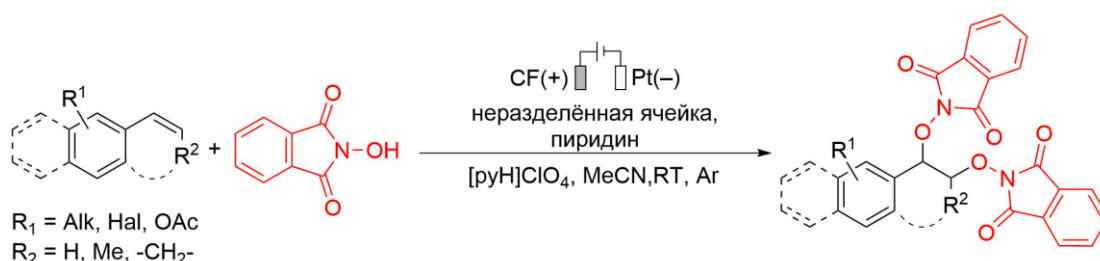
E-mail: [uliana.fedorova.2000@mail.ru](mailto:uliana.fedorova.2000@mail.ru)

Селективная дифункционализация алкенов является одной из наиболее быстроразвивающихся областей современного органического синтеза. Разработанные в последние годы методы дифункционализации алкенов с образованием связи С-С или С-Нет позволяют получать ценные интермедиаты для органического синтеза [1].

Электроорганический синтез является новым подходом для дифункционализации алкенов, который расширяет диапазон подходящих субстратов, позволяет избежать использования сильных окислителей и сводит к минимуму образование побочных продуктов [2].

Наблюдается рост количества реакций алкенов с имид-*N*-оксильными радикалами, в которых последние присоединяются к концевому атому углерода двойной связи С=С с образованием С-центрированного радикала и его последующей функционализацией [3].

В настоящей работе фталиимид-*N*-оксильные радикалы были использованы для радикальной дифункционализации винил аренов с получением вицинальных диоксифталиимидов [4].



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-13-00205.

### Список литературы:

1. Koike, T.; Akita, M. *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 1345-1349.
2. Sauer, G. S.; Lin, S. *ACS Catalysis.* **2018**, 8, 5175-5187.
3. Bag, R.; De, P. B.; Pradhan, S. *et. al. Eur. J. Org. Chem.* **2017**. 2017, 5424-5438.
4. Paveliev, S.A.; Segida, O.O.; Dvoretzkiy, A. *et. al. J. Org. Chem.* **2021**, 86, 10107-18116.

## НИТРОКСИЛЬНЫЙ ТРИРАДИКАЛ С ПОЛИФТОРИРОВАННЫМ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ ОСТОВОМ

П. А. Федюшин<sup>1</sup>, До Хань Линь,<sup>1</sup> А. А. Корлюков<sup>2</sup>, Е. В. Третьяков<sup>1</sup>

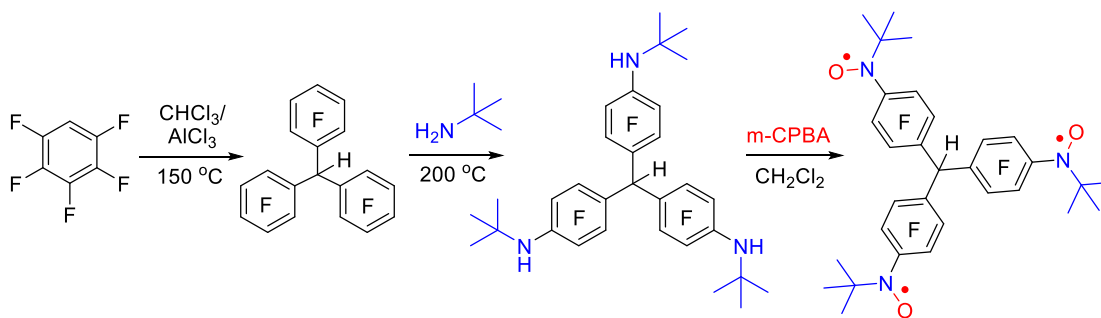
<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: fedyushin@ioc.ac.ru

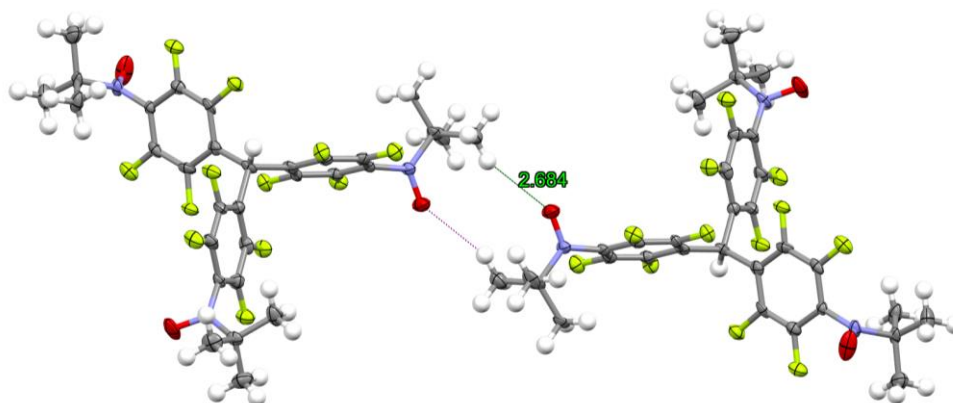
<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

119334 Москва, ул. Вавилова, 28

Полифторированные органические парамагнетики существенно отличаются по своим химическим и физико-химическим свойствам от нефторированных аналогов. В частности, полифторированные радикалы обладают повышенной стабильностью и летучестью, чем обусловлен интерес к их использованию в качестве носителя спина в различных областях. В целях разработки синтеза высокоспиновых полифторированных систем синтезирован стабильный нитроксильный трирадикал с трифенилметановым ядром.



По данным рентгеноструктурного анализа трирадикал кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа  $P2_1/c$ ). Длины связей N–O лежат в интервале 1.264(7)–1.277(8) Å, углы между плоскостями фрагментов ONC<sub>Ph</sub> и фенильных циклов лежат в диапазоне 73–89°. Между *tert*-бутилнитроксильными группами реализуются короткие межмолекулярные контакты типа C–H...O (2.684 Å).



## ГЕНЕРАЦИЯ ХЛОР- И ФТОРФЕНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В РЕАКЦИЯХ АТОМАРНОГО ФТОРА С ХЛОР- И ФТОРБЕНЗОЛАМИ

П. С. Хомякова\*<sup>1,2</sup>, Н. Д. Волков<sup>1</sup>, К. О. Синюков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова

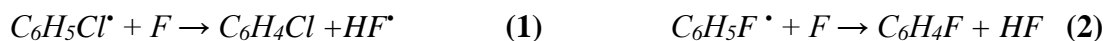
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва,

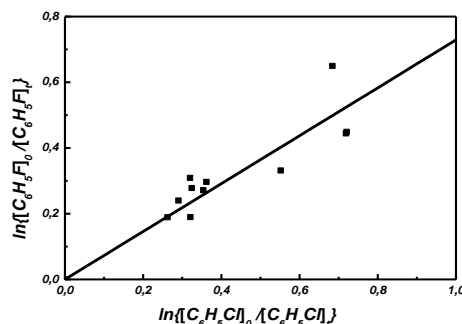
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\* E-mail: khomiakova.polina@yandex.ru

Основная цель исследования - получить надежный источник хлорфенильных и фторфенильных радикалов, которые играют важную роль в атмосферной трансформации хлорбензола и фторбензола. Реакции этих радикалов с молекулярным кислородом атмосферы необходимы для построения химического блока модели атмосферы.



Для изучения этих процессов использовался метод конкурирующих реакций, проточный реактор и молекулярно-пучковый масс-спектрометр [1,2].



На рисунке приведено отношение констант скорости  $k_{C_6H_5Cl} / k_{C_6H_5F}$ . Из этого отношения и знания  $k_{C_6H_5Cl + F}$ , была получена величина константы скорости реакции (2).

$k_2 = (2.0 \pm 0.02) \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Реакции 3 и 4 предполагается изучить на основе установления детального механизма реакций 1 и 2.

Работа выполнена в рамках Госзадания (122040500060-4) и финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 19-05-50076 (Микромир)).

### Список литературы:

1. Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др. Масс-спектрометрическое исследование атома фтора с бензолом // Химическая физика, 2020, 94, 10, с 1-6
2. Atkinson R, Baulch D.L, Cox R.A. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. No. 11. P. 3625;

## БЕЗМЕТАЛЬНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С–О СОЧЕТАНИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ С N-ГИДРОКСИИМИДАМИ

Шевченко М.И.<sup>1,2</sup> Будников А.С.,<sup>1</sup> Крылов И.Б.,<sup>1</sup> Терентьев А.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: [mishashev4enko@yandex.ru](mailto:mishashev4enko@yandex.ru)

Неприродные аминокислоты представляют собой важный класс химических веществ, которые нашли широкое применение в синтезе пептидных лекарств, биотехнологиях, а также в асимметричном синтезе [1]. Прямая С–Н функционализация природных аминокислот стала эффективным и удобным подходом для доступа к новым неприродным аналогам.

За последние десятилетия в этой области был достигнут значительный прогресс, особенно в  $\alpha$ -C(sp<sup>3</sup>)–Н функционализации производных глицина, катализируемой солями переходных металлов. Как правило, в ходе этих реакций происходит окисление производных глицина с образованием иминиевого катиона с последующей атакой нуклеофила [2].

В настоящей работе нами впервые представлена функционализация N-замещенных эфиров  $\alpha$ -аминокислот путем их радикального окислительного С–О сочетания с N-гидроксиимидами. N-окисильные радикалы, чьими предшественниками выступают N-гидроксиисоединения, играют роль одновременно окислителя и партнера по С–О сочетанию [3, 4]. Отличительными особенностями разработанного нами подхода являются его простота и мягкие условия проведения реакции, а также отсутствие соединений переходных металлов в качестве окислителей и катализаторов.

### Список литературы:

1. Lang, K., Chin, J. W., *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9, 4764
2. San Segundo, M., Correa A., *Synthesis*, **2018**, *50*, 2853
3. Tretyakov, E. V., Ovcharenko, V. I.; Terent'ev, A. O., Krylov, I. B., Magdesieva, T. V., Mazhukin, D. G., Gritsan, N. P. *Russ. Chem. Rev.* **2022**, *91* (2), RCR5025
4. Krylov, I. B., Vil', V. A., Terent'ev, A. O. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 92

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ДЕЛОКАЛИЗАЦИЮ НЕСПАРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ НИТРЕНОФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ.

А.С Шмаков<sup>1,2</sup>, А.В. Акимов<sup>2</sup>, Д.В. Корчагин<sup>2</sup>

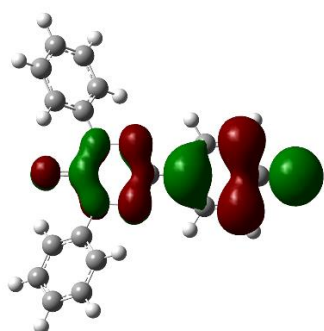
<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> ФИЦ Проблем Химической Физики и Медицинской Химии РАН, Черноголовка, Россия

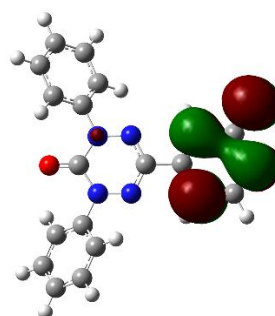
E-mail: [shmakovchem@mail.ru](mailto:shmakovchem@mail.ru)

Сопряжение нескольких спиновых центров в одной молекуле могут приводить к образованию высокоспинового состояния, когда спины складываются, так и низкоспинового, когда они вычитаются[1]. Выявление структурных особенностей, которые определяют общий спин системы являются интересной и актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена рассмотрению двух нитренофенилвердазильных радикалов, а именно с пара-(1) и мета-(2) положениями нитрено групп. С помощью спектроскопии ЭПР X диапазона был определен полный спин системы: пара-соединение - высокоспиновое ( $S = 3/2$ ), мета-соединение - низкоспиновое ( $S = 1/2$ ). Методами квантовой химии рассмотрена пространственное распределение молекулярных орбиталей неспаренных электронов. Показано, что делокализация  $\pi$ -электрона нитренового-центра на вердазильный фрагмент для пара-соединения, делает предпочтительным высокоспиновое состояние. Напротив, в мета-соединении такой делокализации не происходит, что делает энергетически выгодным низко-спиновое состояние.



1



2

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ИПХФ РАН АААА-А19-119092390079-8,

### Список литературы:

1. Allen, T. L., & Lahti, P. M. *Q-Band EPR Spectroscopy of Photogenerated Quartet State Organic Nitreno Radicals. The Journal of Physical Chemistry A*, **2011**, 115(19), 4922–4928.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ НОВЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРОНИЛ- НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

М. К. Шуриков, П. В. Петунин, П. С. Постников

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

*Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30. E-mail: mks10@tpu.ru*

Мультиспиновые системы могут быть основой для органических магнитных материалов, имеющих некоторые преимущества над неорганическими аналогами [1]. Однако, в настоящий момент получение таких молекул синтетическим путем представляет определенные трудности. Возможным решением является упорядочение спин-содержащих блоков посредством невалентных взаимодействий. В наших предыдущих работах мы показали возможность объединения галогенной связью пиридил-содержащих нитронил-нитроксильных радикалов и 1,4-диодтетрафторбензола. Другой выбранной нами молекулой, способной выступать в качестве двухдентантного донора галогенной связи, является 1,4-ди(иодоэтинил)бензол, который теоретически способен проявлять более выраженные донорные свойства.

Синтезированные 4-пиридил-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид и 1,4-бис(иодоэтинил)бензол сокристаллизовывались в изотермических условиях в системе дихлорметан/гептан (1/1), полученный образец исследовался методом РСА (Рис. 1).

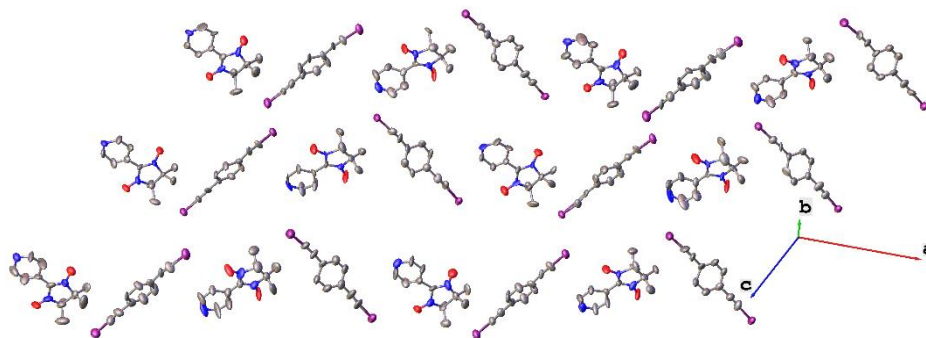


Рис. 1 — Элементарная ячейка образца

Удивительным оказалось то, что элементарная ячейка образца состоит из 24 независимых молекул; короткие контакты внутри отсутствуют, однако наблюдаются внешние, формируемые между элементарными ячейками ( $N_c \in [0.76; 0.84]$ ;  $\angle C-I \cdots D$ ,  $^\circ \in [163.1(6); 179.1(9)]$ ). Таким образом, показана высокая сила невалентного взаимодействия, обеспечиваемого иодэтильной группой, что может быть использовано как для связывания дирадикалов, так и для уменьшения расстояния между радикальными центрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-00077

### Список литературы:

1. Gaudenzi, R.; De Bruijckere, J.; Reta, D.; Moreira, I.; Rovira, C.; Veciana, J.; Van Der Zant, H.; Burzurí, E.; *ACS Nano* **2017**, *11*(6), 5879.



## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЧАСТИЦ МОКП В БУФЕРАХ И МОДЕЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ МЕТОДОМ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО ЗОНДА.**

А. А. Язикова<sup>1,2</sup>, А. С. Порываев<sup>1</sup>, Д. М. Полухов<sup>1</sup>, О. А. Крумкачева<sup>1</sup>, М. В. Федин<sup>1</sup>

*1 Международный томографический центр СО РАН*

*630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3А.*

*2 Новосибирский государственный университет*

*630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1.*

*E-mail: a.yazikova@tomo.nsc.ru*

Системы таргетной доставки лекарств являются многообещающими платформами для улучшения лечения рака. Металлоорганические каркасы (МОК) считаются перспективными наноплатформами для данной цели. Это обеспечивается такими их свойствами, как простота осуществления высокой загрузки гостевых молекул, рН-чувствительность и широкие возможности модификации поверхности. Однако существенным недостатком МОК является плохая стабильность в некоторых буферах и сыворотке крови. В данной работе был предложен новый экспериментальный подход для количественного определения высвобождения молекул гостя из МОК в модельных физиологических средах, который представляет собой комбинацию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и метода спинового зонда. Для этого в исследуемый каркас был инкапсулирован стабильный нитроксильный радикал ТЕМРО, который подвергали воздействию физиологических сред, а кинетику высвобождения гостя *in situ* отслеживали с помощью ЭПР. Высвобождение спиновых зондов резко меняет форму спектра ЭПР, что позволяет их количественно охарактеризовать. В работе показано, что высвобождение гостя из частиц МОК в биологических средах, имитирующих кровь, является процессом определяемым концентрацией альбумина. Значительное замедление этого процесса и стабилизация металл-органического каркаса может быть достигнута за счет дополнительной адсорбции гостевых молекул ингибиторов (например, ароматических углеводов) перед контактом с физиологическими средами. Дальнейшее усовершенствование предложенной методологии имеет перспективы для оптимизации систем доставки лекарственных средств на основе МОК.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10239, <https://rscf.ru/project/22-73-10239/>»

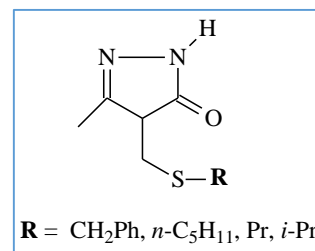
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА 1,4-ДИОКСАНА С 4-(АЛКИЛ(АРИЛ)-СУЛЬФАНИЛМЕТИЛ)ЗАМЕЩЕННЫМИ 3H-ПИРАЗОЛ-3-ОНАМИ

Л. Р. Якупова<sup>1</sup>, А. Р. Мигранов<sup>2</sup>, Л. А. Баева<sup>1</sup>, Р. Л. Сафиуллин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> УфИХ УФИЦ РАН, 450054, Уфа, пр-т Октября, 69. E-mail: stargar@inbox.ru

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет. 450076, Уфа, ул. ЗакиВалиди, 32

В модельной системе радикально-цепного окисления 1,4-диоксана исследована антиоксидантная активность 4-(алкил(арил)сульфанилметил)замещенных 3H-пиразол-3-онов (**InH**). За кинетикой реакции следили по поглощению кислорода при температуре 333. Установлено, что с увеличением начальной концентрации 3H-пиразол-3-она скорость окисления 1,4-диоксана



( $w$ ) снижается. Константу скорости реакции пероксильного радикала с исследуемым соединением ( $fk_7$ ) находили, обрабатывая зависимость  $w$  от [**InH**] в координатах уравнения:

$$F = w_0(w)^{-1} - (w)(w_0)^{-1} = fk_7 \cdot [\text{InH}] \cdot (2k_6 \cdot w_i)^{-0.5},$$

где  $w_0$  – скорость поглощения кислорода в отсутствие 3H-пиразол-3-она,  $w_i$  – скорость инициирования, [**InH**] – начальная концентрация 3H-пиразол-3-она,  $2k_6$  – константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов 1,4-диоксана,  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования.

Длительность индукционного периода ( $\tau$ ) определяли, обрабатывая кинетические кривые интегральным методом по уравнению:

$$\tau = \int_0^{\infty} \left( 1 - \left( \frac{w}{w_0} \right)^2 \right) dt.$$

Стехиометрический коэффициент ингибирования рассчитывали, опираясь на значение индукционного периода, из соотношения  $\tau = f[\text{InH}]/w_i$ . В таблице приведены полученные результаты.

R	$fk_7, 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .	$f$
CH <sub>2</sub> Ph	10.1±0.5	1.35±0.12
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	7.9±0.1	1.75±0.16
Pr	5.4±0.3	0.95±0.14
<i>i</i> -Pr	4.8±0.2	0.57±0.11

Работа выполнена в соответствии с планом НИР УфИХ УФИЦ РАН по теме FMRS-2022-0021, 122031400255-3.

## **СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С ХЕЛАТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЯТИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СЕРИИ ИРВИНГА-УИЛЬЯМСА**

А. С. Якушева, Д. В. Кузнецов

*Институт науки и технологий МИСиС*

*119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1. E-mail: yakusheva.as@misis.ru*

Углеродные квантовые точки (УКТ) — перспективный, экологический материал с функциональными флуоресцентными свойствами. Наиболее распространенной и удобной методикой получения, которого, является микроволновой синтез. В работе была синтезирована группа азот-содержащих квантовых точек со специфической функционализацией этилендиамина, диэтилентриамина и трех типов трилона (А, В и С) с хелатными участками -С-NH<sub>2</sub>. Свойства точек были изучены и применены для обнаружения катионов металлов в водной среде.

Результаты показали, что точки при взаимодействии с двукатионными солями-загрязнителями, диссоциирующими на двухзарядные ионы, изменяют интенсивность флуоресценции. В частности, было описано химическое взаимодействие катионов металлов с поверхностью УКТ в ряду Ирвинга–Вильямса (ИВ). Результата был достигнут при функционализации поверхности точек группами, формирующими отрицательный заряд. Среди УКТ, УКТ-En и УКТ-Dien продемонстрировали линейную зависимость тушение флуоресценции при высоких концентрациях катионов металлов. Для группы трилонов, функциональные участки (“клешни”) эффективно улавливали катионы меди и никеля из раствора в связи с образованием комплекса на поверхности. А, УКТ-Trilon С показали наилучшие хелатные свойства поверхности и тушение флуоресценции для пяти катионов (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) от 0,5 мг/мл до  $1 \times 10^{-7}$  мг/мл в ряду Ирвинга–Уильяма. Зависимость была математически описана уравнением (модель регрессии ML). Достоверность подбора коэффициентов для обучающей базы данных составила 0,993.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-29-25051 мк  
Разработка фундаментальных научно-методических основ технологии синтеза наноструктурных композиционных адсорбентов на основе двумерных наноматериалов для технологий водоочистки



**II Всероссийская конференция  
«Органические радикалы:  
фундаментальные и прикладные аспекты»**



15-16 декабря 2022 г.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва