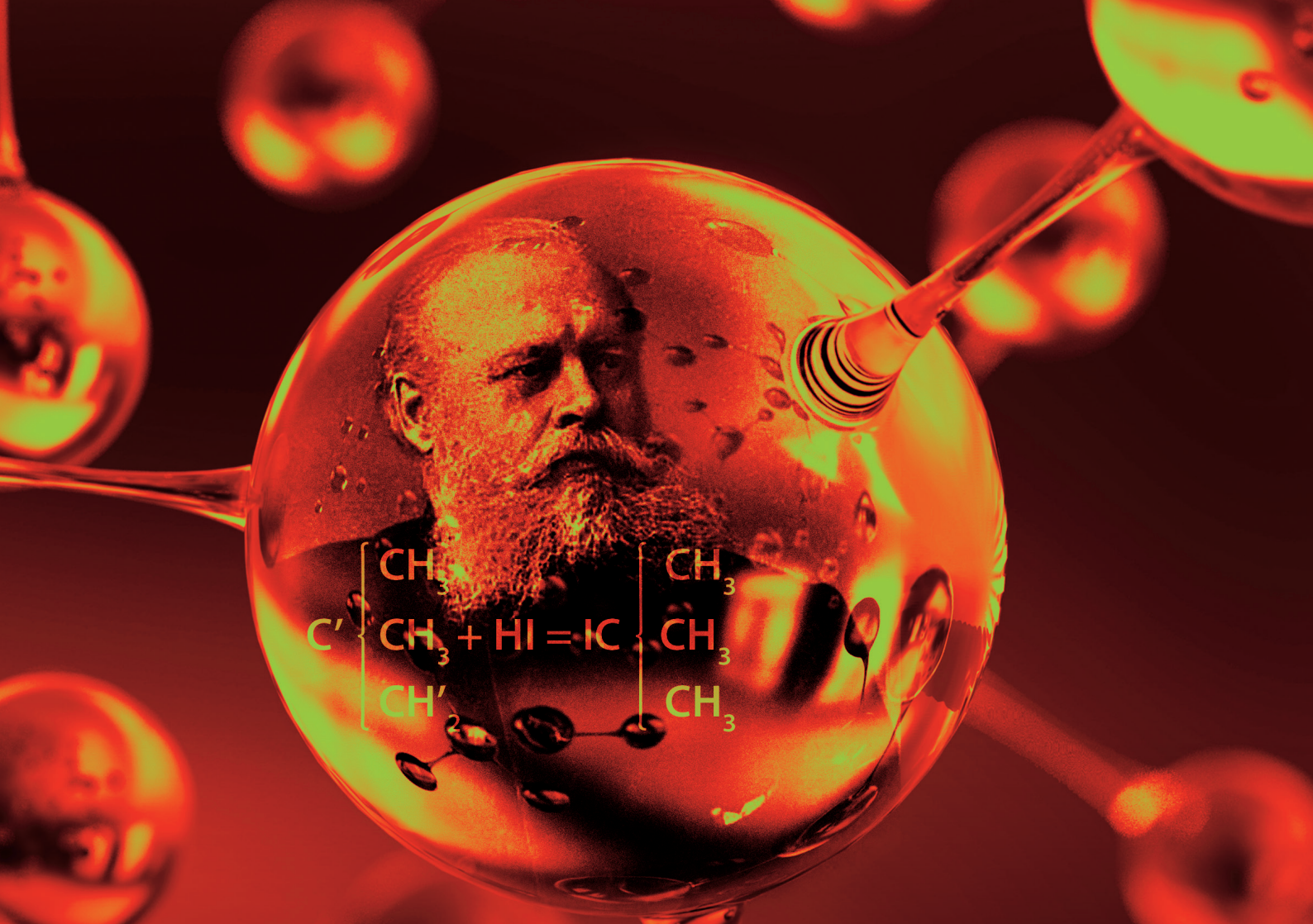
2018
V Всероссийская конференция по органической химии

V Всероссийская с международным участием конференция по органической химии

10-14 сентября 2018
г. Владикавказ, Республика Северная Осетия – Алания

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



Владимир Васильевич Марковников –

выпускник Казанского университета и основатель школы химии Московского университета.

В 2019 году исполняется 150-летний юбилей знаменитого правила Марковникова, открытого Владимиром Васильевичем в 1869 году.

21 – 28 июня 2019 года в Москве и Казани

пройдет большая международная конференция — Марковниковский конгресс по органической химии, который организуют совместно Казанский и Московский университеты.

MC 150

MARKOVNIKOV CONGRESS ON ORGANIC CHEMISTRY

21–28 June 2019
Moscow — Kazan

www.mc150.ru

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии

V Конференция по химии гетероциклов «Новые направления в химии гетероциклических соединений»

XXI Школа-конференция по органической химии, посвященная 120-летию со дня рождения академика АН СССР И.Я. Постовского

10-14 сентября 2018

г. Владикавказ

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ ОРГКОМИТЕТА:

- Огоев А.У., ректор Северо-Осетинского государственного университета имени К. Л. Хетагурова (Владикавказ)
- Ненайденко В.Г., зав. кафедрой органической химии МГУ имени М.В.Ломоносова (Москва)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЕЙ ОРГКОМИТЕТА:

- Абаев В.Т., зав. кафедрой органической химии СОГУ
- Вацадзе С.З., профессор МГУ
- Аксенов А.В., зав. кафедрой химии СКФУ
- Мажуга А.Г., и.о. ректора РХТУ

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА:

- Арутюнян А.А., доцент СОГУ
- Белоглазкина Е.К., проф. МГУ
- Волкова Т.Б., к.х.н. (Москва)
- Ворожцов Н.И., доцент МГУ
- Тваури И.В., к.ф.-м.н. СОГУ

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА:

- Академик Егоров М.П., директор ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН (Москва)
- Академик Синяшин О.Г., директор ИОФХ им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН (Казань)

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ:

- Академик Чарушин В.Н., директор ИОС им. И. Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург)
- Академик Чупахин О.Н., ИОС им. И. Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург)

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

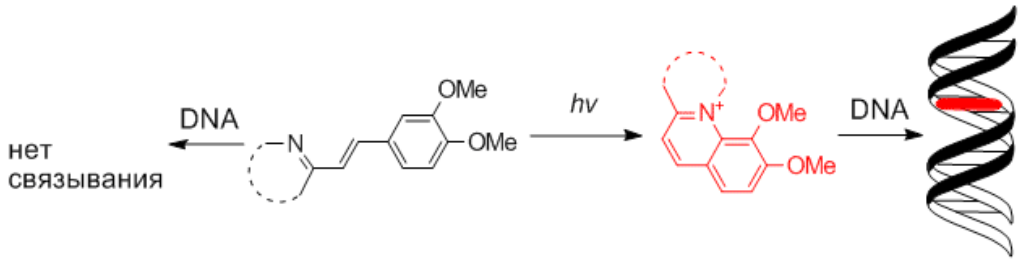
ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ХИМИОТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ ПРОТИВОРАКОВОЙ ТЕРАПИИ НА ОСНОВЕ ОРИГИНАЛЬНОЙ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ СТИРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Федорова О.А.,[1] Федоров Ю.В.,[1] Сайфутярова А.Э.,[1] Гулакова Е.Н.,[1] Воробьева Н.И.,[2] Абакумов М.А.,[2] Бердникова Д.В.,[3] Х.Имелс[3]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
[2]Лаборатория биомедицинских наноматериалов, Национальный Университет науки и технологии, Москва, Россия
[3]Факультет химии и биологии Университета г. Зигена, Германия

В настоящем докладе представлена разработка молекулярных фотоактивных молекул, способных под действием света переходить в активную противораковую терапевтическую форму. Это может быть новым и интересным направление в создании лекарственных средств, а также новаторским подходом к «интеллектуальным» методам лечения.

Ранее нами была обнаружена электроциклическая фотореакция стириловых оснований, ведущая к образованию гетероароматических конденсированных катионов [1]. На основе этой реакции мы развили подход к созданию *in situ* ДНК-интеркалятора. Исходные соединения - стирилзамещенные основания связываются слабо с ДНК. Напротив, фотопродукты связываются с высокой аффинностью ($K_b \approx 10^5$ M^{-1}) с ДНК. Наиболее важно, что фотоциклизация субстратов проводилась непосредственно в ДНК-содержащем растворе без значительного повреждения ДНК в условиях реакции [2,3].



Были определены цитотоксические свойства производных стирила и их фотопродуктов на клетках LNCaP, PC3, HTC116wt и HCT116p53 в анализе выживаемости *in vitro* (анализ MTS) и показано, что стириловые производные по существу не обнаруживает цитотоксических свойств, тогда как продукт фотоциклизации оказывает выраженное влияние на жизнеспособность клеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 17-73-30036.

[1] E. N. Gulakova, T. M. Aliyeu, D. V. Berdnikova, Y. V. Fedorov, I. A. Godovikov, Y. V. Smyslova, O. A. Fedorova, J. Org. Chem. 2014, 79, 5533–5537
[2] D. Berdnikova, O. Fedorova, E. Gulakova, H. Ihmels, Chem. Commun. 2012, 48, 4603–4605
[3] D. V. Berdnikova, T. Paululat, T. M. Aliyeu, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova, H. Ihmels, Chem. Commun. 2015, 51, 4906–4909

ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

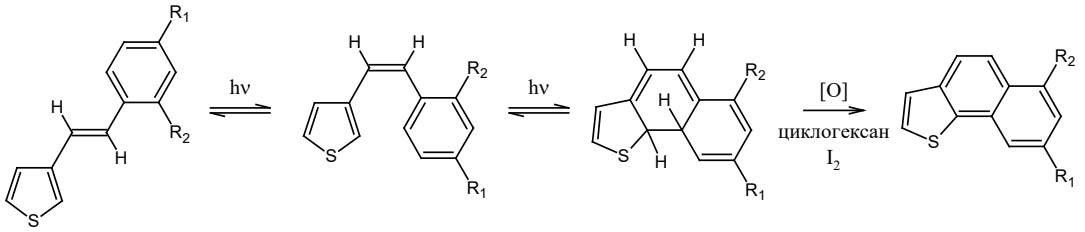
ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ЦИС-ТРАНС ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АРИЛТИЕНИЛЭТЕНОВ И ИХ ЦИКЛИЗАЦИЯ В ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТО[1,2-B]ТИОФЕНОВ

***Дьяченко Н.В.*[1], *Федоров Ю.В.*[2], *Хорошутин А.В.*[1], *Луковская Е.В.*[1], *Бобылева А.А.*[1], *Федорова О.А.*[1,2]**

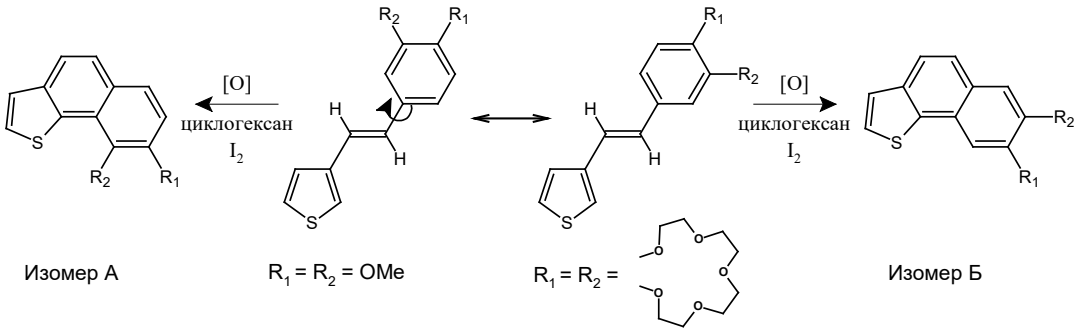
[1]*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3., dya1994@yandex.ru*
[2]*Институт элементоорганических соединений Российской Академии наук им. А.Н. Несмеянова, Москва, ул. Вавилова, д.28, 119991, fedorova@ineos.ac.ru*

Гетероатомные полиароматические соединения являются предметом интенсивного изучения благодаря своим электронным свойствам и обнаруженной биологической активности. Фотоиндуцированная электроциклизация соответствующих непредельных субстратов является удобным методом синтеза подобных соединений. В работе осуществлен синтез арилтиенилэтенов, исследована их фотоиндуцированная цис-транс изомеризация и фотоциклизация, выявлено влияние строения исходных соединений и условий реакции на состав образующихся продуктов, а также изучены оптические свойства образующихся нафто[1,2-]тиофенов.

При облучении фенилтиенилэтенов с заместителем в *пара*- или *орто*-положении в ароматическом кольце, а также *пара*-, *орто*-дизамещенных наблюдается образование только одного продукта фотоциклизации:



Стирилтиофены с одним заместителем в ароматическом кольце в *мета*-положении или двумя заместителями – в *мета*- и *пара*- положениях в результате реакции фотоциклизации образуют два продукта:



Рассчитаны квантовые выходы прямой и обратной фотоиндуцированной цис-транс изомеризации для 3-[(*E*)-2-(3,4-диметоксифенил)этенил]тиофена и 15-[(E)-2-(3-тиенил)винил]-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаокса-циклопентадекана. На примере продукта фотоциклизации - 8,9-диметоксинафто[1,2-*b*]тиофена - показано наличие двух конкурирующих излучательных путей релаксации возбужденного состояния, измерены их времена жизни.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №17-73-30036.

ОРИГИНАЛЬНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПОЛИКОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ КАТИОНОВ – ИНТЕРКАЛЯТОРОВ ДНК.

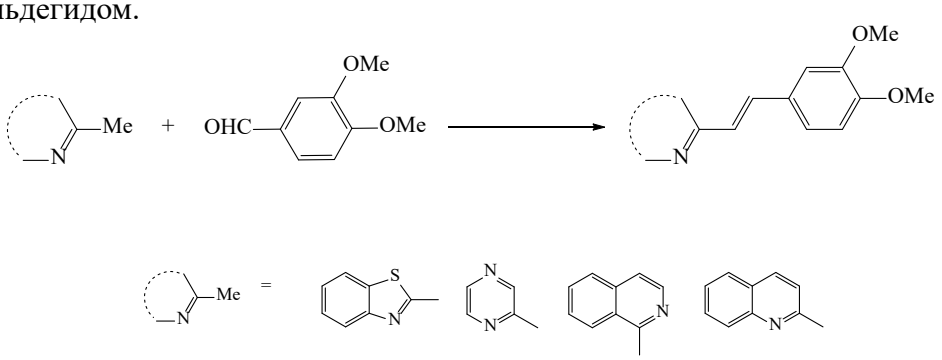
***Сайфутярова А.Э.*, Гулакова Е.Н., Алиев Т.М., Бердникова Д.В., Федоров Ю.В., Федорова О.А.**

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28

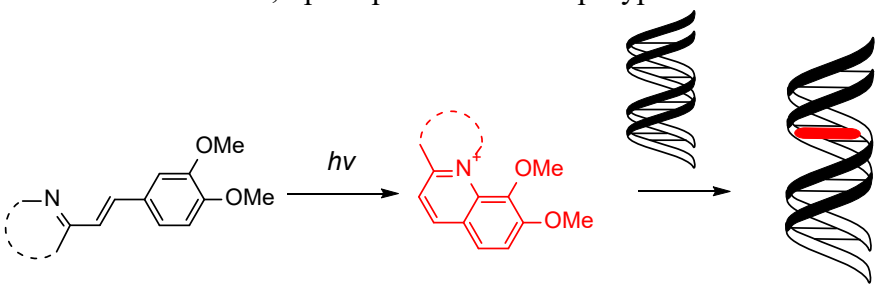
Лиганды, способные к связыванию с ДНК, представляют собой перспективный класс противораковых, противовирусных и противомикробных соединений. Такие соединения способны внедряться в состав ДНК, изменяя ее физиологическую функцию и, в конечном счете, приводя к гибели пораженного ДНК. В последнее время возросло число публикаций, посвященных исследованию биологической активности поликонденсированных гетероароматических соединений. Высокий потенциал данного класса органических веществ для применения в качестве противомикробных, фунгицидных и противоопухолевых препаратов заставляет искать новые пути синтеза таких соединений.

В настоящей работе предлагается оригинальное решение достаточно сложной задачи получения поликонденсированных гетероароматических соединений фотоциклизацией стирилзамещенных гетероциклов.

Для получения стирилгетероциклов - субстратов фотоциклизации - нами был выбран простой, одностадийный метод конденсации метилпроизводных гетероциклических оснований с вератровым альдегидом.



Фотоциклизация полученных стирилгетероциклов осуществлялась в MeCN и в воде облучением растворов полным (нефильтрованным) светом ртутной лампы. Изучение данного фотопроцесса проводили с помощью оптической и ЯМР-спектроскопии. Так, в спектре поглощения образование фотопродукта сопровождалось появлением новой длинноволновой полосы. Структуры полученных гетерокатионов установлены и охарактеризованы с использованием различных методов физико-химического анализа. Важно отметить уникальность данной реакции - циклизация субстратов протекает с образованием C-N связи, примеров чего в литературе нет.



Анализ взаимодействия циклических фотопродуктов с ДНК, проведенный с помощью комплекса методов оптической спектроскопии (спектроскопия поглощения, флуоресценции, кругового дихроизма), а также спектроскопии ЯМР, позволил определить константы устойчивости образующихся ассоциатов и выявить модель взаимодействия лиганд-ДНК.

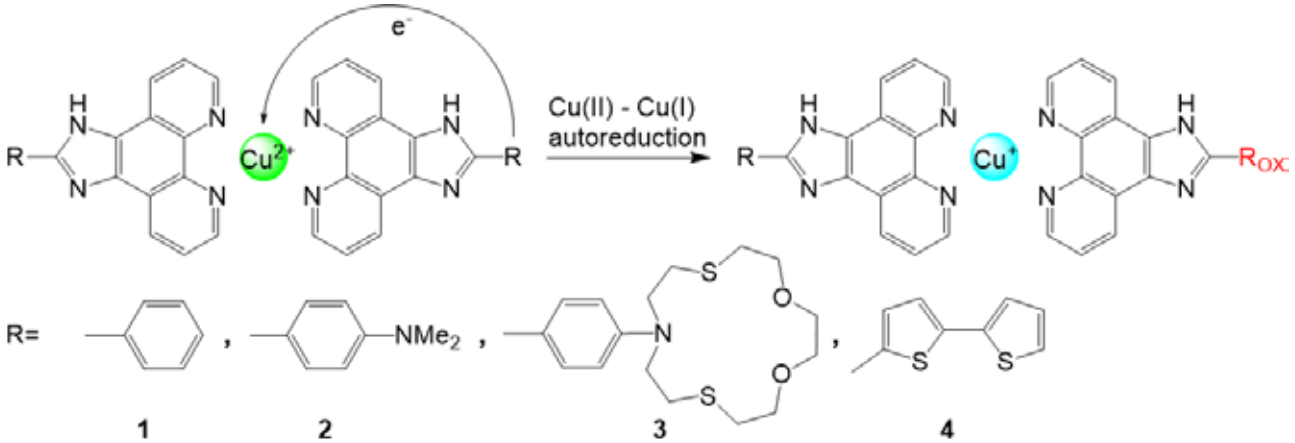
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В КОМПЛЕКСАХ МЕДИ (II) С АРИЛ-ИМИДАЗО-1,10-ФЕНАНТРОЛИНАМИ

***Токарев С.Д.*[1], *Сотникова Ю.А.*[1], *Дьяченко*[1] *Н.Д., Луковская Е.В.*[1], *Федорова*[1] *О.А.,*[2], *Федоров Ю.В.*[2]**

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, E-mail: tokarevsergeydm@yandex.ru*

[2]*Институт элементорганических соединений РАН имени А.Н. Несмеянова, г. Москва*

Имидазо[4,5-f][1,10]фенантролины в качестве N-донорных лигандов демонстрируют подходящие структурные характеристики для координации с различными типами катионов металлов (Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Pt^{2+}, лантаниды (III), Ru^{2+}). Кроме того, имидазо[4,5-f][1,10] фенантролины являются универсальными хелатообразующими лигандами, используемыми при разработке металлосодержащих интеркалляторов ДНК. В свою очередь медные органические комплексы представляют собой важный класс соединений с точки зрения биоорганической химии, катализа и т.д.



В данной работе изучено комплексообразование имидазо[4,5-f][1,10]фенантролиновых лигандов, содержащих фенильную **(1)**, 4-(N,N-диметиламино)фенильную **(2)**, 4-(азадитиакраун-эфир)фенильную **(3)** и 2,2'-дитиофен-5-ильную **(4)** группы с катионом меди (II). Показано, что координация катиона происходит по фенантролиновой части лигандов. Также в случае лиганда **(3)** имеет место дополнительная координация по краун-эфирному фрагменту молекулы. При добавлении растворов Cu^{2+} к растворам лигандов сначала образуются комплексы **(1-4)** состава L_3Cu^{2+}, которые являются стабильными. Дальнейшее увеличение количества катиона Cu^{2+} в растворе приводит к образованию комплекса состава L_2Cu^{2+}.

В случае медных комплексов с лигандами **(2)** и **(3)**, содержащими донорные заместители в фенильном кольце, происходит автовосстановление Cu(II) в Cu(I). Образование комплекса L_2Cu^{2+} создает тетраэдрическую геометрию вокруг атома меди, это приводит к положительному сдвигу потенциала восстановления, что обеспечивает возможность автовосстановления меди (II). Образующийся катион Cu(I) дополнительно стабилизируется в растворе ацетонитрила. Электрохимические исследования показали, что автовосстановление наблюдается при условии близости электрохимических потенциалов перехода Cu^{2+}/Cu^{+} и окисления лиганда. Потенциалы окисления лигандов **(1)** и **(4)** значительно отличаются от потенциала восстановления Cu^{2+}/Cu^{+}, в этих случаях автовосстановление катиона не наблюдается.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00715).

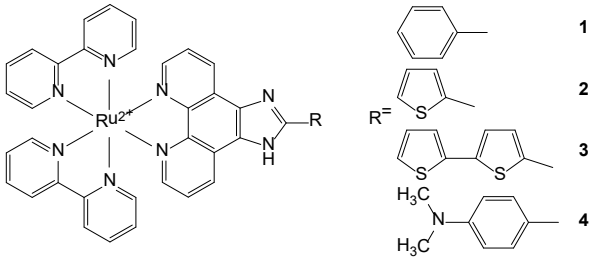
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

КОМПЛЕКСЫ RU (II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 1H-ИМИДАЗО[4,5-F][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ГАЗОВЫЕ СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

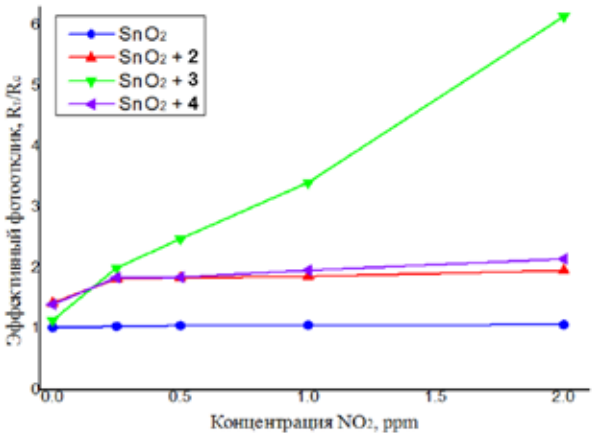
***Сотникова Ю.А.*[1], *Пахова Е.В.*[1], *Токарев С.Д.*[1], *Дьяченко Н.Д.*[1], *Луковская Е.В.*[1], *Румянцева М.Н.*[1], *Насриддинов А.Ф.*[2], *G.Jonusauskas*[3]**

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, E-mail: sotnikova_yu_a@rambler.ru*
[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, г. Москва*
[3]*Bordeaux University 1, Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux, France*

Комплексы 1,10-фенантролинов с Ru(II) обладают рядом фотофизических и электрохимических свойств, являющихся полезными для создания на их основе люминесцентных биомаркеров и хемосенсоров, фотоэлектрохимических ячеек и фотокатализаторов. Такие комплексы способны к переносу водорода, и, что особенно интересно, к фотоиндуцированному переносу электрона, в том числе в зону проводимости некоторых полупроводниковых материалов. Также известно, что Ru(II)-органические комплексы ассоциируют молекулы газов CO, O_2 и N_2. Эти свойства делают их перспективными модификаторами для чувствительных элементов газовых сенсоров с целью повышения селективности анализа и снижения рабочей температуры в результате фотосенсибилизации полупроводника.



В нашей лаборатории были синтезированы рутениевые (II) комплексы производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **1-4**. Были изучены их электрохимические и оптические свойства с временным разрешением, получены значения времен жизни возбужденных состояний и изучены кинетики затухания люминесценции, показано, что при возбуждении комплексы переходят в триплетное возбужденное состояние.



Были получены гибридные органо-неорганические материалы на основе SnO_2, исследованы их сенсорные свойства в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Модификация поверхности полупроводниковых оксидов в составе газового сенсора комплексами **1-4** привела к обратимости адсорбции NO_2 при облучении видимым светом уже при комнатной температуре. Наилучшие фотосенсибилизирующие свойства показал гибридный материал, имеющий в своем составе комплекс **2**.