

Список литературы

1. Braegelman A. S., Webber M. J. // *Theranostics*, 2019. – V. 9. – P. 3017–3040.
2. Li H., Yang Y., Xu F., Liang T., Wen H., Tian W. // *Chem. Commun.*, 2019. – V. 55. – P. 271–285.
3. Ogoshi T., Demachi K., Kitajima K., Yamagishi T. A. // *Chem. Commun.*, 2011. – V. 47. – P. 7164–7166.
4. Shurpik D. N., Sevastyanov D. A., Zelenikhin P. V., Padnya P. L., Evtugyn V. G., Osin Y. N., Stoikov I. I. // *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2020. – V. 11. – P. 421–431.
5. Shurpik D. N., Aleksandrova Yu. I., Mostovaya O. A., Nazmutdinova V. A., Zelenikhin P. V., Subakaeva E. V., Mukhametzyanov T. A., Cragg P. J., Stoikov I. I. // *Bioorganic Chemistry*, 2021. – V. 117. – P. 105415.
6. Shurpik D. N., Aleksandrova Yu. I., Zelenikhin P. V., Subakaeva E. V., Cragg P. J., Stoikov I. I. // *Org. Biomol. Chem.*, 2020. – V. 18. – P. 4210–4216.

ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ С ЗОЛОТОМ (III)

И. С. Алиярова, Н. С. Солдатова, Д. М. Иванов
 Научный руководитель – академик РАН В. Ю. Кукушкин

СПбГУ, Институт Химии
 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, st072374@student.spbu.ru

В настоящее время изучение нековалентных взаимодействий вызывает большой интерес в научном мире – такие взаимодействия могут успешно применяться в супрамолекулярной химии, кристаллохимическом дизайне, нековалентном катализе, производстве фармацевтических препаратов. Особое место среди слабых взаимодействий занимают галогенные связи (ГС) и их аналоги. ГС – это межмолекулярное электростатическое взаимодействие между нуклеофильным центром и областью положительного потенциала (σ -дыркой), возникающей на поверхности ковалентно связанного атома галогена [1]. В большинстве случаев в качестве акцепторов ГС выступают атомы неметаллов, имеющие неподеленные электронные пары (O, N, S, галогены и др.), однако, как показано в работах [2–4], атомы металлов также могут выступать и в качестве нуклеофильного центра.

В данном исследовании впервые были обнаружено образование ГС с золотом (III), выступающем в них в качестве нуклеофильного центра, на примерах солей общей формулы $[(4-XC_6H_4)_2I][AuCl_4]$ ($X=Cl, Br$). Образование ГС $C-X\cdots Au^{III}$ ($X=Cl, Br$) было не только зафиксировано с помощью рентгеноструктурного анализа на монокристаллах (Рис. 1), но и подтверждено последующими квантово-химическими расчетами.

Следует отметить, что данная работа является продолжением исследований тетрхлороауратов диаридиодония, ранее опубликованных в работе [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках проекта 220ПП (грант 2020-220-08-8827).

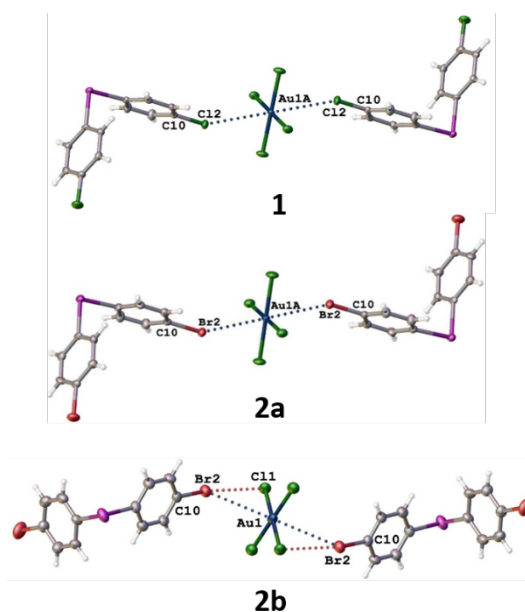


Рис. 1. Галогенные связи с золотом (III) в структурах $[4-ClC_6H_4)_2I][AuCl_4]$ (1) и $[4-BrC_6H_4)_2I][AuCl_4]$ (2a, 2b)

Список литературы

1. Desiraju G. R., Ho P. S., Kloo L., Legon A. C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure and Applied Chemistry*, 2013. – Vol. 85. – № 8. – P. 1711–1713.
2. Baykov S. V., Dabranskaya U., Ivanov D. M., Novikov A. S., Boyarskiy V. P. // *Crystal Growth & Design*, 2018. – Vol. 18. – P. 5973–5980.
3. Zelenkov L. E., Eliseeva A. A., Baykov S. V., Suslonov V. V., Galmes B., Frontera A., Kukushkin V. Y., Ivanov D. M., Bokach N. A. // *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021. – Vol. 8. – № 10. – P. 2505–2517.
4. Eliseeva A. A., Ivanov D. M., Rozhkov A. V., Ananyev I. V., Frontera A., Kukushkin V. Y. // *JACS Au*, 2021. – Vol. 1. – № 3. – P. 354–361.
5. Aliyarova I. S., Ivanov D. M., Soldatova N. S., Novikov A. S., Postnikov P. S., Yusubov M. S., Kukushkin V. Yu. // *Crystal Growth & Design*, 2021. – Vol. 21. – № 2. – P. 1136–1147.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ β -ПРОТИВ γ - ИЛИ δ -ЛАКТАМОВ В РЕАКЦИИ КАСТАНЬОЛИ-КУШМАНА И РОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

А. А. Ананьева

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. Ю. Бакулина

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет

Институт химии СПбГУ

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петергоф Университетский

проспект, дом 26, ananjewa.anna98@yandex.ru

В классическом виде реакция Кастаньоли-Кушмана (РКК) представляет собой взаимодействие между ангидридами циклических дикарбоновых кислот и имидами (основаниями Шиффа). Данная реакция позволяет получать функционализированные лактамы с карбоксильной группой, которые являются привилегированными соединениями для медицинской химии.

На протяжении долгих лет в РКК в качестве субстратов использовались только циклические ангидриды дикарбоновых кислот, что накладывало серьезные ограничения на структуру получаемых продуктов, а также недостаток в виде низкой синтетической доступности и стабильности самих ангидридов.

Недавно в нашей научной группе был продемонстрирован новый подход по замене ангидридных субстратов на примере моноэфиров гомофталевой кислоты [1], который позволил напрямую получать сложные эфиры тетрагидроизохинолина. Реализация этой стратегии имеет огромное значение, поскольку та же реакционная способность могла бы быть перенесена на другие *o*-(EWG-CH₂)-замещенные бензойные кислоты, полностью изменив и резко расширив набор реагентов и соответственно продуктов, получаемых в РКК.

В настоящей работе мы впервые попробовали перенести РКК на похожие субстраты, но без гомофталевого остова. Вопреки ожиданиям, δ -лактам не удалось получить. Реакция протекала с получением β -лактамов (по типу Штаудингера), что было доказано с помощью 2D спектров и рентгеноструктурного анализа. Примечательно, что в классических условиях с применением (COCl)₂ реакция не протекает.

Нам удалось осуществить синтез библиотеки новых β -лактамов с большим разнообразием EWG-групп и иминов. Это также позволило нам определить влияние заместителей на выходы продуктов, а также на возможность осуществления реакции. С помощью PCA было определено, что реакция диастереоселективна и, преимущественно, образуются транс-продукты.

В связи с неожиданным путем протекания реакции в сторону образования β -лактамов, возник вопрос о переключении селективности, который был решен введением сильной электроноакцепторной группы в молекулу.

В данной работе мы изучили селективность и определили границы применимости изучаемой стратегии. Кроме того, на сколько известно из литературных источников, β -лактам с типом замещения, который удалось получить нам, ранее не были синтезированы. Однако, есть похожие примеры с атомом кислорода в боковой