

этих веществ (5 и 6), полученные нами впервые, показаны на схемах 1 и 2 соответственно. Представленные соединения вызывают интерес как перспективные биологически активные субстраты.

Был проведен МТТ-тест для соединений 3–6 на жизнеспособность линий клеток рака яичников и рака кожи (Рисунки 1 и 2). Данные получены Е. В. Плотниковым.

Результаты МТТ-теста показали, что соединения 3 и 4 проявили наибольшую токсичность

к клеткам рака яичников и кожи, что позволяет считать их перспективными для разработки лекарственных препаратов.

Также с помощью программы GAUSSIAN 09w в приближении B3LYP/6-31+G(d) проведены квантово-химические расчеты для поиска наиболее вероятной конформации соединений 5 и 6, которые позволяют предположить, что термодинамически более устойчивыми являются трансoidные конфигурации гидроксильных групп оксимов.

Список литературы

1. Ruhemann S. *Cyclic di- and tri-ketones* // *J. Chem. Soc. Trans.* – 1910. – Vol. 97. – P. 1438–1449.
2. Bergman J. *The structure of some indolic constituents in Couroupita Guaiianensis Aubl.* / *JO, L. // Tetrahedron Lett.* – 1977. – P. 2625.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ФУРАНОЭРЕМОФИЛАН-14β,6α-ОЛИДА И ЕЕ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

В. Л. Угай¹, Л. К. Абуляисова¹, Е. А. Краснокутская², С. М. Адекенов³

¹НАО «Карагандинский Университет им. академика Е. А. Букетова»
100026, Казахстан, г. Караганда

²Национальный исследовательский Томский политехнический Университет
634050, Россия, г. Томск

³АО «Научно-производственный Центр «Фитохимия»
100009, Казахстан, г. Караганда

Бузульник крупнолистный (*Ligularia macrophylla* (Lebeb.) DC) является перспективным источником биологически активных терпеноидных соединений, среди которых основным компонентом является фураноэремофилан-14β,6α-олид (1), состава C₁₅H₁₈O₃ с т. пл. 135,7–137,1 °C (петролейный эфир:этилацетат), [α]_D – 45° (с 0,45, диоксан), содержащийся как в надземной, так и подземной части растения [1]. Образец фураноэремофилан-14β,6α-олида обладает противовоспалительной активностью.

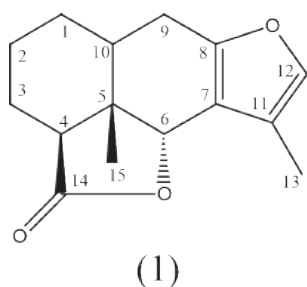


Схема 1

Фураноэремофилан-14β,6α-олид – сесквитерпеновый γ-лактон кадинановой структуры, особенностью ее является наличие γ-лактонного кольца и фуранового цикла, рассматриваемых как реакционные центры данного полифункционального соединения.

Квантово-химические расчеты структуры молекулы фураноэремофилан-14β,6α-олида выполнены методом теории функционала плотности (DFT) в рамках программы Gaussian [2]. Модель молекулы построена с помощью программы GaussView [3].

Более высокая электроотрицательность кислородного атома и обогащенные электронами двойные связи фуранового кольца приводит к появлению положительных зарядов на атомах C7, C8, C11, C12, и создает благоприятные условия для электрофильной атаки.

К реакциям окисления соединений с двойными связями, в которых сохраняется углеродный скелет, относятся реакции эпоксицирования, в частности надкислоты электрофильно присоединяются к непредельной связи. Эпоксицированию должна подвергаться наиболее замещенная

двойная связь, т.к. она наиболее электроноизбыточна. В молекуле фураноэремофила-14 β ,6 α -олида наиболее замещенной связью является тетразамещенная C7–C8-связь, атомы которой, как указано выше, несут положительные заряды (табл. 1). Однако она менее обогащена электронами из-за смещения электронной плотности в сторону атома кислорода с двумя электронными парами, вследствие чего положительный заряд на α -атоме (C8) в несколько раз больше заряда β -атома (C7). Напротив, связь C11–C12 обладает повышенной электронной плотностью благодаря электронодонорной метильной группе, что подтвердил анализ энергий делокализации.

С другой стороны, известно, что образование эпоксидного цикла подчиняется тем же

стереоэлектронным принципам, что и реакции присоединения к олефинам: процесс происходит стереоселективно, т. е. с наименее пространственно-затрудненной стороны. Подход к упомянутой выше тетразамещенной C7–C8-связи экранирован связями C6–H и C9–H. Связь же C11–C12, наоборот, доступна для атаки электрофила.

Более короткая связь C11=C12 указывает на повышенную электронную плотность между атомами, что благоприятствует атаке надкислотой, и является дополнительным подтверждением рассмотрения этой связи как реакционного центра для электрофильной реакции.

Список литературы

1. Угай В.Л., Мантлер С.Н., Мухаметжанова Г.М., Адекенов С.М. Бузульник крупнолистный – перспективный источник терпеноидов / В сб. «Теоретическая и экспериментальная химия». – Караганда, 2023. – С. 340–343.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 16, Revision A.03*, Wallingford: CT, 2016.
3. Dennington R.D II, Keith T.A. and Millam J.M. *GaussView, Version 6.0*. Gaussian Inc, Wallingford: CT, 2016.

ИОДИДЫ И ПОЛИИОДИДЫ ДИАРИЛИОДОНИЯ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

И. И. Федорова¹, В. В. Гак¹, Д. М. Иванов¹, Н. С. Солдатов², П. С. Постников²
Научный руководитель – д.х.н., профессор, академик РАН В. Ю. Кукушкин

¹Институт химии СПбГУ

199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
st061233@student.spbu.ru

²Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий ТПУ
634034, Россия, Томск, пр. Ленина, д. 43А

Галогенная связь (ГС) – это притягивающее взаимодействие между нуклеофилом и областью низкой электронной плотности на поверхности атома галогена, которая характеризуется частичным положительным зарядом и называется σ -дыркой [1]. В опубликованном IUPAC перечне доноров ГС приведены соединения как иода(I), так и поливалентного иода, в частности, диарилиодониевые соли, которые были выбраны в качестве объектов проведенного исследования. Особенность данных соединений заключается в том, что они способны образовывать не одну, а две ГС с нуклеофилами одновременно, поскольку обладают двумя σ -дырками, расположенными напротив обоих ковалентных связей C–I. Проведенный литературный поиск показал,

что известны примеры различной супрамолекулярной организации в кристаллах солей диарилиодония, причём самыми распространёнными видами сборки являются полимерная и гетеротетрамерная. Противоионы в свою очередь имели разнообразную природу и могли быть галогенидными [2], псевдогалогенидными [3] или комплексными [4].

Данное научное исследование посвящено изучению ГС в различных иодидах и полииодидах диарилиодония. Было получено 8 соединений, включая 3 иодида, 3 трииодида, октаиодид и смешанный иодид-трииодид. ГС вида C–I...I были идентифицированы во всех случаях. Анализ супрамолекулярной организации в структурах показал, что для иодидов диарилиодония