

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОНОВ ДЛЯ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

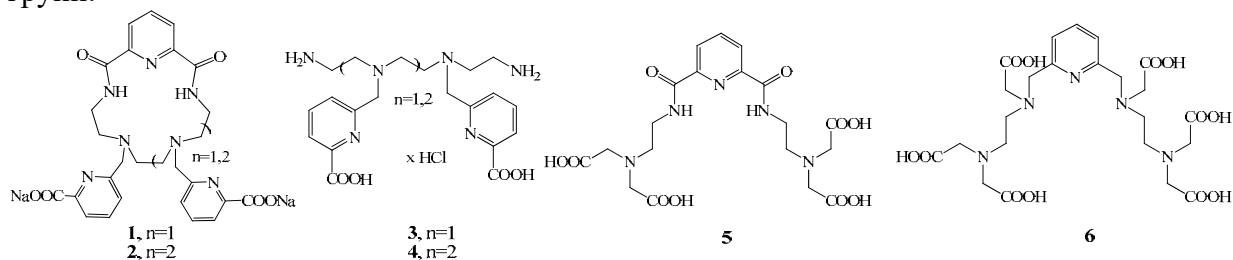
БАХАРЕВА Анна Алексеевна

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, II курс магистратуры

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

Радиофармацевтические препараты, применяемые для лечения и диагностики онкологических заболеваний, представляют собой средства, содержащие в своем составе один или несколько радионуклидов. Также важным компонентом является хелатор, необходимый для связывания катиона в устойчивый комплекс [1]. Существующие в настоящее время комплексоны ограничиваются в основном производными азакраун-эфира ДОТА и ациклического лиганда ДТПА. Целью данной работы является разработка оптимальных макроциклических и ациклических хелаторов, подходящих для использования в качестве компонентов радиофармпрепаратов с висмутом и медью. Идея работы заключается во введении в структуру комплексона жестких фрагментов, что способствует увеличению скорости образования комплекса и повышает его устойчивость.

Так, в ходе работы были синтезированы 6 целевых комплексонов (2 макроциклических и 4 ациклических) с различным количеством и типом хелатирующих групп:



Для получения соединений **1-4** по реакции макроциклизации получали 15- и 18-членные азакраун-соединения, в структуру которых по реакции N-алкилирования вводили пиколинатные группы. Их гидролиз в щелочных условиях приводил к получению макроциклических комплексонов **1** и **2**. При кислотном гидролизе разрушался макроцикл, и были выделены ациклические комплексоны **3** и **4**. Ациклические лиганды **5** и **6** на основе пиридина синтезировали из диметилового эфира пиридиндикарбоновой кислоты и 2,6-(дихлорметил)-пиридина соответственно. В обоих случаях на первой стадии проводилась реакция с этилендиамином, затем введение хелатирующих групп и их гидролиз.

Комплексообразование лигандов **1-4** с висмутом и медью было изучено с использованием методов ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты позволили выявить различия в свойствах макроциклических (**1**, **2**) и ациклических (**3**, **4**) комплексонов.

1. Ramogida C., Orvig C. Tumour targeting with radiometals for diagnosis and therapy// Chem. Commun. – 2013. № 49. – P.4720.

Автор:

/А.А.Бахарева/

Научные руководители:

/к.х.н., н.с. А.Д.Зубенко/

/д.х.н., профессор О.А.Федорова/

СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ ВИТАМИНА В₁₂ И ФУЛЛЕРЕНА С₆₀

БЕЙГУЛЕНКО Дмитрий Владимирович

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 4 курс

Лаборатория гомолитических реакций элементоорганических соединений ИНЭОС РАН

Инновационные противоопухолевые препараты представляют большой интерес для медицинской сферы [1]. Исследования производных фуллерена С₆₀ показали, что они биологически активны и практически не обладают токсичностью, поэтому целесообразно их использование в качестве препаратов с противораковой активностью [2]. Согласно идее академика М.Е. Вольпина, каталитические источники активных форм кислорода, такие как комплексы переходных металлов с макроциклическими лигандами, способные селективно накапливаться в раковых клетках, подавляют рост опухолей [3]. Одним из природных веществ, обладающих подобными свойствами, является природный витамин В₁₂ и его производные. В этой связи



получение и изучение свойств смешанных моноаминокислотных производных фуллерена С₆₀ и каталитически активной формы витамина В₁₂, обладающих селективностью по отношению к раковым клеткам, значительной физиологической активностью и малой токсичностью, представляется перспективным. При этом наличие у фуллеренового производного высоких мембранотропных свойств обеспечивает легкое проникновение полученного соединения внутрь клетки.

Целью работы являлось получение модельных соединений ряда монопроизводных фуллерена С₆₀ с аминокислотами и природного витамина В₁₂ для последующего исследования свойств полученных соединений на различных биологических мишенях.

Методом межфазного катализа нами синтезирован ряд производных различного строения, содержащих фрагмент ε-аминокапроновой кислоты и отличающихся наличием или отсутствием спейсера между фрагментами витамина и фуллерена. Одно из полученных соединений изображено на рисунке. Состав и строение всех веществ установлено методами ИК и КД спектроскопии, UV-vis спектрометрии и согласуется с данными элементного анализа [4].

Литература

1. Ed. Jaouen G., "Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine", Wiley, **2006**, 462.
2. Файнгольд И.И., Котельникова Р.А., Коновалова Н.П., Богданов Г.Н., Романова В.С. Ежегодник Института проблем химической физики РАН, **2011**, 8, 145-154.
3. М. Е. Вольпин, Н. Ю. Крайнова, И. Я. Левитин, З. Я. Митяева, Г. Н. Новодарова и др., Российский химический журнал, **1998**, 116-127.
4. V. S. Romanova, N. Yu. Shepeta, Z. S. Klemenkova, K. K. Babievskii, D. V. Beigulenko, I.A. Yamskov, K. A. Kochetkov, INEOS OPEN, vol. 2, № 2, **2019**, 41-44.

Автор: подпись _____

расшифровка: _____

Научный руководитель:
подпись _____

расшифровка: _____

Научный руководитель:
подпись _____

расшифровка: _____

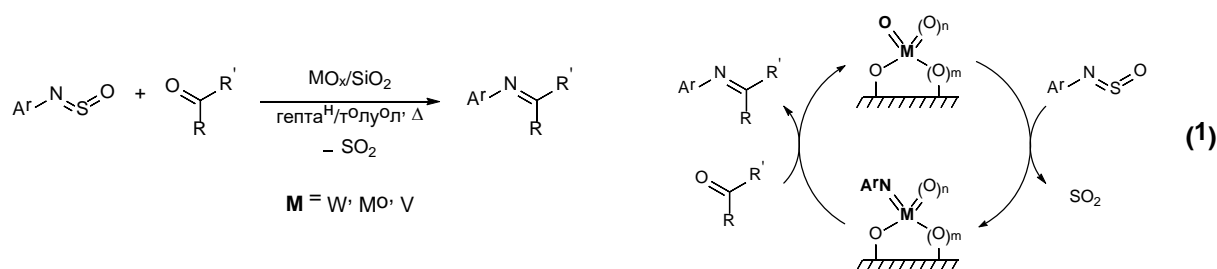
НАНЕСЁННЫЙ НА СИЛИКАГЕЛЬ ОКСИД ВОЛЬФРАМА КАК КАТАЛИЗАТОР ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА

БУШКОВ Николай Сергеевич

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 5 курс

Лаборатория металлоорганических соединений ИНЭОС РАН

Метатезис олефинов является одним из ключевых инструментов современного органического синтеза. В то же время реакции гетерометатезиса, т.е. метатезиса кратных связей, содержащих гетероатомы, остаются на данный момент сравнительно малоизученными. Ранее в нашей лаборатории было показано, что оксо- и имидные комплексы ранних переходных металлов (Mo, V, Nb, Ta, Ti) являются эффективными катализаторами оксо-имидного гетерометатезиса, в частности, имидирования альдегидов и кетонов *N*-сульфиниламинами с образованием соответствующих иминов. Реакции гетерометатезиса дополняют классический метод синтеза соединений данного класса, позволяя получать производные стерически затруднённых кетонов и электронодефицитных анилинов. Однако внедрение данной методологии в синтетическую практику осложняется необходимостью использования неустойчивых на воздухе металлокомплексных катализаторов.



Целью данной работы было исследование возможности применения в качестве катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса широко используемых в промышленности оксидов ранних переходных металлов, нанесённых на силикагель (V_2O_5/SiO_2 , MoO_3/SiO_2 и WO_3/SiO_2), приготовленных методом пропитки из водного раствора.

Тестирование полученных материалов в стандартной реакции (схема 1, $R=R'=Ph$, $Ar=p-Tol$) показало, что MoO_3/SiO_2 и WO_3/SiO_2 проявляют каталитическую активность, сопоставимую с изученными ранее металлокомплексными катализаторами, причём наиболее активным является катализатор на основе вольфрама, для которого было проведено дальнейшее исследование прикладного потенциала реакции и круга вступающих в нее субстратов.

Автор:

Бушков Н. С.

Научный руководитель:

Зарубин Д. Н.

СИНТЕЗ НОВЫХ БИС(СТИРИЛАЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ)

ГУСЬКОВА Елена Олеговна

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, II курс
магистратуры

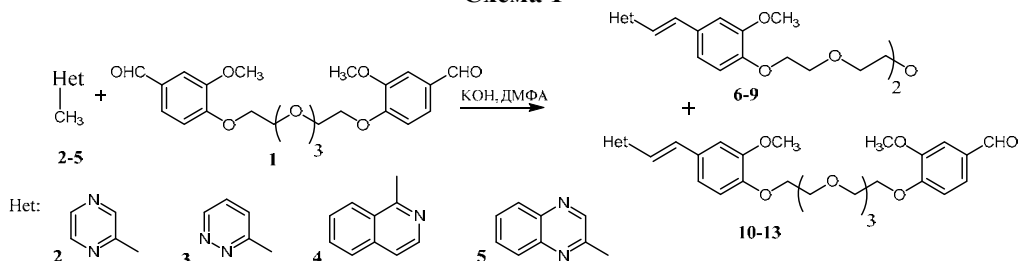
Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

Азагетероциклы, сопряженные со стироловыми фрагментами, находят широкое применение в различных областях науки. Данные соединения востребованы для исследований в медицине, например, в качестве флуоресцентных маркеров биологических клеток, в электронике, в оптических системах хранения и записи информации и др. Наличие двойной С=C- связи в таких хромофорах позволяет им легко подвергаться фототрансформации. Данная способность дает возможность использовать стирилгетероциклы как оптические отбеливатели, лазерные краски, сцинтилляторы, нелинейно-оптические материалы и электролюминесцентные материалы.

Цель настоящей работы состоит в получении новых бисстириловых производных азагетероциклов для дальнейшего изучения их фотохимических и биологических свойств.

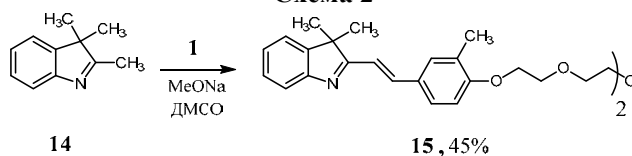
Было синтезировано ряд моностириловых и бисстириловых производных азагетероциклов **6-13**, конденсацией альдольного типа метильных производных с производными бензальдегида **1** в мягких условиях, в присутствии основного агента КОН (Схема 1).

Схема 1



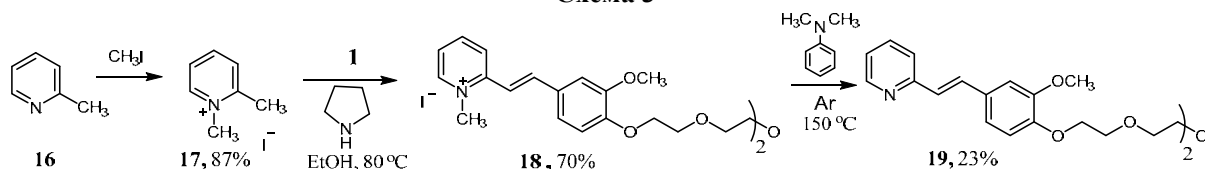
Бисстириловое производное индоленина **15** было получено конденсацией реагентов в ДМСО в присутствии метилата натрия (Схема 2).

Схема 2



Условия получения бис(стирилгетероциклов) **10-13,15** оказались непригодными в синтезе бис(стирилпиридина) **19**. Для получения **19** был предложен трехстадийный синтез, представленный на схеме 3:

Схема 3



Таким образом, предложены пути синтеза и получены неописанные ранее моно- и бисстириловые производные азагетероциклов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №19-43-04127). Установление структуры соединений проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Автор: _____
Научный руководитель _____

Гуськова Е.О.
Гулакова Е.Н.

НОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА

КАРНАУХ Ксения Максимовна

Московский физико-технический институт, II курс магистратуры

лаборатория Центр исследования строения молекул

Для создания устройств молекулярной электроники (сенсоров, переключателей, логических устройств и устройств для сверхплотного хранения информации) требуется получение комплексов переходных металлов с заданными параметрами температурно-индуцированного спинового перехода. Ранее в нашей лаборатории была получена серия моноядерных гомо- и гетеролептических комплексов железа и кобальта с тридентатными азотсодержащими лигандами и показана их способность к спиновому переходу [1]. Полиядерные комплексы являются более перспективными системами для молекулярного дизайна спин-переходных соединений, однако для получения таких комплексов нужны сложные органические лиганды, способные предсказуемым образом связывать два металла. Мы полагаем, что системы на основе 4,5-ди(2-гидроксифенил)имидазолов могут оказаться перспективными лигандами для биядерных спин-переходных комплексов железа и других металлов, структура которых представлена на рисунке 1. Таким образом, целью настоящей работы стала разработка метода синтеза 4,5-дизамещенных имидазолов и комплексов металлов на их основе.

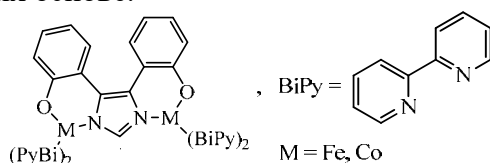
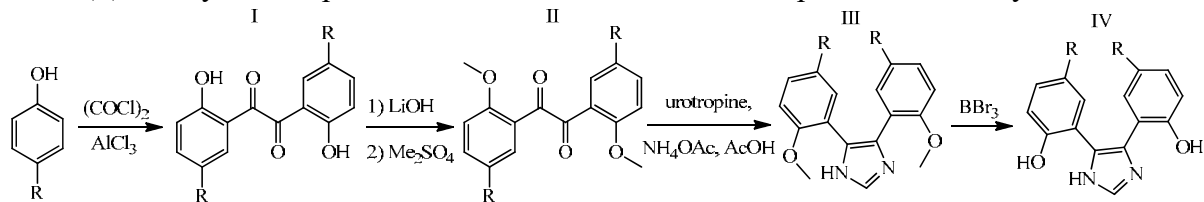


Рисунок 1: Биядерные комплексы на основе имидазолов.

Для получения предшественников лигандов была предложена следующая схема:



R = -H, -C₂H₅

На первой стадии из фенолов ацилированием оксалилхлоридом получали соответствующие α -дикетоны, которые после защиты гидроксильных групп метилированием подвергали циклизации в кислой среде в присутствии уротропина и ацетата аммония с образованием имидазольного цикла. На последней стадии защитную метильную группу удаляли взаимодействием с BBr_3 . Таким образом была получена серия новых 4,5-дизамещенных имидазолов – предшественников лигандов биядерных комплексов металлов.

Все полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР и ИК спектроскопии, а также элементарным анализом.

Список литературы

[1] Y. Nelyubina, et al, *Magnetochemistry* **2018**, 4(4), 46

Автор:

/К.М. Карнаух/

Научный руководитель:

/с.н.с., к.х.н. А.В. Полежаев/

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА УЗЛОВ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ В ХИМИЧЕСКИ-СШИТЫХ СОПОЛИМЕРНЫХ КРИОГЕЛЯХ

КУРМАНОВА Вера Евгеньевна

Российский Химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 5 курс

Лаборатория криохимии биополимеров ИНЭОС РАН

Химически сшитые полимерные криогели представляют значительный интерес для использования их в различных прикладных областях, особенно в биотехнологии, медицине, катализе, аналитической химии, охране окружающей среды.

Целью данного исследования являлась разработка подхода к количественному определению степени сшивки трехмерной сетки в соответствующих ковалентных криогелях и количества непрореагировавших остаточных функциональных групп сополимера в условиях криотропного гелеобразования.

Макромолекулярными предшественниками для синтеза криогелей были выбраны сополимеры (со-ПМ), полученные на основе N,N-диметилакриламида и аллил-глицидилового эфира и содержащие боковые реакционноспособные эпоксидные группы. Со-ПМ получали радикальной сополимеризацией указанных сомономеров в водных растворах в предварительно подобранных условиях синтеза, позволяющих получать образцы с заданным содержанием эпоксидных групп. Синтез криогелей проводился в умеренно замороженных водных средах при -20°C и при различной концентрации полимерного предшественника, а также при разном соотношении эпоксидных/тиольных функциональных групп. В качестве сшивающего бифункционального агента использовали D,L-дитиотреит. Для количественного определения числа узлов в пространственной сетки использовали данные элементного анализа (определение содержания серы в полученных криогелях) и спектрофотометрии (количество непрореагировавших остаточных тиольных групп определяли с использованием 2,2 – дипиридилдисульфида).

В результате проделанной работы установлено, что используемый подход позволяет получить численные данные о количестве узлов пространственной сетки в химически сшитых полимерных криогелях. Выход гель-фракции и, что было основной целью настоящего исследования, степень сшивания этих гелевых систем зависели от количества эпоксигрупп в цепях ДМА/АГЭ-сополимера и от соотношения эпоксид/тиол.

Автор: _____ /Курманова В.Е./

Научный руководитель: _____ /Рябев А.Н./

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ И АМИДИРОВАНИЯ

МАКАРОВА Мария Валерьевна

РХТУ имени Д.И. Менделеева, 3 курс

Группа эффективного катализа

Данная работа посвящена методам селективного восстановительного C-N сочетания – восстановительному аминированию и амидированию. В первую очередь, мы сравнили разработанный в нашей лаборатории метод восстановительного аминирования с использованием CO и катализатора – ацетата родия – с другими, наиболее распространёнными и широко используемыми методами, такими как восстановление водородом на палладии и использование гидридных восстановителей – NaBH_4 , NaBH_3CN , $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$. Для сравнения мы выбрали существенно различные субстраты – алифатические и ароматические альдегиды и кетоны, алифатические и ароматические амины, и поставили цель получить 11 различных аминов с помощью каждой из выбранных методик (Схема 1). Кроме того, мы сравнили физические характеристики восстановителей и удобство их применения, а также рассмотрели их с точки зрения зелёной химии – рассчитали для каждого из процессов эффективность реакционной массы.



Схема 1. Исследование эффективности методов восстановительного аминирования

Следующим типом восстановительного C-N сочетания, рассмотренного в этой работе, является восстановительное амидирование (Схема 2), конкретно – восстановительное амидирование с использованием гетерогенных катализаторов. Целью этой части работы было разработать оптимальные условия для данной реакции, синтезировать с её помощью различные амиды, исследовать структуру катализатора и провести испытание полученных амидов на фунгицидную активность.

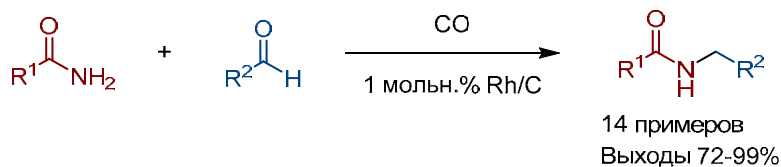


Схема 2. Реакция восстановительного амидирования

Список публикаций:

- [1] Hitchhiker's guide to reductive amination / E. Podyacheva, O. I. Afanasyev, A. A. Tsygankov, M. Makarova, D. Chusov // *SYNTHESIS-STUTTGART*. — 2019. — Vol. 51, no. 13. — P. 2667–2677
- [2] Carbon monoxide as a selective reducing agent in organic chemistry / A. A. Tsygankov, M. Makarova, D. Chusov // *Mendeleev Communications*. — 2018. — Vol. 28, no. 2. — P. 113–122.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (α -ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)КАРБОНАТОВ С ЭФИРАМИ АМИНОКИСЛОТ

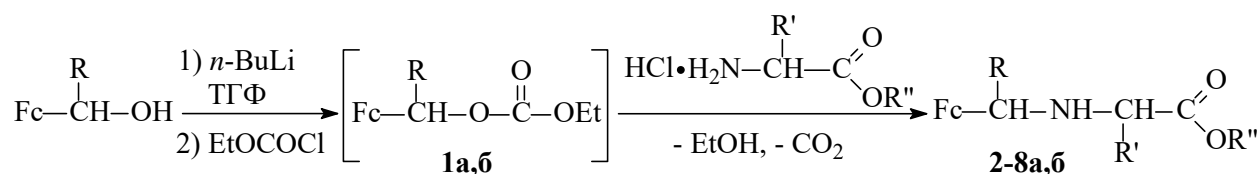
ОПРЕДЕЛЕННОВА Ксения Александровна

МИРЭА – Российский технологический университет Институт тонких химических технологий им М.В. Ломоносова, 6 курс

Лаборатория тонкого органического синтеза ИНЭОС РАН

Ферроценилалкилирование различных биомолекул является перспективной областью исследований, поскольку вводимый ферроценовый фрагмент оказывает благотворное влияние на фармакологические свойства модифицируемого соединения. Так, ферроценсодержащие аминокислоты могут применяться для лечения нейродегенеративных заболеваний [1]. Поэтому ферроценилалкилирование аминокислот и их производных это актуальная синтетическая задача. Наиболее изученными являются два метода получения ферроценмодифицированных аминокислот: генерация основания Шиффа из ферроценилкарбальдегида и аминокислоты и его последующее восстановление [2]; алкилирование аминокислот α -ферроценилкарбокатионами, полученными в кислых условиях из α -гидроксиалкилферроценов [3].

В Лаборатории тонкого органического синтеза ИНЭОС РАН был предложен способ ферроценилалкилирования, основанный на получении *in situ* и использовании в роли ферроценилалкилирующих агентов (α -ферроценилалкил)карбонатов [4]. Основным преимуществом этого метода является проведение реакции в нейтральных условиях, что важно при использовании в синтезе лабильных соединений. Целью данной работы являлось изучение возможности использования (α -ферроценилалкил)карбонатов в синтезе ферроценсодержащих аминокислот.



R = CH₃ (**a**), Ph (**б**)

Карбонаты **1a,б** нами генерировались по известной методике [4] и проводилось их разложение в присутствии гидрохлоридов эфиров аминокислот. В результате были получены ранее не описанные ферроценмодифицированные эфиры глицина **2a,б**, аланина **3a,б**, фенилаланина **4a,б**, лейцина **5a,б**; **6a**, серина **7a** и тирозина **8a** с выходами 22-54%. Структура полученных соединений доказана методами ¹H, ¹³C ЯМР с использованием (в случае диастереомеров) корреляционных методов (¹H, ¹H-COSY, HMQS).

Список литературы

- [1] Родионов А.Н., Снегур Л.В., Сименел А.А., Добрякова Ю.В., Маркевич В.А. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2017**, (1), 136-142
[2] van Staveren D. R., Metzler-Nolte N. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5931-5986
[3] Снегур Л.В., Боев В.И., Бабин В.Н., Москаленко А.И., Некрасов Ю.С. *Журнал органической химии*, **2002**, 38 (7), 1118-1120
[4] Shevaldina E.V., Shagina A.D., Kalinin V.N., Ponomaryov A.B., Smol'yakov A.F., Moiseev S.K. *J. Organometal. Chem.*, **2017**, 836-837, 1-7.

Автор:

/К.А. Определеннова/

Научные руководители:

/д.х.н. С.К. Моисеев/
/м.н.с. Е.В. Шевалдина/

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ С АММИАКОМ

ПАК Александра Михайловна

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 6 курс

Центр исследования строения молекул

Гидробензамиды – продукты реакции ароматических альдегидов с аммиаком, известны с 19 века, и получили широкое распространение в качестве лигандов комплексов металлов для создания катализаторов, фотоактивных соединений, для экстракции и разделения элементов. [1, 2]

Уникальность данных соединений в качестве лигандов определяется их «пропеллерной геометрией», которая позволяет координировать сразу два атома металла. При этом одна молекула гидробензамида не обеспечивает достаточной стерической защиты атома металла, в результате, во всех известных комплексах с такими лигандами, все металлы дополняют свою координационную сферу до максимально возможной (обычно октаэдрической) за счет второй молекулы гидробензамида, либо за счет других дополнительных лигандов. [3]

Целью данной работы стал синтез ряда производных гидробензамида, содержащих объемные заместители в орто-положении, для получения координационно-ненасыщенных биметаллических комплексов распространенных переходных металлов. При этом была обнаружена тенденция к образованию циклических димерных производных для большинства замещенных 2-гидроксibenзальдегидов при их реакции с одной молекулой аммиака или первичного амина. Данный факт позволил получить ряд подобных соединений, ранее малоизвестных.

Полученные соединения, ранее не описанные в литературе, были охарактеризованы спектроскопией ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , а также элементарным анализом.

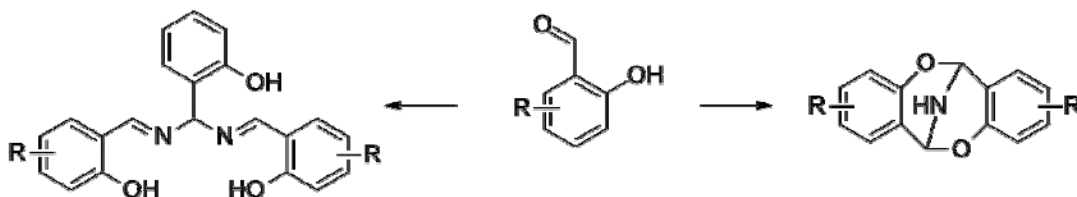


Схема 1.

Литература

1. B.S.Snyder, G.S.Patterson, A.J.Abrahamson, R.H.Holm; J. Am. Chem. Soc. (1989), 111, 5214.
2. C.Achim, E.L.Bominaar, R.J.Staples, E.Munck, R.H.Holm; Inorg. Chem. (2001), 40, 4389.
3. Fei Yu, Zi-Heng Cao, Jing-Yuan Ge, Yi-Chen Sun, Zhong-Wen Ouyang, Jing-Lin Zuo, Zhenxing Wang, M.Kurmoo; Dalton Trans. (2017), 46, 4317.

Автор:

Пак А.М.

Научный руководитель:

Полежаев А.В.

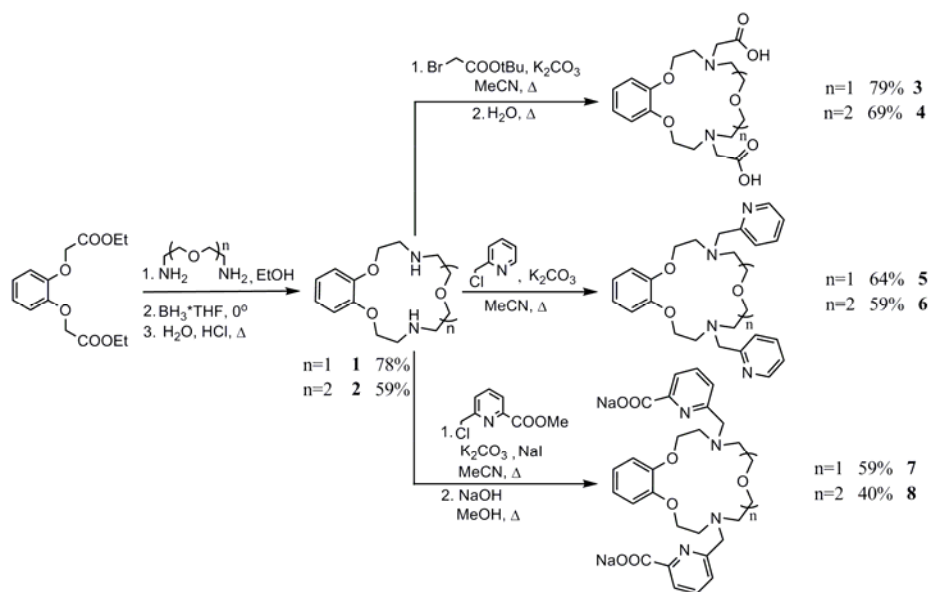
РАЗРАБОТКА НОВЫХ РЕЦЕПТРОВ ДЛЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

ПАШАНОВА Анна Вячеславовна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 3 курс ВХК РАН

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

Химические сенсоры являются неотъемлемой частью нашей жизни. С их помощью проводят экологический мониторинг и медицинскую диагностику. Важной структурной единицей хемосенсоров является рецептор, связывающий катион металла. Актуальной задачей является создание новых сенсоров, способных быстро и эффективно работать в водных средах. Целью данной работы является разработка лигандов на основе бензоазакраун-эфиров. Наличие структурно жесткого фрагмента способствует быстрому комплексообразованию, а дополнительные хелатирующие группы повышают устойчивость образующихся комплексов с катионами тяжелых металлов. Была предложена схема синтеза 15- и 18-членных макроциклов:



В результате работы была получена серия бензоазакраун-эфиров с различными хелатирующими группами. Исследование комплексообразования проводилось методами потенциометрического титрования, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа.

Автор:

/Пашанова А.В./

Научные руководители:

/к.х.н. Зубенко А.Д./

/д.х.н. проф. Федорова О.А./

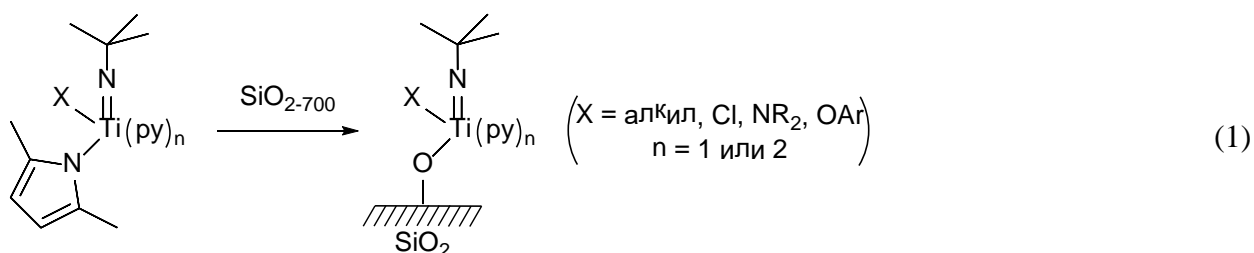
ДИЗАЙН МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА НА ОСНОВЕ ИМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА

ПИЧУГОВ Андрей Васильевич

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Высший Химический Колледж РАН, 3 курс

Лаборатория металлоорганических соединений ИНЭОС РАН

В рамках научно-исследовательской работы, направленной на применение имидов ранних переходных металлов в органическом синтезе, нами ранее была описана инновационная стратегия сборки связи C=N, основанная на реакциях оксо-имидного гетерометатезиса.¹ Использование в качестве катализаторов нанесенных на силикагель имидных комплексов титана позволяет достичь количественных конверсий и высоких выходов в реакциях имидирования карбонильных соединений *N*-сульфиниламинами. В целях установления зависимости «структура – активность» и поиска более активных каталитических систем был синтезирован ряд новых мономерных имидных комплексов титана, удовлетворяющих следующим критериям (Схема 1): наличие в координационной сфере титана *трет*-бутилимидной группы² и 2,5-диметилпирролидного лиганда, легко подвергающегося протонолизу под действием силанольных групп в процессе нанесения на поверхность силикагеля. С целью изучения влияния лигандного окружения металла на каталитическую активность проводилось варьирование координационного числа металла и электронных свойств заместителя X.



1. P. A. Zhizhko, A. V. Pichugov, N. S. Bushkov, F. Allouche, A. A. Zhizhin, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10879.

2. A. J. Blake, P. E. Collier, S. C. Dunn, W.-S. Li, P. Mountford, O. V. Shishkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1549.

Автор:

Пичугов А. В.

Научный руководитель:

Жижко П. А.

ХЕМОСЕЛЕКТИВНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ Hg^{2+} И Ag^+ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА НА ОСНОВЕ КРАУНСОДЕРЖАЩЕГО 4-МЕТОКСИ-1,8-НАФТАЛИМИДА

Полякова Анна Сергеевна

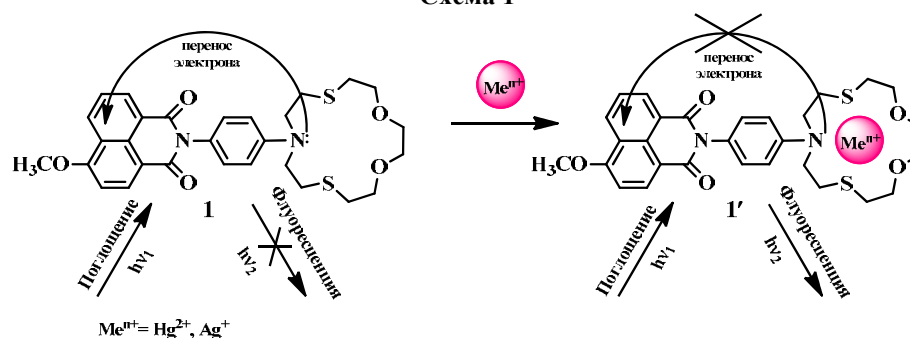
Выпускница РХТУ им. Д. И. Менделеева

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

В данный момент направление разработки и исследования оптических сенсоров на катионы металлов активно развивается в супрамолекулярной химии. Большой прогресс в данном направлении был достигнут благодаря созданию оптических хемосенсоров, молекулы которых содержат две принципиально важные части: 1) рецептор, способный селективно связываться с субстратом, 2) сигнальный фрагмент, меняющий свои спектральные характеристики при комплексообразовании [1].

Нами был проведен синтез соединения **1** (схема 1), содержащий в качестве рецептора азадитиакраун-эфир, имеющий родство к катионам тяжелых металлов (Ag^+ , Hg^{2+}) [2]. В свою очередь, в роли сигнального фрагмента выступал 4-метокси-1,8-нафталиимид, который интенсивно поглощает и флуоресцирует в видимой области спектра.

Схема 1



Было изучено комплексообразование полученного соединения **1** в водной среде с катионами щелочноземельных, переходных и тяжелых металлов (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) [3]. Результаты показали, что комплексообразование приводит к разгоранию флуоресценции с ионами ртути и серебра. Это явление связано с подавлением процесса фотоиндуцированного переноса электрона при связывании катиона металла с краун-эфирным фрагментом. Показано, что наибольшая селективность комплексообразования в кислой среде наблюдалась по отношению к катионам ртути, а в нейтральной к ионам серебра. Также были рассчитаны пределы обнаружения ионов Ag^+ и Hg^{2+} , которые составили 0,38 мкМ и 7,9 нМ соответственно, что является допустимыми значениями к ПДК данных металлов в сточных водах.

Литература

1. Панченко П.А., Федорова О.А., Федоров Ю.В. Флуоресцентные и колориметрические хемосенсоры на катионы на основе производных 1,8-нафталимида: принципы дизайна и механизмы возникновения оптического сигнала // Успехи химии. 2014. № 83(2), С 155 – 156.
2. D.V. Berdnikova et al. // Dyes and Pigments. 2018. № 151, С. 227 – 232.
3. Pavel A. Panchenko, Anna S. Polyakova, Yurii V. Fedorova and Olga A. Fedorova. Chemosensitive detection of Ag^+ in purely aqueous solution using fluorescence ‘turn-on’ probe based on crown-containing 4-methoxy-1,8-naphthalimide // Mendeleev Commun., 2019. №29, С. 155 – 157.

Автор: _____
Научный руководитель: _____

Полякова А.С.
Панченко П.А.

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА MOF-5 В АВТОКЛАВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ

ПРИМАКОВ Пётр Витальевич

МГУ химический факультет, 1 курс

Центр исследования строения молекул ИХЭОС РАН

Металл-органические координационные полимеры [1], в которых трехмерная кристаллическая структура образована металлосодержащими узлами, соединенными прочными химическими связями с органическими линкерами, широко применяются для хранения [2] и разделения [3] газов, в качестве протон-проводящих мембран [4], катализаторов или их «контейнеров» в различных химических процессах [5]. Для синтеза таких соединений существует множество подходов [6], но для получения монокристаллов, необходимых для установления их структуры методом РСА, лучше всего подходят сольвотермальные условия. В этом случае исходные реагенты нагревают с высококипящим полярным растворителем в дорогостоящих металлических автоклавах. Недавно в качестве альтернативы последним было предложено использовать технологию аддитивной 3D-печати автоклавов [7].

В настоящей работе мы получили металл-органический координационный полимер на основе терефталата цинка(II) $\{Zn_4O(BDC)_3\}$ (MOF-5) в условиях сольвотермального синтеза в автоклавах, изготовленных методом 3D-печати из полипропилена (Рис. 1). Он был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи элементного анализа и рентгеновской дифракции. Структура другого координационного полимера $\{Zn_4O(BDC)_3\} \cdot (ZnO)_{0.125}$ (SUMOF-2), полученного в качестве побочного продукта в тех же условиях на начальных стадиях оптимизации параметров 3D-печати автоклавов, также подтверждена методом РСА.

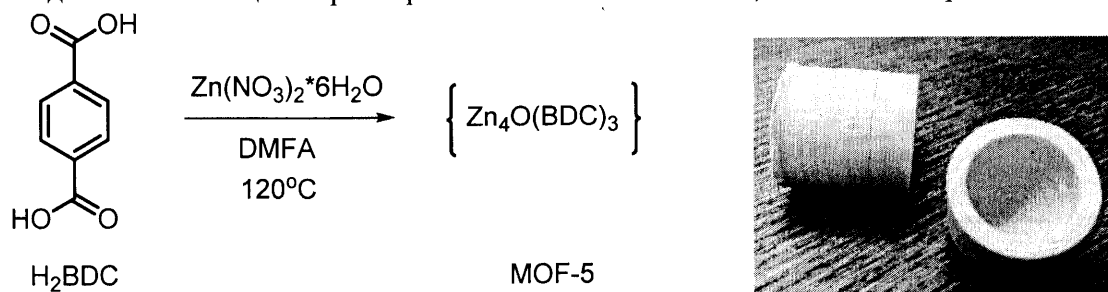


Рисунок 1. Схема синтеза MOF-5 (слева) и автоклав из полипропилена (справа).

[1] O. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10401.

[2] C.E. Wilmer, M. Leaf, C.Y. Lee, O.K. Farha, J.T. Hupp, R.Q. Snurr, *Nature Chem.*, **2012**, *4*, 83.

[3] Z.R. Herm, B.M. Wiers, J.A. Mason, J.M. van Baten, M.R. Hudson, P. Zajdel, C.M. Brown, N. Masciocchi, R. Krishna, J.R. Long, *Science*, **2013**, *340*, 960.


[4] M. Yoon, K. Suh, S. Natarajan, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 2688.

[5] J. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, J.T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1450.

[6] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, **2011**, *112*, 933.

[7] P.J. Kitson, R.J. Marshall, D. Long, R.S. Ergan, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 12723.

Автор: 

Научный руководитель: 

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 4-ВИНИЛВЕРАТРОЛА

РУСТАМОВА Дина Афизовна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, бакалавр 4 курс
Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

Одной из актуальных проблема медицинской химии является разработка подходов к созданию лекарственных препаратов, способных изменять свою активность под действием внешних факторов, распознавать и воздействовать на больные органы. С этой целью в последнее время актуально внедряется использование молекулярных переключателей для управления процессами в биомолекулах.

Ранее мы обнаружили, что в зависимости от природы гетероциклического заместителя и условий фотолиза, облучение светом гетероциклических производных 4-винилвератрола может приводить к протеканию трех различных типов фотохимических реакций.

Для дальнейшего изучения влияния структуры стирилгетероцикла на его фототрансформации, представлялось интересным получение новых производных 4-винилвератрола, замещенных при двойной C=C связи (Рис. 1).

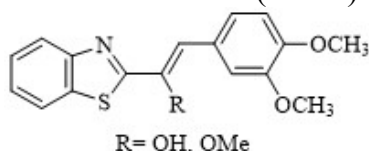


Рис. 1

Наиболее распространенным методом получения производных 4-винилвератрола является конденсация вератрового альдегида (**2**) с различными метильными производными.

Взаимодействием **2** с бензотиазол-2-илметанолом (**1**) в основных условиях был получен продукт **3а** (схема 1).

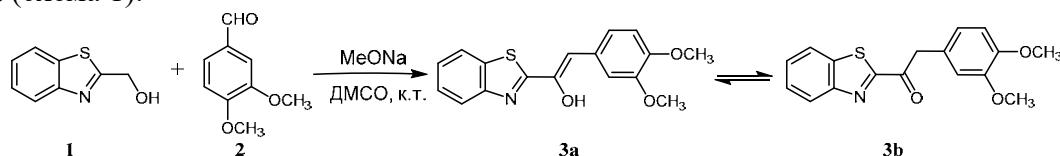


Схема 1. Получение соединения 3

Согласно данным ЯМР-спектроскопии целевой продукт **3а** в растворе находится в смеси с кето-формой **3б** в соотношении 1:1.

Провести реакцию конденсации вератрового альдегида **2** с 2-метоксиметилбензотиазолом **4** оказалось сложнее. Из пяти опробованных вариантов условий проведения конденсации альдольного типа, наиболее часто встречающихся в литературе, образование целевого продукта **5** наблюдалось лишь при перемешивании реагентов в спирте с добавлением пирролидина (схема 2).

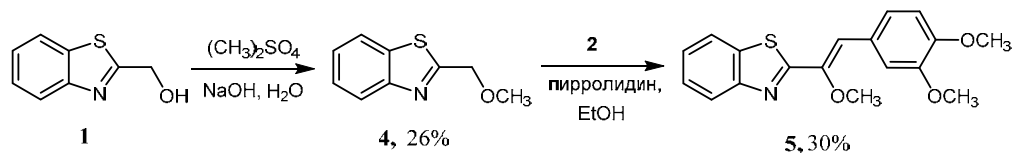


Схема 2. Получение соединения 5

Таким образом, предложены пути синтеза и получены два неизвестных ранее гетероциклических производных 4-винилвератрола.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №19-43-04127). Установление структуры соединений проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Автор: _____
Научный руководитель: _____

Д.И. Рустамова
Е.Н. Гулакова

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ 3D-ПЕЧАТИ

ЧЕРЕВКО Антон Игоревич

МФТИ, 6 курс

Центр исследования строения молекул

Металлоорганические координационные полимеры (metal-organic frameworks, MOF) [1] обладают уникальными свойствами, в первую очередь низкой плотностью и высокой пористостью [2], что определяет их активное применение во многих областях науки и промышленности, таких как гетерогенный катализ [3], хранение и разделение газов [4] и др.

Целью работы являлось создание новых композитных материалов, содержащих частицы металлоорганических координационных полимеров с использованием стереолитографической 3D-печати (Рис. 1, слева).

В ходе работы была проведена модификация коммерческого 3D-принтера, направленная на уменьшение расхода фотополимерной смолы и других компонентов. Были отработаны методики создания исходных композиций для 3D-печати, различающихся составом фотополимерной смолы и количеством наполнителя — наноразмерных частиц диоксида титана, а также синтезированных частиц металлоорганического координационного полимера MOF-5 (Рис. 1, справа). В качестве фотополимерной смолы использовали как коммерчески доступные композиции, так и собственные составы, оптимизированные для достижения наилучших характеристик полученных изделий. Были отработаны методики 3D-печати полученными фотополимерными композициями и подобраны параметры для изготовления объектов с различной макроструктурой из композитных материалов, содержащих частицы металлоорганических координационных полимеров.

Полученные трехмерные объекты были изучены при помощи рентгеновской порошковой дифракции, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской томографии и термогравиметрии.



Рис.1. Схема 3D печати по технологии DLP – слева; схематическая структура MOF-5 – справа.

[1] O. Yaghi, H. Li // *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10401.

[2] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. Yaghi // *Nature*, 1999, **402**, 276.

[3] A.U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller // *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1284-1293.

[4] Z.R. Herm, B.M. Wiers, J.A. Mason, J.M. van Baten, M.R. Hudson, P. Zajdel, C.M. Brown, N. Masciocchi, R. Krishna, J.R. Long, // *Science*, 2013, **340**, 960.

Автор:

Научный руководитель:

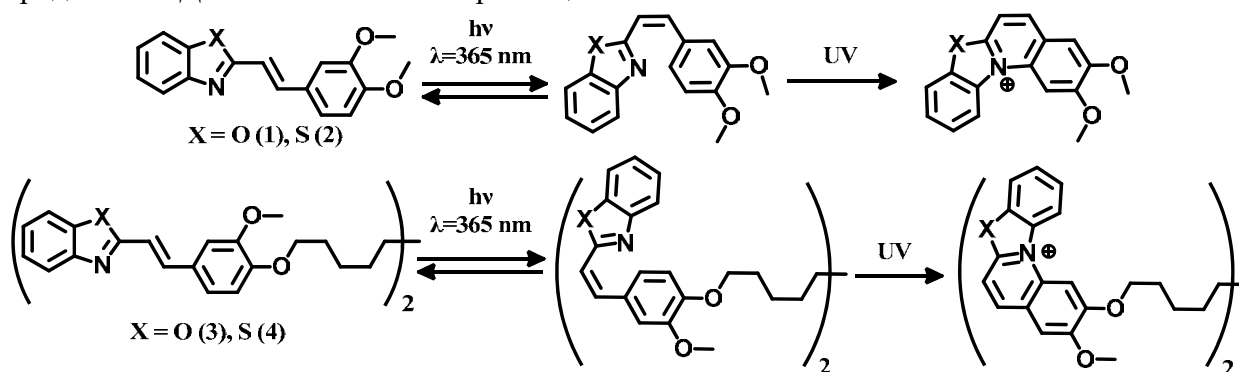
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНО- И БИССТИРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗООКСАЗОЛА И БЕНЗОТИАЗОЛА

ШАПОВАЛОВ Алексей Дмитриевич

РХТУ им. Менделеева, 2 курс

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

Приоритетным направлением биохимических исследований в последние годы является поиск новых химиотерапевтических лигандов, которые могут направленно и селективно связываться с ДНК посредством интеркаляции. Такие взаимодействия значительно изменяют структуру ДНК раковых клеток и приводит к угнетению ее функции [1]. Среди существующих разработок в этом направлении фотохимический подход обладает большим потенциалом для получения соединений, физиологической активностью которых можно управлять с помощью света, что требует минимальной затраты времени и ресурсов. В настоящей работе в качестве фотоактивных соединений были использованы моно- и бисстириловые производные бензооксазола и бензотиазола. Предполагается, что лиганды с бисхромофорной структурой будут обладать повышенным сродством к ДНК за счет бис-интеркаляции.



Целью данной работы является изучение фотохимических реакций производных 1-4 в растворе ацетонитрила при облучении ртутной лампой высокого давления. Показано, что облучение светом с $\lambda=365$ нм приводит к протеканию обратимой реакции *E-Z*-изомеризации. С использованием метода Фишера определены доли *E*- и *Z*-изомеров в фотостационарном состоянии, рассчитаны спектры поглощения *Z*-изомеров. Последующее облучение фотостационарной смеси полным светом ртутной лампы приводит к образованию полиароматического продукта. Мониторинг фотохимических превращений проводился с использованием методов оптической и ЯМР спектроскопии. Поскольку производные 1-4 планируются использовать для фотоиндуцированного связывания с ДНК, была изучена их растворимость в воде в свободном виде, а также в составе комплексов с циклодекстрином.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-43-04127.

[1] N. J. Wheate, et.al. DNA intercalators in cancer therapy: organic and inorganic drugs and their spectroscopic tools of analysis // *Med. Chem.*, 2007, 7, 627.

Автор

Шаповалов А. Д.

Научный руководитель

к.х.н., с.н.с. Черникова Е. Ю.

СЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА И РУТЕНИЯ С ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

ШВЕД Андрей Михайлович

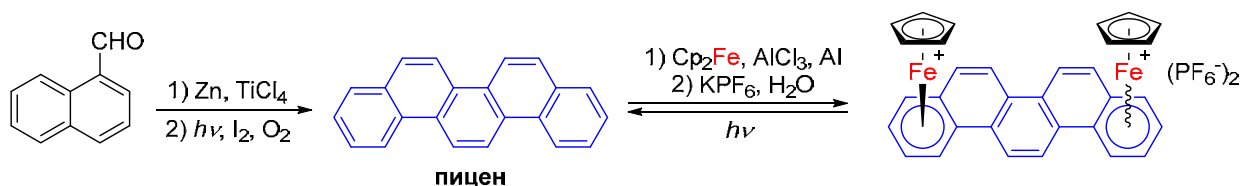
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (5 курс)

Лаборатория π -комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН

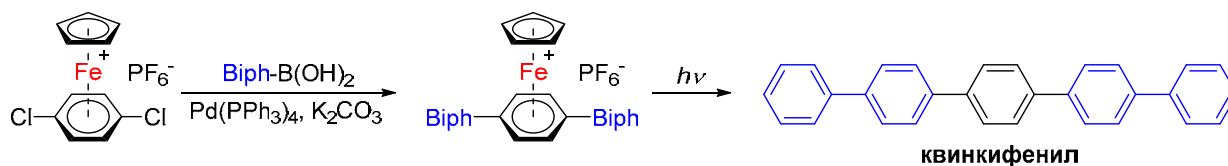
Полициклические ароматические соединения привлекают большое внимание за счёт своих люминесцентных и полупроводниковых свойств. Однако их применение часто лимитировано чрезвычайно низкой растворимостью, что усложняет процессы синтеза, очистки и нанесения тонких плёнок полиаренов из растворов. В настоящей работе предлагается способ решения данной проблемы, заключающийся в создании растворимых π -комплексов металлов с полиароматическими лигандами, которые при облучении светом в ближнем УФ-диапазоне разлагаются с образованием свободного полиарена.

Для реализации данной идеи мы использовали два подхода к созданию π -комплексов с полиароматическими лигандами: прямой синтез из полиарена, а также «сборка» полиароматической структуры на металлоорганическом предшественнике.

Первый подход продемонстрирован на пентациклической ароматической молекуле пицена – классическом примере органического полупроводника. Полученные в результате сэндвичевые моно- и биядерные π -комплексы железа и рутения являются первыми примерами комплексных соединений пицена с переходными металлами. Также предложен упрощённый метод синтеза пицена из 1-нафталальдегида в две стадии с общим выходом около 50–55% [1].



Второй подход основан на реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания различных полиарилбороновых кислот с катионными циклопентадиенильными комплексами железа с хлорзамещёнными ареновыми лигандами [2]. Данный метод позволяет синтезировать светочувствительные комплексы железа с полиароматическими лигандами с выходами 37–96%.



Показано, что при облучении полученных комплексов железа как с пиценом, так и с квинкифенилом происходит их фоторазложение с образованием свободного малорастворимого полиарена. Таким образом, описанный в работе способ получения полиароматических соединений из металлоорганических предшественников может оказаться полезным для очистки и нанесения тонких плёнок полиаренов и найти применение, например, в органической электронике.

[1] A.M. Shved, Y.V. Nelyubina, D.S. Perekalin. *J. Organomet. Chem.*, 2018, 875, 24–28.

[2] J. Zhao, S. Jin, Y. Weng, Y. Chen, T. Wang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53, 4, 1308–1312.

Автор:

Швед А.М.

Научный руководитель:

Перекалин Д.С.

Свойства криогелей поливинилового спирта, сформированных из ДМСО-растворов в присутствии многоатомных спиртов

ШТРУКИНА Анастасия Алексеевна

РТУ МИРЭА Институт тонких химических технологий, 5 курс

Лаборатория криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН

Различные гели на основе поливинилового спирта известны в течение длительного времени и относятся к гелевым материалам, представляющим значительный научный и прикладной интерес. Среди гидрогелей поливинилового спирта привлекают особое внимание те гели, которые образуются в результате так называемого криотропного гелеобразования, то есть криогели ПВС [1], во-первых, благодаря простоте их получения и, во-вторых, из-за очень хороших операционных показателей таких матриц. Характерными особенностями этих физических (нековалентных) гелевых материалов являются высокая прочность в сочетании с эластичностью, наличие системы взаимосвязанных макропор, превосходная биосовместимость и нетоксичность. Поэтому криогели ПВС применяют для биомедицинских и биотехнологических целей, например, в качестве повязок на раны, систем доставки лекарств, искусственных хрящей и т. д.

В данной работе криогели ПВС были сформированы из ДМСО-растворов с добавлением различных многоатомных спиртов: этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, ПЭГ-400 и ПЭГ-1000. Для всех полученных образцов КГПВС были оценены их физико-механические и теплофизические свойства. Показано, что с повышением концентрации низкомолекулярных добавок возрастают как значения модуля упругости, так и значения температур плавления криогелей, в то же время олигоэтиленгликоли оказывают противоположное действие на свойства КГПВС.

Таким образом, было выявлено зависимость физико-механических свойств КГПВС, образующихся из раствора ПВС в ДМСО, от природы и количества вводимой диольной добавки.

Литература

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т. 67 – №7. – С. 641-655.

Автор _____ Штрукина А.А.

Научный руководитель с.н.с., к.х.н. _____ Колосова О.Ю.