



МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н.Несмеянова  
Российской академии наук

*«Школа аспиранта и студента» им. А.Н. Несмеянова»  
Учебная конференция-аттестация*

# ВЕСНЯНКА-2020

30 марта - 02 апреля

Сборник тезисов докладов  
и содокладов

г. Москва

## СОДЕРЖАНИЕ

		стр.
Содержание		1, 2
I. Программа конференции		3-11
II. Тезисы докладов и содокладов		12
Химия элементоорганических соединений (ХЭОС)		13
<b>Докладчик</b>	<b>Содокладчик</b>	
<b>1. АНДРЕЕВ</b> Максим Владимирович	<b>Предзащита</b>	14, 15
<b>2. ГУЛЯЕВА</b> Екатерина Сергеевна	<b>ЦЫГАНКОВ</b> Алексей Анатольевич	16, 17
<b>3. КАВЕРИН</b> Михаил Владимирович	<b>РЫЖКОВ</b> Алексей Игоревич	18, 19
<b>4. КОМАРОВА</b> Алина Алексеевна	<b>ФИЛИППОВА</b> Анна Николаевна	20, 21
<b>5. КУТУМОВ</b> Сергей Петрович	<b>АРТЕМЬЕВ</b> Алексей Антонович	22, 23
<b>6. МОИСЕЕВА</b> Александра Андреевна	<b>НИКОВСКИЙ</b> Игорь Алексеевич	24, 25
<b>7. НИКОВСКИЙ</b> Игорь Алексеевич	<b>УСТИМОВА</b> Мария Алексеевна	26, 27
<b>8. НУРЖАНОВА</b> Елизавета Руслановна	<b>ХОЛОДКОВ</b> Дмитрий Николаевич	28, 29
<b>9. ПОТОЦКИЙ</b> Роман Александрович	<b>ВОРОЖЕЙКИНА</b> Алеся Витальевна	30,31
<b>10. СТОЛЕТОВА</b> Надежда Владимировна	<b>БЕЛОВА</b> Анастасия Станиславовна	32, 33
<b>Высокомолекулярные соединения (ВМС)</b>		<b>34</b>
<b>Докладчик</b>	<b>Содокладчик</b>	
<b>1. ВОРОЖЕЙКИНА</b> Алеся Витальевна	<b>ДЕНИСОВ</b> Глеб Леонидович	35, 36
<b>2. ЕРШОВА</b> Татьяна Олеговна	<b>ЕМЕЛЬЯНОВ</b> Михаил Алексеевич	37, 38
<b>3. КИМ</b> Элеонора Егоровна	<b>ОСТРОВСКИЙ</b> Владимир Сергеевич	39, 40
<b>4. КРЫЛОВ</b> Федор Дмитриевич	<b>КАВЕРИН</b> Михаил Владимирович	41, 42
<b>5. МИНЯЙЛО</b> Екатерина Олеговна	<b>ЮФРЯКОВ</b> Вячеслав Сергеевич	43, 44
<b>6. РЫЖКОВ</b> Алексей Игоревич	<b>ХРОМОВА</b> Ольга Викторовна	45, 46
<b>7. СИДОРСКИЙ</b> Егор Владимирович	<b>ЗАХАРОВА</b> Дарья Всеволодовна	47, 48
<b>8. ХОЛОДКОВ</b> Дмитрий Николаевич	<b>ПЕТРОПАВЛОВСКИХ</b> Дмитрий Александрович	49, 50

Органическая и биоорганическая химия (ОБОХ) 51

Докладчик

Содокладчик

1. <b>АРТЕМЬЕВ</b> Алексей Антонович	<b>ЕРШОВА</b> Татьяна Олеговна	52,53
2. <b>БЕЛОВА</b> Анастасия Станиславовна	<b>ЧЕРЕВКО</b> Антон Игоревич	54, 55
3. <b>ГОНЧАРОВА</b> Ирина Константиновна	<b>ГУЛЯЕВА</b> Екатерина Сергеевна	56, 57
4. <b>ЕМЕЛЬЯНОВ</b> Михаил Алексеевич	<b>УШАКОВ</b> Иван Евгеньевич	58, 59
5. <b>ЗАХАРОВА</b> Дарья Всеволодовна	<b>ВОЛОДИН</b> Александр Дмитриевич	60, 61
6. <b>ОСТРОВСКИЙ</b> Владимир Сергеевич	<b>МИНЯЙЛО</b> Екатерина Олеговна	62,63
7. <b>ПЕТРОПАВЛОВСКИХ</b> Дмитрий Александрович	<b>КУТУМОВ</b> Сергей Петрович	64, 65
8. <b>ПОДЪЯЧЕВА</b> Евгения Сергеевна	<b>СТОЛЕТОВА</b> Надежда Владимировна	66, 67
9. <b>УСТИМОВА</b> Мария Алексеевна	<b>МОИСЕЕВА</b> Александра Андреевна	68, 69
10. <b>ФИЛИППОВА</b> Анна Николаевна	<b>НУРЖАНОВА</b> Елизавета Руслановна	70,71
11. <b>ХРОМОВА</b> Ольга Викторовна	<b>КРЫЛОВ</b> Федор Дмитриевич	72,73
12. <b>ЦЫГАНКОВ</b> Алексей Анатольевич	<b>ПОТОЦКИЙ</b> Роман Александрович	74,75
13. <b>ЮФРЯКОВ</b> Вячеслав Сергеевич	<b>СИДОРСКИЙ</b> Егор Владимирович	76,77

Физическая химия (ФХ) 78

Докладчик

Содокладчик

1. <b>ВОЛОДИН</b> Александр Дмитриевич	<b>ГОНЧАРОВА</b> Ирина Константиновна	79, 80
2. <b>ДЕНИСОВ</b> Глеб Леонидович	<b>ПОДЪЯЧЕВА</b> Евгения Сергеевна	81, 82
3. <b>УШАКОВ</b> Иван Евгеньевич	<b>КИМ</b> Элеонора Егоровна	83, 84
4. <b>ЧЕРЕВКО</b> Антон Игоревич	<b>КОМАРОВА</b> Алина Алексеевна	85, 86

**І. ПРОГРАММА  
КОНФЕРЕНЦІИ**

## УЧЕБНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-АТТЕСТАЦИЯ «ВЕСНЯНКА-2020»

30 марта 2020г. 10:00

**ОТКРЫТИЕ**

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Максим Владимирович <b>Андреев</b> аспирант 4-го года	Семичленные цирконациклокумуленовые комплексы цирконоцена. Протолиз и реакции с ненасыщенными органическими соединениями (предзащита)	Металло-комплексной активации малых молекул	д.х.н., в.н.с. Владимир Васильевич <b>Бурлаков</b>	отсутствует

30 марта 2020г. 10:40

### ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Александра Андреевна <b>Моисеева</b> аспирантка 2-го года	Разработка новых подходов к синтезу производных даунорубицина с аминным характером агликонового заместителя	Фосфорорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Олег Иванович <b>Артюшин;</b> д.х.н., проф., зав. лаб. Валерий Кузьмич <b>Брель</b>	Игорь Алексеевич <b>Никовский,</b> аспирант 2-го года, <i>лаб. Центр исследования строения молекул</i>
2.	Роман Александрович <b>Потоцкий</b> аспирант 3-го года	Синтез хиральных циклопентадиенильных лигандов на основе миртеналя и камфоры	Функциональных элементоорганических соединений	д.х.н., зав. лаб. Дмитрий Сергеевич <b>Перекалин</b>	Алеся Витальевна <b>Ворожейкина,</b> выпускница РГУ МИРЭА (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
3.	Надежда Владимировна <b>Столетова</b> аспирантка 3-го года	Асимметрический синтез небелковых перфторалкил- и $CF_3$ -содержащих аминокислот	Асимметрического катализа	д.х.н., зав. лаб. Виктор Иванович <b>Малеев;</b> к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич <b>Ларионов</b>	Анастасия Станиславовна <b>Белова,</b> аспирантка 2-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
4.	Алина Алексеевна <b>Комарова</b> аспирантка 1-го года	Реакции оксима ацетофенона с алкенами, катализируемые комплексами родия	Функциональных элементоорганических соединений	д.х.н., зав. лаб. Дмитрий Сергеевич <b>Перекалин</b>	Анна Николаевна <b>Филиппова,</b> аспирантка 2-го года, <i>лаб. Экологической химии</i>

30 март 2020г. 15:00

**ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Игорь Алексеевич <b>Никовский</b> аспирант 2-го года	Молекулярный дизайн спин-переходных комплексов железа (II) на основе бис(пиразол-3-ил)пиридинов	Центр исследования строения молекул	к.х.н., с.н.с. Александр Владимирович <b>Полежаев</b>	Мария Алексеевна <b>Устимова</b> , аспирантка 2-го года <i>лаб. Фотоактивных супрамолекулярных систем</i>
2.	Сергей Петрович <b>Кутумов</b> аспирант 1-го года	Селективный метод синтеза <i>n</i> -толилтетрациклосилоксанов – перспективных строительных блоков для MOF-ов	Функциональных элементоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Ашот Вачикович <b>Арзуманян</b>	Алексей Антонович <b>Артемьев</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Стереохимии металлоорганических соединений</i>
3.	Михаил Владимирович <b>Каверин</b> аспирант 1-го года	Синтез и исследования свойств соединений бетулина с ферроценом	Механизмов реакций	д.х.н., в.н.с. Любовь Владимировна <b>Снегур</b>	Алексей Игоревич <b>Рыжков</b> аспирант 1-го года <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
4.	Елизавета Руслановна <b>Нуржанова</b> выпускница ВХК РАН	Реакции пятичленного гафнациклокумуленового комплекса $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$ с HCl, бензофеноном и 9-флуореноном	Металлокомплексной активации малых молекул	д.х.н., в.н.с. Владимир Васильевич <b>Бурлаков</b>	Дмитрий Николаевич, <b>Холодков</b> экстерн, <i>лаб. Функциональных элементоорганических соединений</i>
5.	Екатерина Сергеевна <b>Гуляева</b> выпускница химфака МГУ им. М.В. Ломоносова	Дегидрирование амин-боранов в присутствии биметаллических ионных пар	Гидридов металлов	к.х.н., н.с. Елена Сергеевна <b>Осипова</b>	Алексей Анатольевич <b>Цыганков</b> , аспирант 2-го года, <i>группа Эффективного катализа</i>

31 марта 2020г. 10:00

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Алеся Витальевна <b>Ворожейкина</b> выпускница РТУ МИРЭА (МИТХТ им. М.В. Ломоносова)	Синтез и исследование сополимеров N-винилимидазола и N-винилкапролактама	Физической химии полимеров	к.х.н., с.н.с. Анна Ивановна <b>Барбанова</b>	Глеб Леонидович <b>Денисов</b> аспирант 3-го года, лаб. Центр исследования строения молекул
2.	Егор Владимирович <b>Сидорский</b> аспирант 3-го года	Широкопористые криогели на основе белков сыворотки крови.	Криохимии биополимеров	д.х.н., проф., зав. лаб. Владимир Иосифович <b>Лозинский</b>	Дарья Всеволодовна <b>Захарова</b> , аспирант 2-го года, лаб. Центр исследования строения молекул
3.	Федор Дмитриевич <b>Крылов</b> аспирант 1-го года	Синтез винил- и гидрид- содержащих диметилсилановых олигомеров для получения силиконовых резин	Кремнийорганическ их соединений	д.х.н., академик, зав. лаб. Азиз Мансурович <b>Музафаров</b>	Михаил Владимирович <b>Каверин</b> , аспирант 1-го года, лаб. Механизмов реакций
4.	Дмитрий Николаевич <b>Холодков</b> экстерн	Высокоэффективный $VF_3$ - катализируемый метод получения силоксановых аэрогелей. Исследование структуры аэрогелей и механизма золь-гель процесса	Функциональных элементоорганичес- ких соединений	д.х.н., академик, зав. лаб. Азиз Мансурович <b>Музафаров</b> ; к.х.н., с.н.с., Ашот Вачикович <b>Арзуманян</b>	Дмитрий Александрович <b>Петропавловских</b> , аспирант 1-го года, лаб. Экологической химии

31 марта 2020г. 15:00

**ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Евгения Сергеевна <b>Подъячева</b> аспирантка 3-го года	Восстановительное присоединение аминов к карбонильным соединениям с использованием пентакарбонила железа и монооксида углерода	Эффективного катализа	к.х.н., с. н.с. Денис Александрович <b>Чусов</b>	Надежда Владимировна <b>Столетова</b> , аспирантка 3-го года, <i>лаб. Асимметрического катализа</i>
2.	Алексей Анатольевич <b>Цыганков</b> аспирант 2-го года	Реакции образования связи C-N с использованием монооксида углерода в качестве восстановителя	Эффективного катализа	к.х.н., с.н.с. Денис Александрович <b>Чусов</b>	Роман Александрович <b>Потоцкий</b> , аспирант 3-го года, <i>лаб. Функциональных элементоорганических соединений</i>
3.	Владимир Сергеевич <b>Островский</b> аспирант 1-го года	Rh-катализируемое восстановительное присоединение карбоновых кислот к карбонильным соединениям	Эффективного катализа	к.х.н., с.н.с. Денис Александрович <b>Чусов</b>	Екатерина Олеговна <b>Миняло</b> , аспирантка 1-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
4.	Ирина Константиновна <b>Гончарова</b> , аспирантка 2-го года	Аэробное металл-/органокатализируемое окисление паратолилсилоксанов до паракарбоксифенилсилоксанов – строительных блоков для гибридных материалов	Функциональных элементоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Ашот Вачикович <b>Арзуманян</b>	Екатерина Сергеевна <b>Гуляева</b> , выпускница химфака МГУ им. М.В. Ломоносова, <i>лаб. Гидридов металлов</i>
5.	Алексей Антонович <b>Артемьев</b> аспирант 1-го года	N-селективное алкенилирование хитозана диметиламиновым аддуктом триаллилборана по типу реакции Петасиса	Стереохимии металлоорганических соединений	д.х.н., с.н.с. Николай Юрьевич <b>Кузнецов</b>	Татьяна Олеговна <b>Ершова</b> , аспирантка 1-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>

01 апреля 2020г. 10:00

**ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Мария Алексеевна <b>Устимова</b> аспирантка 2-го года	Синтез бисстириловых красителей и изучение их взаимодействия с ДНК	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н., проф., зам. директора ИНЭОС РАН Ольга Анатольевна <b>Федорова</b> ; д.х.н., в.н.с. Юрий Викторович <b>Федоров</b>	Александра Андреевна <b>Моисеева</b> , аспирантка 2-го года, <i>лаб. Фосфорорганических соединений</i>
2.	Анастасия Станиславовна <b>Белова</b> аспирантка 2-го года	Синтез и фотофизические свойства соединений с мономер-эксимерной флуоресценцией на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров	Кремнийорганических соединений	д.х.н., академик, зав. лаб. Азиз Мансурович <b>Музафаров</b> ; к.фарм.н, с.н.с. Юрий Николаевич <b>Кононевич</b>	Антон Игоревич <b>Черевко</b> , выпускник МФТИ, <i>лаб. Центр исследования строения молекул</i>
3.	Анна Николаевна <b>Филиппова</b> , аспирантка 2-го года	Металлокатализируемые трансформации енинов и алленинов в синтезе циклических $\alpha$ -CF <sub>3</sub> - $\alpha$ -аминокислот	Экологической химии	д.х.н., зав. лаб. Сергей Николаевич <b>Осипов</b>	Елизавета Руслановна <b>Нуржанова</b> , выпускница ВХК РАН, <i>лаб. Металлокомплексной активации малых молекул</i>
4.	Дмитрий Александрович <b>Петропавловских</b> , аспирант 1-го года	Металлокатализируемая CН-активация ароматических соединений с ацетиленами в синтезе фторсодержащих производных $\alpha$ -аминокислот и их аналогов	Экологической химии	д.х.н., зав. лаб. Сергей Николаевич <b>Осипов</b>	Сергей Петрович <b>Кутумов</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Функциональных элементоорганических соединений</i>
5.	Дарья Всеволодовна <b>Захарова</b> аспирантка 2-го года	Исследование реакции Дильса-Альдера на примере пары фуран-малеимид	Центр исследования строения молекул	к.х.н., с.н.с. Александр Владимирович <b>Полежаев</b>	Александр Дмитриевич <b>Володин</b> , аспирант 3-го года, <i>лаб. Рентгеноструктурных исследований</i>

01 апреля 2020г. 15:00

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Элеонора Егоровна <b>Ким</b> аспирантка 1-го года	Координационно-модифицированные полимеры на основе полисилоксана: синтез, строение, свойства	Кремнийорганических соединений	к.фарм.н., с.н.с. Юрий Николаевич <b>Кононевич</b> ; д.х.н., академик, зав. лаб. Азиз Мансурович <b>Музафаров</b>	Владимир Сергеевич <b>Островский</b> аспирант 1-го года, <i>группа Эффективного катализа</i>
2.	Алексей Игоревич <b>Рыжков</b> аспирант 1-го года	Синтез и исследование свойств нового класса амфифильных карбосилановых янус-дендримеров с использованием природных соединений	Кремнийорганических соединений	д.х.н., академик, зав. лаб. Азиз Мансурович <b>Музафаров</b>	Ольга Викторовна <b>Хромова</b> , аспирантка 1-го года, <i>лаб. Асимметрического катализа</i>
3.	Татьяна Олеговна <b>Ершова</b> аспирантка 1-го года	Конденсация фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Антон Александрович <b>Анисимов</b>	Михаил Алексеевич <b>Емельянов</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Асимметрического катализа</i>
4.	Екатерина Олеговна <b>Миняйло</b> аспирантка 1-го года	Карборанкарбосилановые дендримеры: синтез и свойства	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Антон Александрович <b>Анисимов</b>	Вячеслав Сергеевич <b>Юфряков</b> , аспирант 2-го года, <i>лаб. Гомолитических реакций элементоорганических соединений</i>

02 апреля 2020г. 10:00

**ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Михаил Алексеевич <b>Емельянов</b> аспирант 1-го года	Хиральные металлокомплексы как органокатализаторы и доноры водородных связей в катализе – II-ая ступень эволюции в металлокомплексном катализе	Асимметрического катализа	д.х.н., зав. лаб. Виктор Иванович <b>Малеев</b> , к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич <b>Ларионов</b>	Иван Евгеньевич <b>Ушаков</b> аспирант 1-го года <i>лаб. Рентгеноструктурных исследований</i>
2.	Ольга Викторовна <b>Хромова</b> аспирантка 1-го года	Эволюция органокатализаторов – парадоксальный органокатализ	Асимметрического катализа	д.х.н., зав. лаб. Виктор Иванович <b>Малеев</b> , к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич <b>Ларионов</b>	Фёдор Дмитриевич <b>Крылов</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
3.	Вячеслав Сергеевич <b>Юфряков</b> аспирант 2-го года	Выделение стереомеров ряда физиологически активных соединений	Гомолитических реакций элементоорганических соединений	д.х.н., зав. лаб Константин Александрович <b>Кочетков</b>	Егор Владимирович <b>Сидорский</b> , аспирант 3-го года, <i>лаб. Криохимии биополимеров</i>

02 апреля 2020 г. 15:00

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Александр Дмитриевич <b>Володин</b> аспирант 3-го года	Кристаллизация <i>in situ</i> низкоплавких соединений: межмолекулярные взаимодействия	Рентгеноструктурных исследований	д.х.н., проф. РАН, в.н.с. Александр Александрович <b>Корлюков</b>	Ирина Константиновна <b>Гончарова</b> , аспирантка 2-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
2.	Глеб Леонидович <b>Денисов</b> аспирант 3-го года	Автоматизированная платформа для скрининга комплексов с возможностью спинового перехода	Центр исследования строения молекул	д.х.н., зав. лаб., Юлия Владимировна <b>Нелюбина</b>	Евгения Сергеевна <b>Подъячева</b> , аспирантка 3-го года, <i>группа Эффективного катализа</i>
3.	Антон Игоревич <b>Черевко</b> выпускник МФТИ	Композитные материалы на основе металл-органических координационных полимеров, полученные путем 3D-печати	Центр исследования строения молекул	д.х.н., в.н.с., зам. директора ИНЭОС РАН Валентин Владимирович <b>Новиков</b> ; аспирант ИНЭОС РАН Глеб Леонидович <b>Денисов</b>	Алина Алексеевна <b>Комарова</b> аспирантка 1-го года, <i>лаб. Функциональных элементоорганических соединений</i>
4.	Иван Евгеньевич <b>Ушаков</b> аспирант 1-го года	Исследование строения и нековалентных межатомных взаимодействий в слоистых соединениях дисульфида молибдена с алкилендиаминнами	Рентгеноструктурных исследований	к.х.н., с.н.с. Александр Семенович <b>Голубь</b>	Элеонора Егоровна <b>Ким</b> , аспирантка 1-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>

**II. Т Е З И С Ы**  
**Д О К Л А Д О В**  
**И**  
**С О Д О К Л А Д О В**

***Секция  
«Химия элементоорганических  
соединений»***

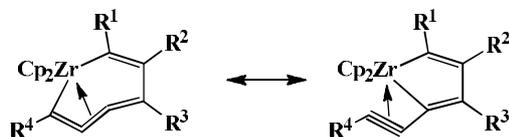
# СЕМИЧЛЕННЫЕ ЦИРКОНАЦИКЛОКУМУЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИРКОНОЦЕНА. ПРОТОЛИЗ И РЕАКЦИИ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*АНДРЕЕВ Максим Владимирович*

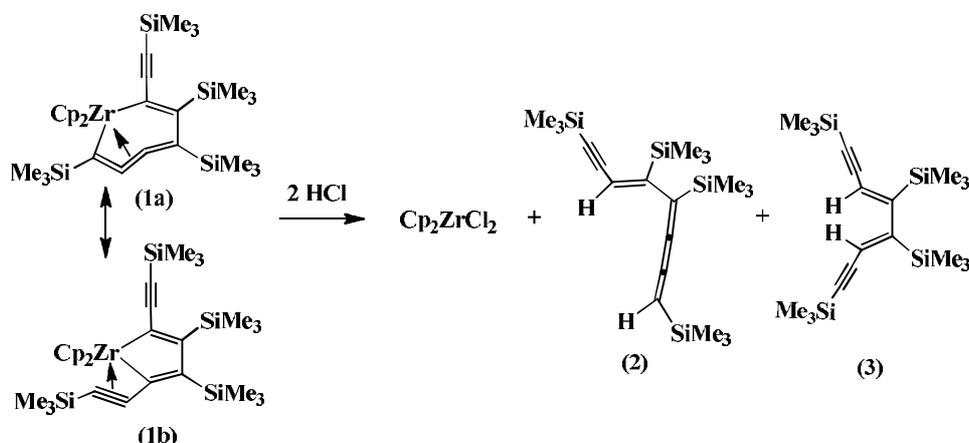
аспирант 4-го года

лаборатория **Металлокомплексной активации малых молекул**

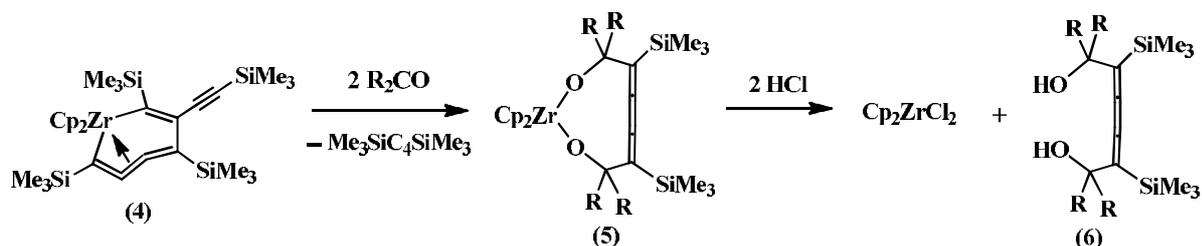
Семичленные цирконацикло[3]кумуленовые комплексы цирконоцена представляют собой новый класс соединений, перспективный для синтеза и катализа. Несмотря на сильное отклонение кумуленовой группировки в цикле от линейности, эти необычные соединения исключительно стабильны при комнатной температуре даже на воздухе, что объясняется значительным вкладом в их электронное строение цирконациклопентадиеновой резонансной формы, содержащей в  $\alpha$ -положении координированную с металлом  $C\equiv C$ -связь. А это в свою очередь предполагает и двойственную реакционную способность подобных цирконациклов..



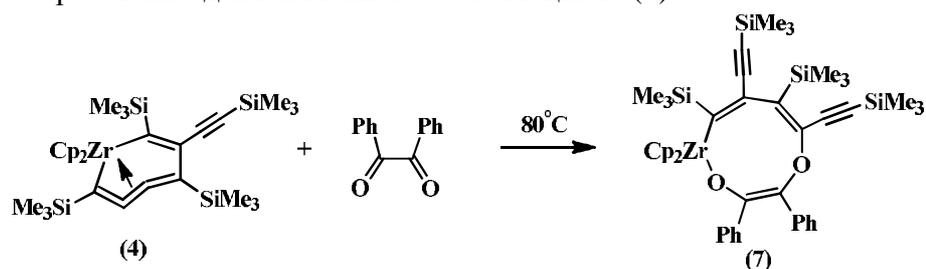
В соответствии с такой особенностью электронного строения протолиз семичленного цирконациклокумулена **1** раствором HCl в диоксане приводит к образованию  $Cp_2ZrCl_2$  и двух непредельных органических соединений (**2**) и (**3**) в соотношении ~1:3.



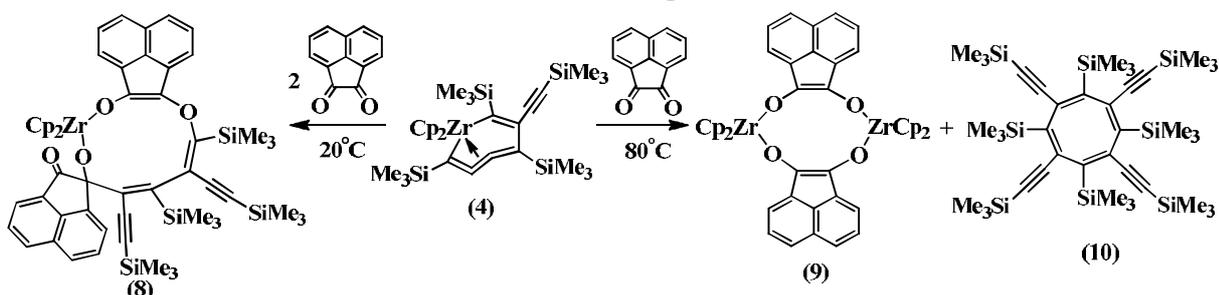
Изучение реакций семичленных цирконациклокумуленов с различными моно- и дикарбонильными соединениями показало, что результат их взаимодействия сильно зависит как от природы карбонильного соединения, так и от условий реакций. Так, оказалось, что при взаимодействии цирконациклокумулена (**4**) с бензофеноном или 9-флуореноном при  $100^\circ C$  образуются девятичленные цирконациклокумулены (**5**), протолиз которых дает соответствующие [3]кумуленовые диолы (**6**).



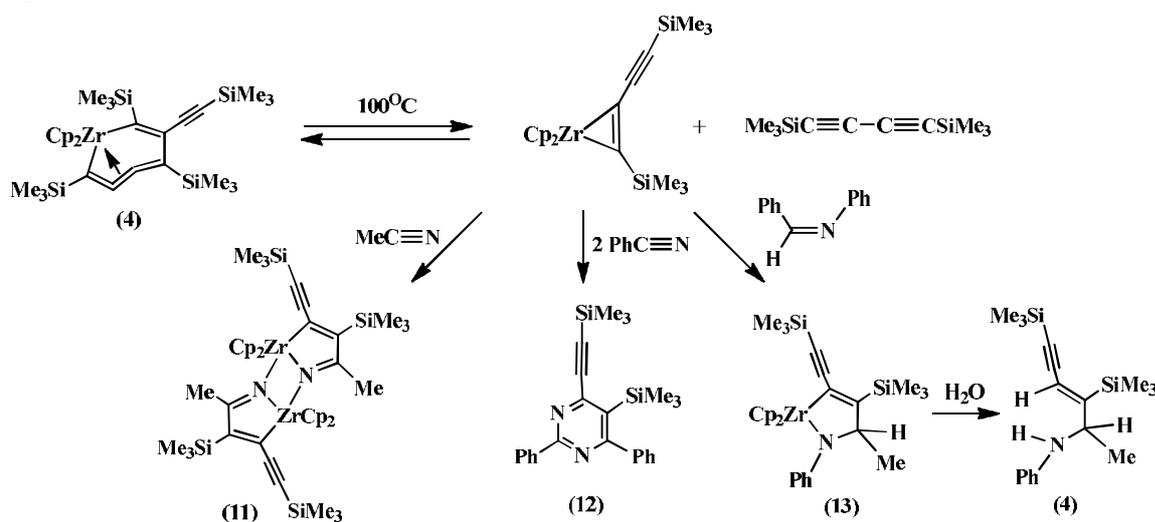
Иная картина наблюдалась в реакции **4** с бензилом при 80°C. В этом случае происходило образование девятичленного металацикла (**7**).



Результат реакции циклокумулена **4** с аценафтенхиноном зависит от температуры. Так, мы нашли, что при проведении этой реакции при комнатной температуре получается одиннадцатичленный триоксацирконацикл (**8**), тогда как при 80°C образуется металацикл (**9**) и октазамещенный циклооктатетраен (**10**).



При взаимодействии семичленного цирконациклокумуленового комплекса **4** с эквимольным количеством ацетонитрила при 100°C получается димерный цирконаазадициклопентадиеновый комплекс (**11**). В отличие от ацетонитрила, взаимодействие бензонитрила с **4** приводит к образованию тетразамещенного пиримидина (**12**), причем в присутствии избытка  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  и нитрила эта реакция становится каталитической. В реакции **4** с *N*-бензилиденанилином образуется цирконаазадициклопентадиеновый металацикл (**13**), при гидролизе которого получается *N*-1-фенил-2,5-бис(триметилсилил)пент-2-ен-4-инанилин (**14**).



Цирконациклокумуленовые комплексы оказались также способными катализировать полимеризацию  $\epsilon$ -капролактона с раскрытием цикла

Автор

М.В. Андреев

Руководитель

В.В. Бурлаков  
03.03.2020

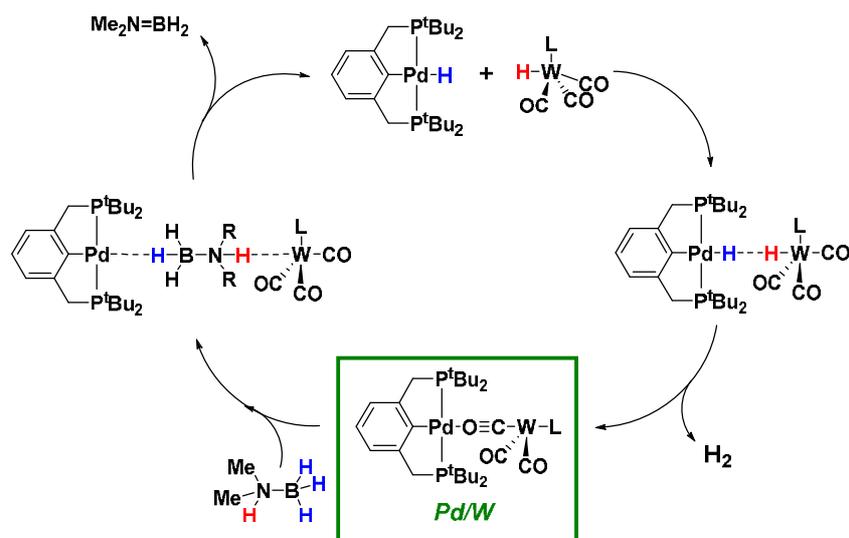
## ДЕГИДРИРОВАНИЕ АМИН-БОРАНОВ В ПРИСУТСТВИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ ПАР

*ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна*

студентка 6 курса химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова

лаборатория Гидридов металлов

Амин-бораны ( $R^1_xNH_{(3-n)}BH_{(3-y)}R^2_y$ , где  $R^1, R^2 = \text{Alkyl, Ph}$ ) в настоящее время рассматриваются в качестве перспективных материалов для хранения водорода, так как они устойчивы в стандартных условиях и выделяют водород высокой чистоты при нагревании (ниже  $100^\circ\text{C}$ ). Использование комплексов переходных металлов в качестве катализаторов даёт возможность проводить реакцию дегидрирования при более низких температурах и контролировать как скорость высвобождения водорода, так и его количество.



Задачей моей научной работы было изучение взаимодействия бифункциональных биметаллических ионных пар  $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots M(^tBuPCP)]$   $L = \eta^5-C_5H_5$ ,  $\kappa^3-N$ -гидридо-трис(пиразолил)борат (**Pd/W**, Схема 1) с диметиламин-бораном ( $Me_2NHBH_3$ ) в стехиометрических и каталитических условиях. Исследование кинетики выделения водорода позволило определить скорость-лимитирующую стадию процесса и порядок реакции, оценить значения TOF и TON. На основании полученных спектральных данных (ИК, ЯМР  $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{31}P$ ) и квантово-химических расчётов был предложен механизм реакции дегидрирования диметиламин-борана (Схема 1).

Автор:

Гуляева Е.С.

Руководитель:

Осипова Е.С. 03.03.2020

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ CpM(CO)<sub>3</sub>H (M = W, Mo) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ И ОСНОВНЫМИ ГИДРИДАМИ (PCP)M'H (M' = Ni, Pd)

**ЦЫГАНКОВ** Алексей Анатольевич

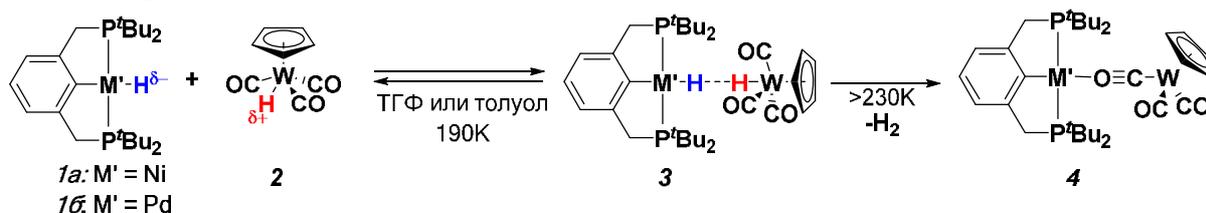
аспирант 2-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Гуляевой Екатерины Сергеевны

Гидридные комплексы переходных металлов находят широкое применение в реакциях каталитического гидрирования и дегидрирования. Изучение процесса переноса ионов водорода, ключевой стадии таких реакций, даёт возможность не только установить механизм, но и понять, как можно модифицировать условия и катализатор для достижения максимальной эффективности реакции. Известно, что гидриды переходных металлов могут быть источником протонов и гидрид ионов. Однако, образование водородной связи между нейтральными гидридами металлов CpM(CO)<sub>3</sub>H (M = Mo, W) и органическими основаниями (фосфиноксидами, аминами и пиридином) было обнаружено сравнительно недавно. [1,2]. В результате ИК-спектральных исследований и квантово-химических расчётов было показано, что водородные связи типа MH...V (V = органическое основание) схожи по своим структурным, электронным и энергетическим особенностям с водородными связями типа SH...V, однако в случае MH...V перенос водорода и образование ионной формы происходит даже в неполярной среде. Легкость протекания переноса протона в комплексе MH...V делает такие комплексы наиболее вероятными интермедиатами в каталитических процессах, включающих себя перенос H<sup>+</sup>.

Комплекс CpW(CO)<sub>3</sub>H (**2**) также может взаимодействовать с основными гидридами переходных металлов (**1a**, **1б**), образуя диводородно-связанный комплекс **3**. Последующее высвобождением молекулярного водорода из комплекса **3** приводит к образованию биметаллической ионной пары (**4**), в которой атомы металлов соединены через «изокарбонильный» C-O мостик [3-5]. Такая необычная реакционная способность гидридных комплексов может служить основой для создания новых биметаллических катализаторов.



Список литературы:

1. Belkova N.V. Intermolecular Hydrogen Bonding between Neutral Transition Metal Hydrides ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )M(CO)<sub>3</sub>H (M = Mo, W) and Bases / N.V. Belkova [et.al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Vol. 128. – №11. P. 3486-3487.
2. Levina V.A. Neutral Transition Metal Hydrides as Acids in Hydrogen Bonding and Proton Transfer: Media Polarity and Specific Solvation Effects / A.V. Levina [et.al.]// Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132. – №32. P. 11234-11246.
3. Levina V.A. Acid–Base Interaction between Transition - Metal Hydrides: Dihydrogen Bonding and Dihydrogen Evolution / A.V. Levina [et. al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50. – №6. P. 1367-1370.
4. Osipova E.S. Dihydrogen Bonding and Proton Transfer from MH and OH Acids to Group 10 Metal Hydrides [(<sup>t</sup>BuPCP)MH] [<sup>t</sup>BuPCP =  $\kappa^3$ -2,6-(tBu<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; M = Ni, Pd] / E.S Osipova [et. al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 2016. – №9. P. 1415-1424.
5. Mazzacano T. J. Fundamental organometallic chemistry under bimetallic influence: driving  $\beta$ -hydride elimination and diverting migratory insertion at Cu and Ni / T.J. Mazzacano [et. al.] // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46. – №. 17. P. 5518-5521.

Автор

Основной докладчик

А.А. Цыганков

Е.С. Гуляева

16.03.2020

## Синтез и исследования свойств соединений бетулина с ферроценом

**КАВЕРИН** Михаил Владимирович  
аспирант 1-го года  
лаборатория Механизмов реакций

Растительные пентациклические тритерпеноиды – одни из самых распространенных биологически активных природных соединений – весьма перспективны для модификации с целью усиления и придания новых свойств. Бетулин (**1**) и его производные, благодаря доступности исходного сырья (кора березы) и разнообразной биологической активности, привлекают наибольшее внимание.<sup>[1]</sup>

Исследована цитотоксичность бетулиновых производных по отношению к различным раковым клеткам,<sup>[2,3]</sup> а также действие на апоптоз,<sup>[2,4]</sup> при этом показано, что для усиления противоопухолевой активности, а также увеличения растворимости в воде, проводить модификацию нужно именно по первичной гидроксильной группе.

Цель данной работы – синтез новых ферроцен-модифицированных тритерпеноидов на основе бетулина и изучение их биологической активности.

Бетулин (**1**) был получен из природного сырья (береста) методом экстракции, затем под действием реактива Джонса ( $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ацетон/вода}$ ) синтезирована бетулоновая кислота (**2**). Далее при действии оксалилхлорида выделен соответствующий хлорангидрид (**3**) и затем при реакции с предварительно полученным (пиперазинойл)ферроценом (**4**) выделен ферроцен-содержащий амид бетулоновой кислоты (**5**). Все соединения охарактеризованы методами  $^1\text{H}$  ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также кругового дихроизма.

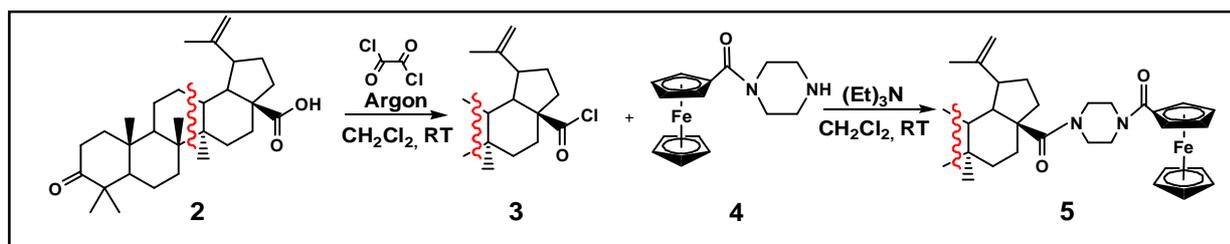
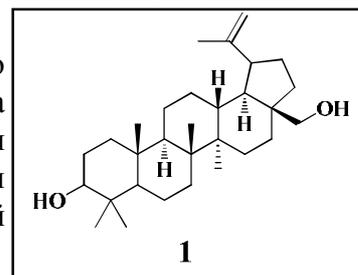


Схема 1. Синтез амида бетулоновой кислоты (**5**).

1. Г.А. Толстикова. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность. *Хим. интерес. устойч. развит.* **2005**, 13, 1-30.
2. S. Fulda, C Scaffidi, S.A. Susini, P.H. Krammer, G. Kroemer, M.E. Peter, K.-M. Debatin. Activation of mitochondria and release of mitochondrial apoptogenic factors by betulinic acid. *J. Biol. Chem.* **1998**, 273(51), 33942-33948.
3. D.S.H.L. Kim, J.M. Pezzuto, E. Pisha. Synthesis of betulinic acid derivatives with activity against human melanoma. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, 8(13), 1707-1712.
4. R. Majeed, P.L. Sangwan, P.K. Chinthakindi, I. Khan, N.A. Dangroo, N. Thota, A. Hamid, P.R. Sharma, A.K. Saxena, S. Koul. Synthesis of 3-O-propargylated betulinic acid and its 1,2,3-triazoles as potential apoptotic agents. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, 63, 782-792.

Автор

М.В. Каверин

Руководитель

проф., д.х.н. Л.В. Снегур

02.03.2020

## ФЕРРОЦЕНЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ ПРЕПАРАТЫ

**РЫЖКОВ** Алексей Игоревич

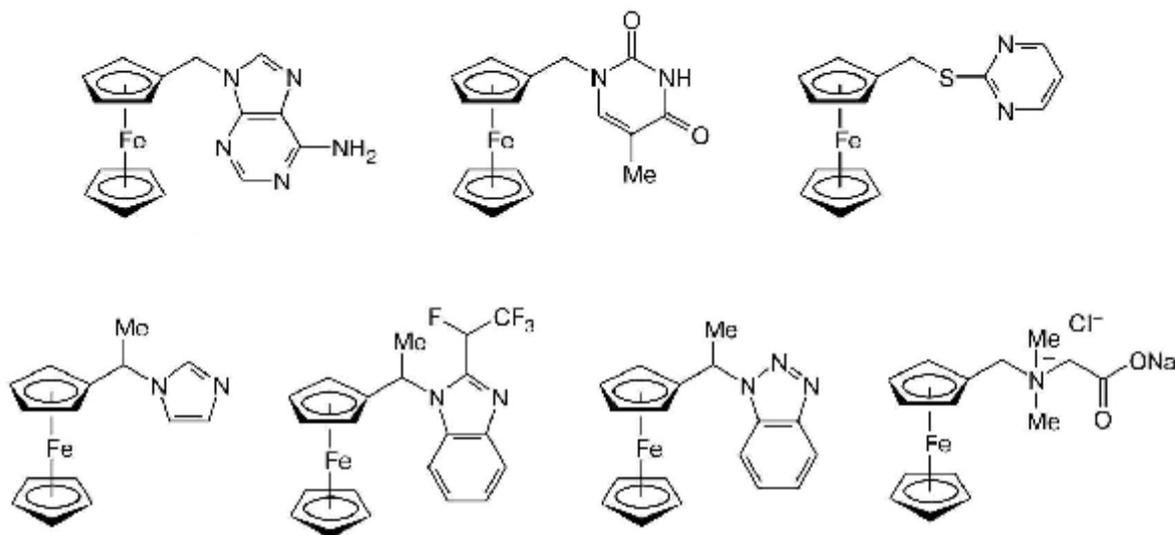
аспирант 1-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Каверина Михаила Владимировича

Поиск новых высокоэффективных малотоксичных препаратов, обладающих широким диапазоном терапевтического действия, является одной из центральных и актуальных задач химиотерапии онкологических заболеваний.

Противоопухолевую активность металлоценов, особенно ферроценов и рутеноценов, успешно исследуют в течение последних 25 лет [1,2]. Это обусловлено уникальными свойствами соединений ферроцена: устойчивостью в биологических средах, липофильностью, способствующей легкому проникновению через клеточные мембраны, низкой токсичностью и коммерческой доступностью. Одними из соединений, обладающих высокой противоопухолевой активностью и умеренной токсичностью являются ферроценилалкильные производные нуклеиновых оснований [3].



Таким образом, производные ферроцена являются перспективными соединениями для создания нового класса высокоэффективных и малотоксичных противоопухолевых препаратов.

### Список литературы:

1. Т. С. Зацепин, С. Ю. Андреев, Т. Гианик, Т. С. Орецкая, Успехи химии, 2003, 72, 602
2. H.-B. Kraatz, J. Inorg. Organomet. Polym. Materials, 2005, 15, 83.
3. A. A. Simenel, S. V. Samarina, L. V. Snegur, Z. A. Starikova, L. A. Ostrovskaya, N. V. Bluchterova, M. M. Fomina, Appl. Organomet. Chem., 2008, 22, 276.

**Автор:**

Рыжков А. И.

**Основной докладчик:**

Каверин М.В.

17.03.2020

## РЕАКЦИИ ОКСИМА АЦЕТОФЕНОНА С АЛКЕНАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСАМИ РОДИЯ

*КОМАРОВА Алина Алексеевна*

аспирант 1-ого года

лаборатория **Функциональных элементоорганических соединений**

Прямая функционализация связи С–Н в аренах под действием комплексов переходных металлов представляет собой важный синтетический метод, позволяющий быстро и эффективно получать различные гетероциклы. Одним из примеров таких реакций является сочетание ароматических оксимов и алкинов с образованием изохинолинов. Целью нашей работы было изучение аналогичной реакции оксима ацетофенона с алкенами в присутствии доступного родиевого катализатора  $[Cp^*RhCl_2]_2$ . (схема 1) Было обнаружено, что такое сочетание протекает гладко в случае стирола, терминальных алифатических алкенов и напряженных циклических алкенов, давая соответствующие дигидроизохинолины с высокими выходами. В тоже время пространственно затрудненные алкены в реакцию не вступали, а алкены с функциональными группами давали сложные смеси продуктов. В дальнейшем планируется исследование реакций непрелельных кетоксимов с алкенами под действием различных, в том числе хиральных, комплексов родия.

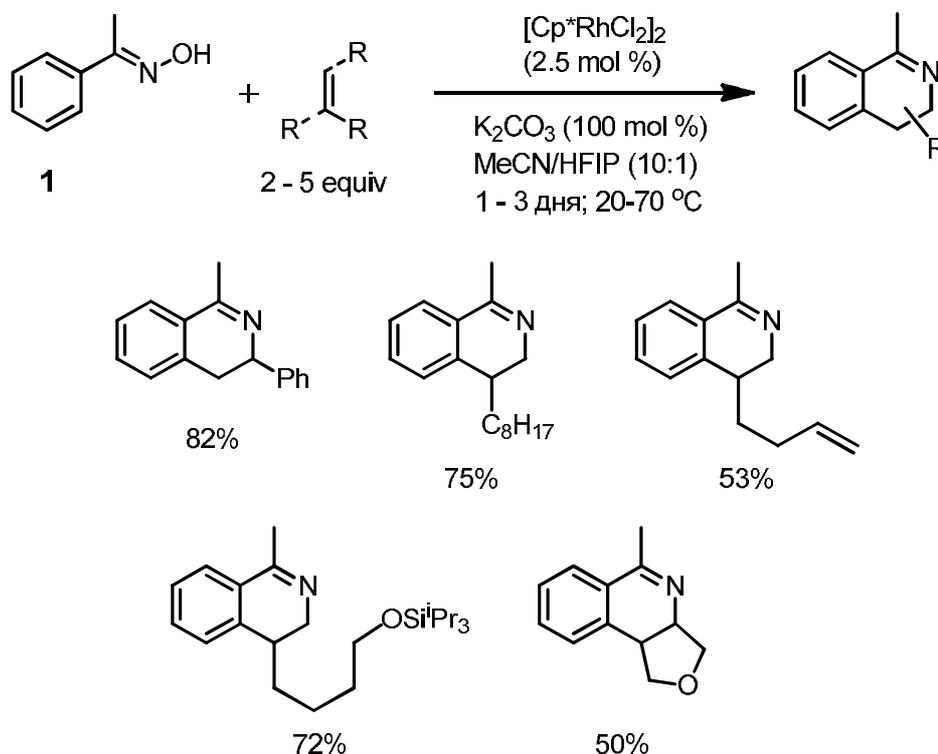


Схема 1

Автор:

Руководитель:

Комарова А.А.

д.х.н. Перекалин Д.С

02.03.2020

## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ С-Н СВЯЗИ В ПОЛУЧЕНИИ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОХИНОЛИНОВ

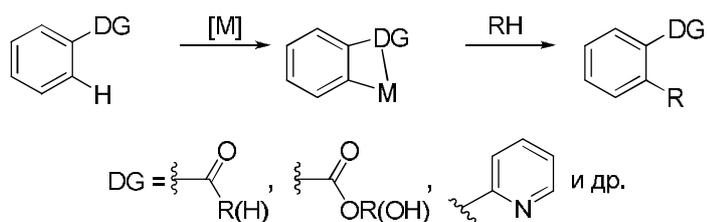
**ФИЛИПОВА Анна Николаевна**

аспирантка 2-го года

02.00.03 «Органическая химия»

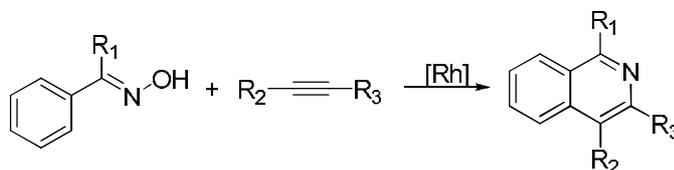
Содоклад к работе Комаровой Алины Алексеевны

Реакции С-Н функционализации являются одним из фундаментальных превращений в современной органической химии, позволяющих синтезировать широкий спектр органических молекул. В их число входят важные в медицинской химии производные гетероциклов, которые сложно получить другими методами. Главным препятствием для эффективного протекания таких трансформаций является селективность процесса. Эта проблема может быть решена введением в исходную молекулу различных направляющих групп (DGs), представляющих собой фрагмент, содержащий неподелённую электронную пару, которая координирует переходный металл, входящий в состав катализатора, близко к определенной С-Н связи молекулы, приводя к ее селективному расщеплению и последующей функционализации (Схема 1) [1, 2].



**Схема 1**

Ярким примером является синтез производных изохинолинов посредством активации С-Н связи аренов с последующей реакцией образующегося металлоцикла с алкинами [3,4]. Реакция проходит в мягких условиях при низких температурах. Субстратом, содержащим направляющую группу, в данном случае, являются оксимы (Схема 2).



**Схема 2**

Список литературы:

1. Guoyong S., Wangw F., Li X. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 3651–3678.
2. Sambiasco C., Schönbauer D., Blicck R., Dao-Huy T., Pototschnig G., Schaaf P., Wiesinger T., Zia M., Wencel-Delord J., Besset T., Maes B., Schnürch M. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 6603-6743.
3. Zhang X., Chen D., Zhao M., Zhao J., Jia A., Lib X. *Adv. Synth. Catal.*, **2011**, 353, 719 – 723.
4. Hyster T. K., Rovis T. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11846–1184.

Автор:

Основной докладчик:

А. Н. Филиппова

А. А. Комарова

17 марта 2020 г.

## СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА *n*-ТОЛИЛТЕТРАСИЛОКСАНОВ - ПЕРСПЕКТИВНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ ДЛЯ MOF-ОВ

КУТУМОВ Сергей Петрович

аспирант 1-го года

лаборатория **Функциональных элементоорганических соединений**

Функциональные кремнийорганические производные являются перспективными лигандами для металлоорганических координационных полимеров – MOF-ов (Metal Organic Framework) – ультрапористых кристаллических полимерных материалов, образующихся за счёт связывания ионов металлов или их кластеров с лигандами органической природы, обладающих высокой удельной поверхностью, которая обуславливает широкий спектр их применимости в различных сферах науки и технологии. Однако у таких материалов имеются и недостатки – низкая химическая (гидролитическая) стабильность и термостойкость.

Во многом именно природа лиганда, его геометрия, а также число и тип его функциональных групп определяют характеристики MOF-а. В связи с чем была поставлена задача получить ряд термостойких амфифильных силоксан-содержащих лигандов для получения MOF-ов с усовершенствованными характеристиками.

Получение функциональных кремнийорганических соединений является нетривиальной задачей, в рамках решения которой нашей группой недавно был предложен простой метод функционализации *n*-толил-содержащих кремнийорганических соединений (**2-4**) до соответствующих *n*-карбоксифенил-производных (**5**). В связи с этим, в качестве исходных прекурсоров были выбраны *n*-толил-содержащие циклотетрасилоксаны. На первом этапе исследования было необходимо разработать эффективный и универсальный способ синтеза структур данного типа из соответствующих *n*-толил-алкоксисиланов (**1**).

Нами был отработан и оптимизирован селективный метод получения ряда циклотетрасилоксанов с *n*-толильными заместителями (**2-4**) с высокими выходами (до 94%) в граммовых количествах (**Схема 1**). Их строение было подтверждено комплексом физико-химических методов анализа - ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР, МС (HRMS-ESI) и PCA.

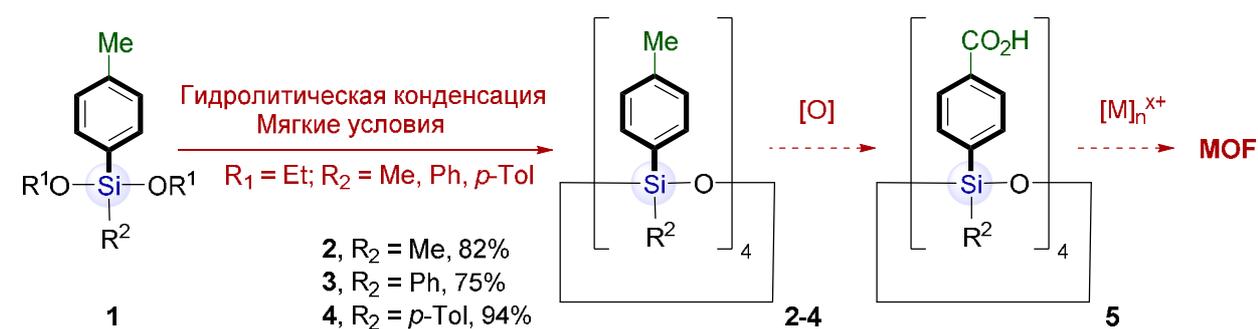


Схема 1.

Автор:  
Руководитель:

Кутумов С.П.  
с.н.с., к.х.н. Арзуманян А.В.  
04.03.2020

## МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ – ПЕРСПЕКТИВЫ И ВЫЗОВЫ

*АРТЕМЬЕВ Алексей Антонович*

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Кутумова Сергея Петровича

Металлоорганические координационные полимеры (metal-organic frameworks - MOF) представляют собой обширный класс функциональных материалов, обладающих кристалличностью, высокой пористостью, большой площадью удельной поверхности и низкой плотностью. Данные соединения состоят из ионов или кластеров чаще всего переходных металлов, объединенных жесткими или полугибкими органическими лигандами в структуры различной топологии и с определенными характеристиками [1, 2]. Большой интерес, проявленный к этим соединениям за последние годы, связан с широким диапазоном их потенциального применения: хранение и разделение газов; катализ; медицина; получение оптических материалов, проводников, сенсоров [1, 3].

Благодаря широкому разнообразию доступных лигандов - как нейтральных молекул (N-гетероциклы), так и ионов (карбоксилаты, сульфонаты, фосфонаты) - возможна точная настройка свойств данных материалов, главным образом удельной площади поверхности, что выгодно их отличает от цеолитов [1–2, 4].

Вместе с тем MOF как материалы обладают низкой термостойкостью и гидролитической стабильностью, что ограничивает их широкое применение и производство. Подходы к решению данных задач основаны на получении более прочной связи металл-лиганд и на защите металлоцентра от воздействия внешних факторов, а также на подборе подходящего метода получения. [1]

На данный момент предложено множество разнообразных способов получения MOF, например сольвотермический, электрохимический методы, метод спрей-сушки. Выбор метода получения MOF критичен, так как при их получении остро стоит проблема активации – удаления растворителя из объема полученного каркаса с достижением максимальной удельной поверхности. [1, 5, 6]

### Список литературы:

1. Metal-Organic Frameworks / Garcia H., Navalon S. – Wiley, 2018 – 514 с.
2. Halder G., Ghoshal. D., Structure and properties of dynamic metal–organic frameworks: a brief accounts of crystalline-to-crystalline and crystalline-to-amorphous transformations // CrystEngComm – 2018. – 20. - 1322-1345.
3. Li B. et al., Emerging Multifunctional Metal–Organic Framework Materials // Advanced Materials – 2016. – 28. – 8819–8860.
4. Furukawa H. et al., The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // Science – 2013. – 341. – 974–986.
5. Howarth, A. J. et al., Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks // Chemistry of Materials – 2016. - 29(1). - 26–39.
6. Rubio-Martinez M. et al., New synthetic routes towards MOF production at scale // Chem. Soc. Rev. – 2017. – 46. – 3453–3480.

**Автор:** \_\_\_\_\_ Артемьев А.А. 17.03.2020 г.

**Основной докладчик:** \_\_\_\_\_ Кутумов С.П. 17.03.2020 г.

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ ДАУНОРУБИЦИНА С АМИННЫМ ХАРАКТЕРОМ АГЛИКОНОвого ЗАМЕСТИТЕЛЯ

МОИСЕЕВА Александра Андреевна

аспирант 2-го года

лаборатория Фосфорорганических соединений

Химическая модификация даунорубицина по  $\text{NH}_2$ -группе является давно зарекомендовавшим себя путем синтеза его новых производных, что широко освещено в литературе [1]. Кроме этого, известно [2], а также подтверждено нами ранее [3–5], что даунозоаминный фрагмент с  $\text{NH}_2$ -группой являются наиболее чувствительными частями молекулы антрациклина в плане биологического отклика на химическую трансформацию, так как именно функциональные группы амина сахара связываются с азотистыми основаниями нуклеотидов ДНК при встраивании соединения в её спираль [1]. Например, при переходе от аминной группы к амидной, цитотоксичность получаемых производных падает [2, 3]. Поэтому в рамках работы по модификации даунорубицина главной задачей этого отчетного периода стало получение его производных с сохранением аминной функции.

Это можно осуществить, например, с помощью простого метода алкилирования даунорубицина некоторыми бромпроизводными (рис. 1 путь I). Этот подход позволяет получить вторичные или третичные амины антрациклиновой структуры, которые могут являться билдинг блоками в дальнейших превращениях.

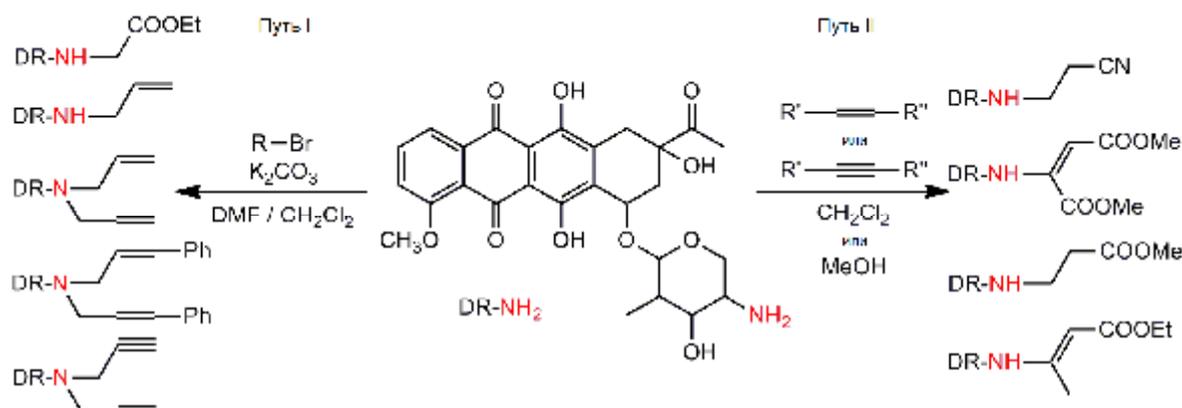


Рисунок 1

Также представлялось интересным применить классический метод присоединения аминов к веществам, содержащим ненасыщенные углерод-углеродные связи, для получения замещенных вторичных аминов даунорубицина (рис. 1 путь II). Стоит отметить, что данный подход ранее не применялся для соединений антрациклиновой структуры.

Все полученные производные даунорубицина в настоящее время проходят первичный скрининг на противораковую активность в ИФАВ РАН г. Черноголовка.

### Список литературы

1. Moiseeva A.A. *INEOS OPEN*. **2019**, 2 (1), 9-18.
2. Zunino F. *et al. Biochem Pharmacol*. **2001**, 61, 933-938.
3. Moiseeva A.A. *et al. Bioorg Med Chem Lett*. **2019**, 29 (19), 1-3.
4. Moiseeva A.A. *et al. J Sulf Chem*. **2020**, 41 (1), 29-43.
5. Пат. 2704326 РФ, МПК C01P 15/22. Артюшин О.И., Моисеева А.А. и др. Заявл. 09.07.2019; опубл. 28.11.2019.

Автор:

А.А. Моисеева

Руководители:

к. х. н., ст. н. с. О.И. Артюшин  
д. х. н., проф. В.К. Брель  
03.03.2020

# ХЭОС

## СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К МОДИФИКАЦИИ АНТРАЦИКЛИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ – ПУТЬ К СИНТЕЗУ НОВЫХ КАНЦЕРОЛИТИКОВ

*НИКОВСКИЙ Игорь Алексеевич*

аспирант 2-го года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Моисеевой Александры Андреевны

Антрациклиновые антибиотики – известный класс соединений, применяемый в терапии онкологических заболеваний. К данным соединениям относят даунорубицин **1**, доксорубицин **2**, идарубицин **3**, эпирубицин **4**, акларубицин **5**, пирарубицин **6** (рис. 1)<sup>1</sup>.

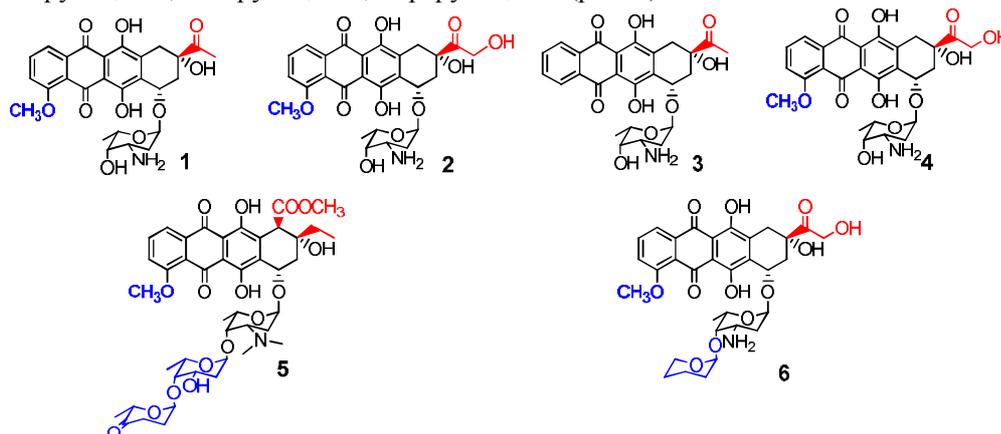


Рисунок 1. Наиболее распространенные тетрациклины.

Несмотря на то, что эти соединения давно применяются в клинической практике, их использование чаще всего приводит к осложнениям со стороны сердечно-сосудистой системы и кроветворных органов. Таким образом, синтез новых производных антрациклинов для получения менее кардиотоксичных препаратов является чрезвычайно важной задачей.

С момента открытия антрациклиновых антибиотиков (60-ые годы XX века) и до настоящего времени было получено большое количество их разнообразных производных. Первыми попытками функционализации антрациклинов являлись алкилирование аминогруппы сахарного блока и модификации в хиноновой структуре молекулы, которые приводят к уменьшению токсичности получаемых при этом производных и нежелательному снижению их эффективности против опухолевых клеток<sup>1,2</sup>.

Последующее развитие этой области, помимо введения различных функциональных групп (в том числе содержащих F, P, S, Se, Si и даже нуклид <sup>125</sup>I) посредством модификации аминогруппы, привело к применению стратегий таргетного дизайна для получения новых препаратов на основе рубицинов<sup>1,3</sup>. Одной из подобных стратегий является введение липофильных остатков в хиноновую часть молекулы антибиотика. Такой подход позволяет этим препаратам включаться в липопротеины низкой плотности, создавая комплексы в крови и таким образом доставляться в опухоли. Другими возможными вариантами развития данного подхода являются создание аминокислотных, пептидных, ди- и полисахаридных, а также содержащих рН-зависимые линкеры производных.

Одним из самых современных путей модификации подобных соединений является создание препаратов двойного действия<sup>1</sup>. Получение таких канцеролитиков на основе рубицинов осуществляется посредством сдваивания самих антрациклинов, либо синтезом гетеродимерных (химерных) соединений, содержащих помимо антрациклинового фрагмента и других классы лекарственных средств (антибиотики, канцеролитики, противовирусные соединения). Реализуя данный подход, удается улучшить эффективность препарата посредством воздействия сразу на две мишени.

1. Moiseeva A.A. INEOS OPEN. 2019, 2 (1), 9-18.

2. Piorecka K. et al. Synthetic routes to nanoconjugates of anthracyclines //Bioorganic Chemistry. – 2020. – С. 103617.

3. Mordente A. et al. Topoisomerases and anthracyclines: recent advances and perspectives in anticancer therapy and prevention of cardiotoxicity //Current medicinal chemistry. – 2017. – V. 24. – №. 15. – P. 1607-1626.

Автор

Основной докладчик

И.А. Никовский

А.А. Моисеева

15.03.2020

# МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН СПИН-ПЕРЕХОДЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) НА ОСНОВЕ БИС(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОВ

*НИКОВСКИЙ Игорь Алексеевич*

аспирант 2-го года

лаборатория **Центр исследования строения молекул**

Спиновым переходом называют переход вещества из одного спинового состояния в другое, сопровождающийся изменением магнитного момента. Такие переходы наблюдаются у некоторых ионов переходных металлов с электронной конфигурацией  $3d^4-3d^7$  в октаэдрическом координационном окружении. Целью данного исследования являлся синтез бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов с N-фенильными группами, содержащими в орто-положениях заместители различного объёма и различной химической природы (Схема 1), для обеспечения спинового перехода в соответствующих комплексах железа(II).

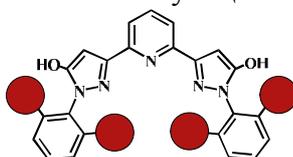


Схема 1.

Для этого нами была синтезирована серия лигандов, содержащих различные по объёму заместители ( $H < F < Cl < Br < Me < Et < i-Pr$ ), и комплексов железа(II) на их основе (схема 2). Спиновое состояние полученных комплексов в виде монокристаллов, мелкокристаллических порошков, плёнок и растворов определяли методами рентгеноструктурного анализа, многотемпературной магнетохимии, оптической спектроскопии и спектроскопии ЯМР соответственно. Это позволило обнаружить температурно-индуцированный спиновый переход у комплексов железа(II) с атомами хлора, метильными и этильными группами в орто-положениях N-фенильных заместителей.

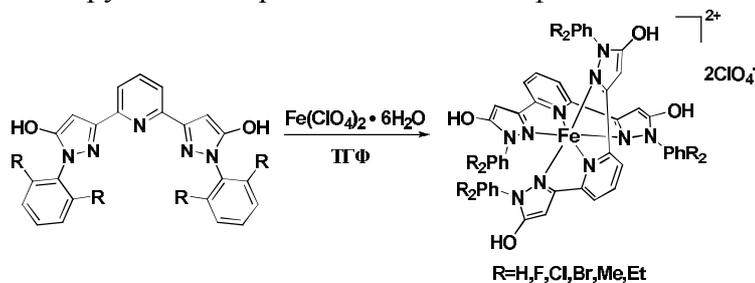


Схема 2.

Поскольку N,N'-дизамещенные бис(пиразол-3-ил)пиридины не содержат NH-групп, непредсказуемым образом влияющих на спиновое состояние иона металла в таких комплексах, предлагаемый дизайн лиганда, может быть применим к изомерным бис(пиразол-1-ил)пиридинам или другим популярным лигандам, открывает широкие возможности для молекулярного дизайна комплексов металлов с заданными параметрами спинового перехода.

### Список публикаций

1. Павлов А.А., Никовский И.А., и др. *Координационная химия*, 2019. том 45, № 6, с. 341-349.
2. Pavlov, A. A., Aleshin, D. Y., Nikovskiy, I. A., et al. New Spin-Crossover Complexes of Substituted 2, 6-Bis(pyrazol-3-yl) pyridines // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2019. V. 2019. №. 23. P. 2819-2829.
3. Nikovskiy I. et al. Towards molecular design of spin crossover complexes of 2, 6-bis(pyrazol-3-yl)pyridines // *Chemistry—A European Journal*. – 2020.

**Автор:**

**Руководитель:**

И.А. Никовский

с.н.с., к.х.н., А.В. Полежаев

03.03.2020

## СООТНОШЕНИЕ СТРУКТУРА : СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

УСТИМОВА Мария Алексеевна

аспирант 2-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Никовского Игоря Алексеевича

Взаимосвязь между химической структурой и спиновым состоянием в комплексе переходных металлов имеет важное значение для разработки спин-переходных материалов. Для большинства реальных или потенциальных применений требуется материал, полный спиновый переход которого происходит с петлей гистерезиса 30–50 К, которая охватывает комнатную температуру<sup>1,2</sup>. Создание подобных материалов невозможно без четкого понимания соотношения структура : спиновое состояние. Наиболее часто подобный спиновый переход наблюдается для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрическом координационном окружении<sup>3</sup> (рис.1а).

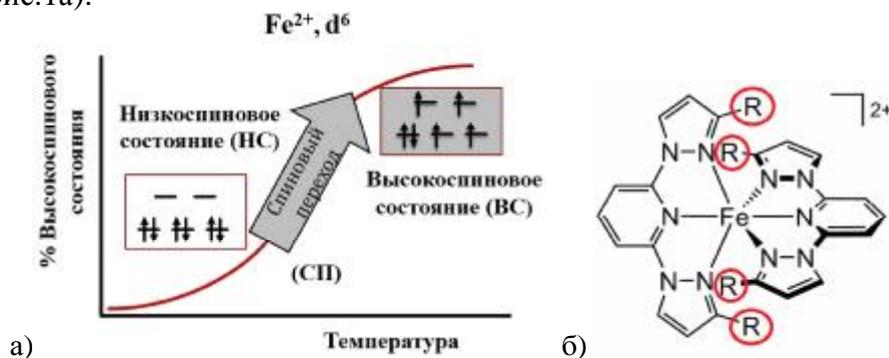


Рисунок 1. а) Электронная конфигурация иона железа (II) в высокоспиновом и низкоспиновом состоянии; б) Регулирование спинового состояния иона железа (II) посредством изменения размера заместителя R.

Для изучения влияния природы лиганда, удобно проводить исследования явления спинового перехода в растворе, тем самым нивелируя межмолекулярные взаимодействия. Изменение химической природы лиганда путем введения заместителей влияет на электронную структуру образуемого им комплекса, и, как следствие, на заселенность спиновых состояний. В зависимости от стерических факторов, положения и размера, заместители в лигандах могут способствовать удлинению или сокращению связей металл-лиганд и стабилизировать как высокоспиновое, так и низкоспиновое состояние комплекса<sup>4</sup> (рис.1б). Таким образом, посредством модификации структуры лиганда возможно регулирование температуры спинового перехода.

Исследование влияния структуры лиганда в твердой фазе является более сложной задачей, поскольку сильное влияние в данном случае оказывают межмолекулярные взаимодействия. Помимо водородных связей лиганда, усиливающих эффект кооперативности, большое влияние в данной ситуации так же оказывает природа противоиона, наличие сольватированного растворителя и структура кристалла в целом<sup>2</sup>.

### Список используемой литературы:

1. M. A. Halcrow, Spin-Crossover Materials: Properties and Applications // UK: John Wiley & Sons Ltd. – 2013.
2. M. A. Halcrow, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 4119–4142.
3. P. Gütllich, Y. Garcia and H. A. Goodwin, Chem. Soc. Rev., 2000, 29, 419–427.
4. M. A. Halcrow, Crystals, 2016, 6, 58-78.

Автор: \_\_\_\_\_

Устимова М.А. 16.03.2020

Основной докладчик: \_\_\_\_\_

Никовский И.А. 16.03.2020

## РЕАКЦИИ ПЯТИЧЛЕННОГО ГАФНАЦИКЛОКУМУЛЕНОВОГО КОМПЛЕКСА $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$ С $\text{HCl}$ , БЕНЗОФЕНОНОМ И 9-ФЛУОРЕНОНОМ

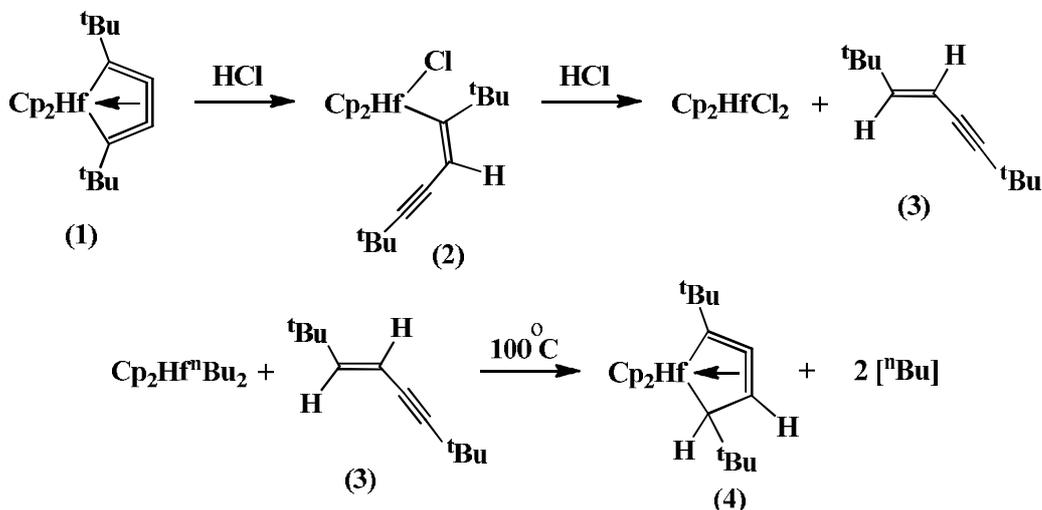
НУРЖАНОВА Елизавета Руслановна

студентка 5-го курса РХТУ им. Д.И. Менделеева

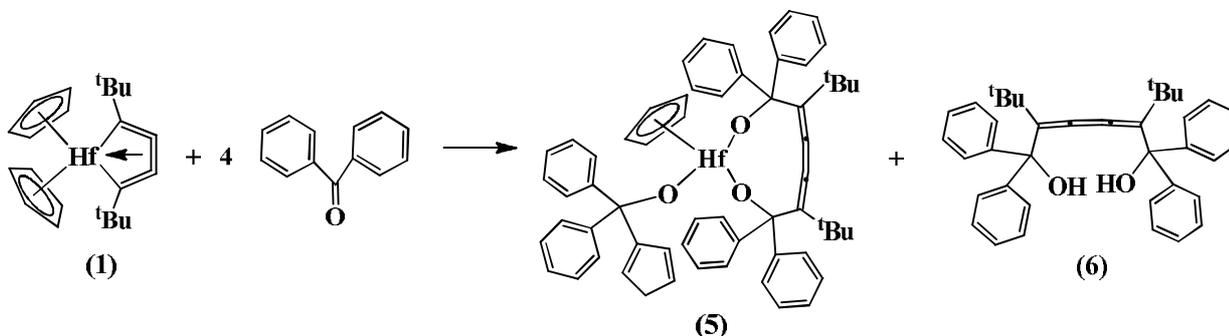
лаборатория Металлокомплексной активации малых молекул

Пятичленные металациклокумулены  $\text{Cp}_2\text{M}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$  (где  $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) представляют собой новый необычный класс соединений, перспективный для синтеза и катализа. Поэтому изучение их реакционной способности вызывает большой интерес.

Мы нашли, что при взаимодействии пятичленного гафнациклокумуленового комплекса  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$  (1) с эквимольным количеством  $\text{HCl}$  при  $20^\circ\text{C}$  получается  $\sigma$ -алкенильный комплекс монохлорида гафноцена (2), строение которого установлено методом РСА. Реакция 2 со вторым молем  $\text{HCl}$  приводит к практически количественному образованию  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$  и *транс*-1,4-ди(*трет*-бутил)бут-1-ен-3-ина (3), взаимодействием которого с  $\text{Cp}_2\text{Hf}^n\text{Bu}_2$  синтезирован пятичленный гафнациклоалленовый комплекс (4).



Реакцию комплекса 1 с бензофеноном проводили в бензольном растворе при  $80^\circ\text{C}$  и соотношении 1:бензофенон = 1:4. в течение 70 ч. В результате реакции получались диоксагафнациклокумуленовый комплекс (5) и *цис*-[3]кумуленовый диол (6), строение которых было определено рентгеноструктурным анализом.



Взаимодействие комплекса 1 с 9-флуореноном протекает более сложно и в сравнимых условиях приводит к образованию аналогичного *цис*-[3]кумуленового диола наряду с другими продуктами. Обсуждается механизм найденных реакций.

Автор

Е.Р. Нуржанова

Руководитель

В.В. Бурлаков  
02.03.2020

## ПЯТИЧЛЕННЫЕ МЕТАЛЛАЦИКЛОКУМУЛЕНА. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**ХОЛОДКОВ** Дмитрий Николаевич

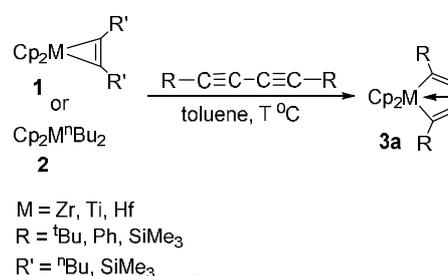
Соискатель

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

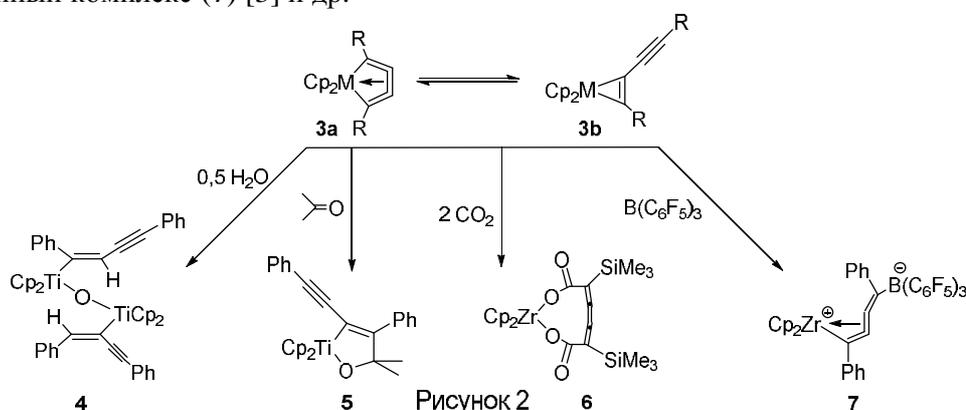
Содоклад к работе Нуржановой Елизаветы Руслановны

В последние десятилетия интенсивно развивается химия напряженных металлоциклических систем, содержащих кумулированные двойные связи в небольшом цикле. Большой интерес к подобным металлоциклам обусловлен их высокой термической стабильностью в сравнении с соответствующими органическими аналогами. К настоящему времени получено довольно большое количество пятичленных металлоциклокумуленовых комплексов элементов IVB группы с различными Cp-лигандами и заместителями в металлоцикле.

Одним из методов получения пятичленных металлоциклокумуленов является взаимодействие ацетиленовых комплексов металлоценов ( $M = \text{Zr, Ti}$ ) или *n*-дibuтил-металлоценов ( $M = \text{Zr, Hf}$ ) с замещенными сопряженными диацетиленами ( $R = t\text{-Bu, Ph, SiMe}_3$ ) (Рисунок 1).



Химические свойства пятичленных металлоциклокумуленов, как правило, определяются равновесием между циклокумуленовой структурой (**3a**) и металло-циклопропенем (**3b**) [1]. Такое равновесие между изомерами **3a** и **3b** объясняет последующие химические превращения металлоциклокумуленов, приводя к образованию таких продуктов, как: титаноксан (**4**), титанадигидрофурановый металлоцикл (**5**) [2], девятичленный диоксоциркона-[3]кумулен (**6**), цвиттерионный комплекс (**7**) [3] и др.



Строение полученных пятичленных металлоциклокумуленов доказано с помощью комплекса физико-химических методов анализа и, главным образом, с использованием РСА. Центральная связь  $\text{C}=\text{C}$  бутатриенильного фрагмента, образуемая *sp*-гибридизованными атомами углерода, заметно длиннее концевых связей  $\text{C}=\text{C}$ , что указывает на координацию центральной связи с атомом металла. Валентные углы между *sp*-гибридизованными атомами углерода сильно отклонены от  $180^\circ$ , что свидетельствует о высоком угловом напряжении металлоцикла. Тем не менее, пятичленные металлоциклокумулены вполне стабильны при комнатной температуре.

### Список литературы:

1. Eluvathingal D. Jemmis, Ashwini Kumar Phukan, Kalathingal T. Giju. *Organometallics* **2002**, 21, 2254-2261.
2. Burlakov V.V., Peulecke N., Baumann W., Spannenberg A., Kempe R., Rosenthal U. *J. Organomet. Chem.*, 1997, 536-537, 293-297.
3. 17. Burlakov V.V., Arndt P., Baumann W., Spannenberg A., Rosenthal U. *Organometallics* 2004, 23, 5188-5192.

Автор:

Основной докладчик:

Холодков Д. Н.

Е. Р. Нуржанова

17 марта 2020 г.

# СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ МИРТЕНАЛЯ И КАМФОРЫ

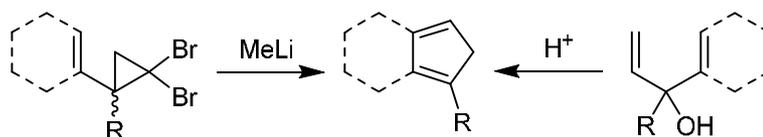
**ПОТОЦКИЙ** Роман Александрович

аспирант 3-ого года

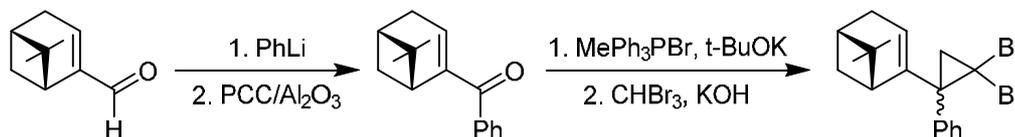
лаборатория  $\pi$ -Комплексов переходных металлов

В современном органическом синтезе всё больше внимания уделяется реакциям получения оптически активных соединений. Наиболее эффективными из которых являются различные каталитические реакции, в которых нужный изомер определяется конфигурацией катализатора. Поэтому важной задачей является синтез хиральных циклопентадиенильных лигандов на основе доступных природных оптически активных соединений, например, таких как камфора и миртеналя.

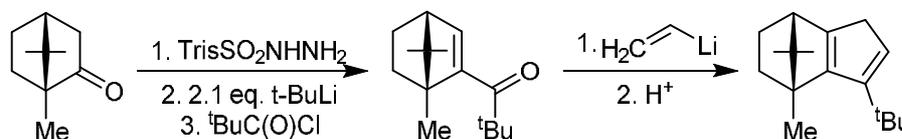
Для получения циклопентадиеновой системы нами были выбраны два синтетических подхода: циклизация дибромвинилциклопропанов по Скотеболу и дивиниловых спиртов по Назарову.



В случае миртеналя наиболее предпочтительным оказалось использовать циклизацию Скотебола. Такой подход позволяет вводить различные объёмные заместители в кольцо лиганда.



В случае камфоры оказалось возможным использовать оба подхода, но наиболее простым и коротким оказался синтез из дивиниловых спиртов.



В дальнейшем из представленных лигандов будут получены нейтральные комплексы родия и исследована их каталитическая активность.

### Список публикаций

- [1] R.A. Pototskiy, O.I. Afanasyev, Y.V. Nelyubina, D.A. Chusov, A.R. Kudinov, D.S. Perekalin. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 835, 6.  
 [2] R.A. Pototskiy, A.A. Lisov, Y.V. Nelyubina, D.S. Perekalin, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 862, 71.  
 [3] R.A. Pototskiy, Y.V. Nelyubina, D.S. Perekalin, *Organometallics*, **2019**, 38, 4607.

Автор (Подпись)

\_\_\_\_\_

Р.А. Потоцкий

Руководитель (Подпись)

\_\_\_\_\_

Д.С. Перекалин  
02.03.2020 г.

## ПРИМЕНЕНИЕ ХИРАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИНТЕЗЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**ВОРОЖЕЙКИНА** *Алеся Витальевна*

выпускник «МИРЭА – Российский технологический университет»

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Потоцкого Романа Александровича

С каждым годом в промышленности возрастает необходимость в использовании энантимерно чистых соединений или соединений со строго заданной оптической конфигурацией. Это связано с их практической значимостью в качестве компонентов современных высокоэффективных медицинских препаратов. Также широкое применение они находят в сельском хозяйстве и в полимерной промышленности.

Наиболее общим из известных энантиоселективных каталитических методов является применение хиральных комплексов переходных металлов. Известно, что ионы металлов способны катализировать многие органические реакции, а путём варьирования структуры лигандов, можно добиться требуемой стереоселективности.

К настоящему времени разработано множество способов создания С-Н, С-С и С-N-связей с участием катализаторов на основе хиральных лигандов. К одним из наиболее распространенных можно отнести Josiphos (рис. 1) [1], используемый в реакциях стереоселективного гидрирования алкенов (при получении биотина) или иминов.

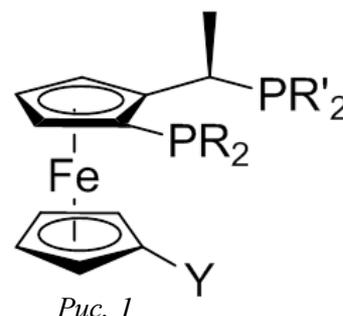


Рис. 1

В присутствии хиральных цирконоценовых производных (рис. 2) проводят полимеризацию пропилена, с получением изотактического продукта [2].

В реакциях энантиоселективного гидроамминирования используют катализаторы Нойори (рис 3) [3].

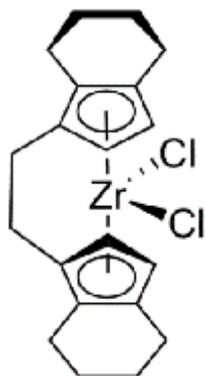


Рис. 2

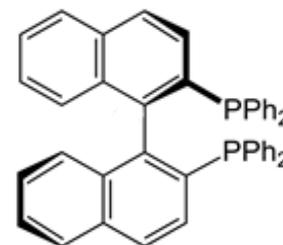


Рис. 3

### Список литературы

1. Blaser, H., Brieden, W., Pugin, B., Spindler, F., Studer, M., Togni, A. Solvias Josiphos Ligands: From Discovery to Technical Applications // *Topics in Catalysis*. 2002, Vol. 19(1), P. 3 – 16
2. Kaminsky W., Brintzinger H., Wild F. Polymerization of Propene and Butene with a Chiral Zirconocene and Methylalumoxane as Cocatalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1985, Vol. 97(6), P. 507 – 508
3. Chen H., Schlecht S., Semple T. C., Hartwig J.F. Thermal, Catalytic, Regiospecific Functionalization of Alkanes // *Science*. 2000, Vol. 287, P. 1995 – 1997

Автор: \_\_\_\_\_

Основной докладчик: \_\_\_\_\_

Ворожейкина А.В.

Потоцкий Р.А.

16.03.2020

# АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕБЕЛКОВЫХ ПЕРФТОРАЛКИЛ- И CF<sub>3</sub>-СОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ

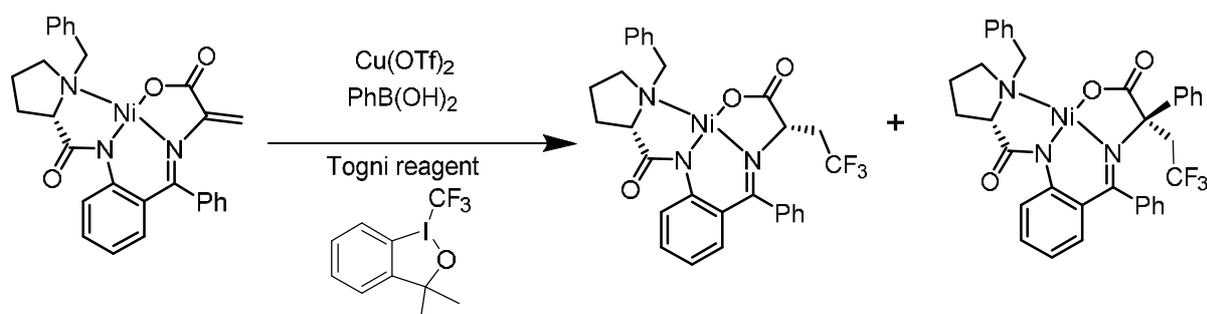
СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна

аспирант 3-го года

лаборатория Асимметрического катализа

В настоящее время перфторалкил-содержащие α-аминокислоты привлекают широкое внимание из-за своих свойств. Введение фторсодержащих групп в соединения повышает их гидрофобность и химическую стабильность. Высокая электроотрицательность фтора в перфторалкильных группах способствует образованию новых водородных связей и, как следствие, изменению биологических свойств. Кроме того, одной из проблем современного органического синтеза является получение энантиомерно чистых α-аминокислот с четвертичными углеродными стереоцентрами ввиду их преобладания в биоактивных соединениях.

Целью работы была разработка новых методов синтеза энантиомерно чистых перфторалкилсодержащих и CF<sub>3</sub>-содержащих α-аминокислот. Они были получены медью (II) катализируемой радикальной реакцией сочетания борных кислот, реагента Тони и хирального дегидроаланинового комплекса Ni(II) ((S)-BPB-Ni-Δ-Ala) (Схема 1). Также впервые были получены производные α-аминокислот, содержащих одновременно и четвертичный углеродный стереоцентр, и трифторметильную группу, и Ar-заместитель у α-углеродного атома аминокислотного фрагмента. Метод позволяет получить целевые неприродные α-АА с высокой (>99%) энантиоселективностью, после разложения полученных никелевых комплексов в кислой среде.



**Схема 1.** Метод асимметрического синтеза трифторметил содержащих α-аминокислот.

Список публикаций:

1. V. A. Larionov, N. V. Stoletova, V. I. Kovalev, A. F. Smol'yakov, T. F. Savel'yeva, V. I. Maleev // *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, № 8, 1094-1099.
2. V. A. Larionov, T. F. Savel'yeva, M. G. Medvedev, N. V. Stoletova, A. F. Smol'yakov, Z. T. Gugkaeva, T. Cruchter, V. I. Maleev // *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, № 22, 3699-3703.

Автор:

Руководители:

асп. Столетова Н.В.

д.х.н., зав. лаб. Малеев В.И.

к.х.н., с.н.с. Ларионов В.А.

03.03.2020

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-СОДЕРЖАЩИХ $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ

*БЕЛОВА Анастасия Станиславовна*

аспирантка 2-го года

02.00.03 «Органическая химия», 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Столетовой Надежды Владимировны

CF<sub>3</sub>-содержащие  $\alpha$ -аминокислоты (CF<sub>3</sub>  $\alpha$ -AAs) образуют особый класс небелковых аминокислот. Данные соединения представляют значительный интерес по нескольким причинам: а) низкая токсичность CF<sub>3</sub>-группы; б) включение CF<sub>3</sub>  $\alpha$ -AAs в пептидную цепь приводит к улучшению метаболической стабильности, повышая биодоступность; в) липофильный характер CF<sub>3</sub>-группы увеличивает проницаемость через клеточные мембраны; г) некоторые CF<sub>3</sub>  $\alpha$ -AAs обладают противораковыми и антибактериальными свойствами [1].

Среди них выделяют  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-содержащие  $\alpha$ -аминокислоты ( $\alpha$ -CF<sub>3</sub>  $\alpha$ -AAs), поскольку включение данных четвертичных  $\alpha$ -замещенных  $\alpha$ -аминокислот в пептиды накладывает значительные ограничения на их конформационную свободу, что вызывает склонность образовывать четко определенные вторичные структуры.

Основными методами получения  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-содержащих  $\alpha$ -аминокислот являются стехиометрический и каталитический асимметрический синтез. В стехиометрическом асимметрическом синтезе универсальными исходными субстратами для синтеза широкого ряда азотсодержащих фторорганических соединений являются фторированные имины. В частности, имины, полученные из алкил-3,3,3-трифторпируватов, являются предпочтительными исходными соединениями для получения  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>  $\alpha$ -AAs (Рис.1, а) [2]. Значительный прогресс в области каталитического асимметрического синтеза был достигнут с использованием органокаталитической реакции Штрекера (Рис.1, б) [3].

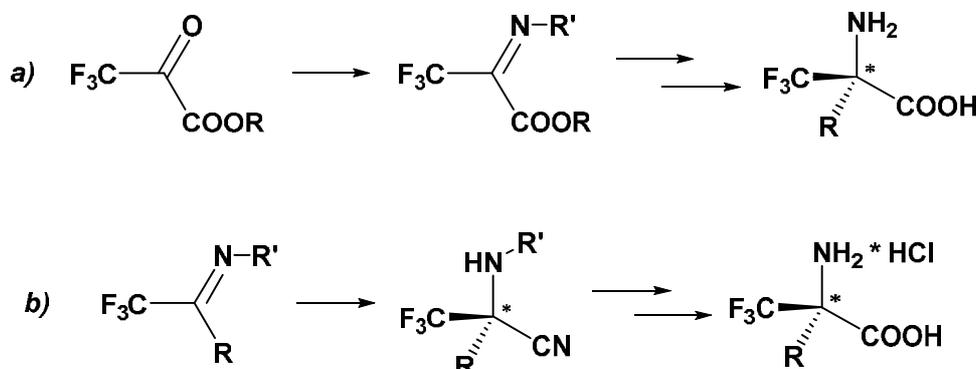


Рисунок 1. Общая схема синтеза  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-содержащих  $\alpha$ -аминокислот ( $\alpha$ -CF<sub>3</sub>  $\alpha$ -AAs)

Однако, введение CF<sub>3</sub>-группы в  $\alpha$ -положение аминокислот все ещё представляет некоторые синтетические проблемы, а описанные в литературе методы не позволяют получить широкий набор  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>  $\alpha$ -AAs. Таким образом, разработка новых методов асимметрического синтеза  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>  $\alpha$ -AAs является важным объектом исследования с последующим применением в различных областях науки и медицины.

Список литературы:

1. Asensio A. et al. // *European J. Org. Chem.* **2001**. Vol. 2001, № 8. P. 1449–1458.
2. Nie, J. et al. // *Chem. Rev.* **2011**. Vol. 111, P. 455-529.
3. Ацеѣа J. et al. // *Synthesis (Stuttg)*. **2012**. Vol. 44, № 11. P. 1591–1602.

**Автор:**  
**Основной докладчик:**

Белова А.С., 17.03.2020  
Столетова Н.В., 17.03.2020

*Секция*  
*«Высокомолекулярные соединения»*

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА

**ВОРОЖЕЙКИНА** *Алеся Витальевна*

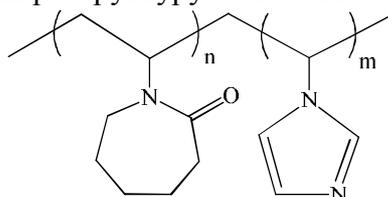
Магистрант 2-го года

лаборатория **Физической химии полимеров**

Катализаторы на основе синтетических белковоподобных (БП) сополимеров в отличие от биокатализаторов сохраняют активность в жестких условиях органического синтеза (рН, присутствие органических растворителей, широкий интервал температур), и не теряют ее при рециклизации, что делает БП сополимеры весьма перспективными катализаторами, а их синтез - актуальной задачей [1].

Известно, что сополимеры N-винилимидазола (ВИ) и N-винилкапролактама (ВКЛ), выделенные высокотемпературным фракционированием продуктов *растворной* свободнорадикальной полимеризации, являются эффективными катализаторами различных химических реакций и демонстрируют белковоподобное поведение: при нагревании в водной среде сополимер, содержащий 15 мол.% звеньев ВИ, претерпевает конформационный переход «клубок-глобула». Однако применение этих сополимеров ограничено из-за низкого выхода (~30 %).

Цель настоящей работы состояла в синтезе сополимеров ВКЛ и ВИ (Рисунок 1) *в массе* (с выделением без дополнительного фракционирования), а также в изучении влияния условий синтеза на микроструктуру и свойства сополимеров.



**Рисунок 1.** Структурная формула сополимера ВИ и ВКЛ

Для сополимеров, полученных при низкой конверсии сомономеров (<10%), определены константы сополимеризации ( $r_{\text{вкл}} = 0.19 \pm 0.02$ ,  $r_{\text{ви}} = 4.67 \pm 1.11$ ) и рассчитаны вероятности образования диад звеньев ВКЛ и ВИ ( $m_{\text{вкл}} m_{\text{вкл}} = 0.28$ ;  $m_{\text{вкл}} m_{\text{ви}} = 0.52$ ;  $m_{\text{ви}} m_{\text{ви}} = 0.20$ ). Теоретические данные о микроструктуре сополимеров подтверждаются результатами спектроскопии ЯМР.

Исследование поведения сополимеров ВИ и ВКЛ различного состава с разными ММ характеристиками с помощью ДСР показало, что сополимер, содержащий 60 мол.% ВКЛ, в водной среде при нагревании ведет себя как БП сополимер. Глобулярная структура агрегатов доказана методом ПЭМ.

Исследовано каталитическое действие сополимеров ВКЛ и ВИ в реакции [3+2] циклоприсоединения п-нитробензилазида к фенилацетилену. Найден оптимальный состав сополимера, который обеспечивает максимальный выход реакции (99%) при повторном использовании в течение не менее 5 циклов.

Автор:

Ворожейкина А.В.

Руководитель:

Барабанова А.И.

02 марта 2020 г

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*ДЕНИСОВ Глеб Леонидович*

Аспирант 3-го года

02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Ворожейкиной Алеси Витальевны

Сополимеризация – это полимеризация двух и более типов сомономеров, приводящая к образованию высокомолекулярных соединений. Сополимеризация является наиболее простым и эффективным способом дизайна полимеров с заданными свойствами (эластичность, прозрачность, химическая стойкость и др.) [1].

В промышленности чаще всего используют двойные сополимеры, чей состав (величины  $x$  и  $y$  на рисунке 1) и распределение сомономерных звеньев в сополимере определяются условиями синтеза, составом исходной сомономерной смеси и константами сополимеризации [1, 2].

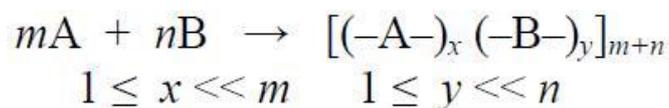


Рисунок 1. Схема бинарной сополимеризации при 100 %-ной конверсии мономеров [1].

Согласно модели Майо-Льюиса реакционная активность растущей цепи полимера определяется лишь природой концевой группы, на чем основывается описание кинетической теории роста цепи сополимера для реальных бинарных систем [2].

Для описания поведения каждого мономера в процессе сополимеризации применяют константы сополимеризации ( $r_1$  и  $r_2$  для бинарной системы), определяющие относительные активности мономеров, то есть избирательность реакции роста. Традиционно для описания процесса роста цепи и определения корреляции концентраций мономеров с составом получаемого полимера применяют дифференциальное уравнение сополимеризации, применяющееся при небольших конверсиях [3]:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

Рисунок 2. Дифференциальное уравнение сополимеризации [1].

В данной работе рассматриваются различные методы вычисления констант сополимеризации для бинарных систем (методы Майо-Льюиса, Файнмана-Росса и другие) [1-4].

Список литературы:

1. Г.И. Дерябина «Сополимеризация», Самарский университет, 2013.
2. Ю.Д. Семчиков «Высокомолекулярные соединения», Академия, 2003.
3. Х.С. Багдасарьян «Теория радикальной полимеризации», Академия наук СССР, 1959
4. Ren, S., Hinojosa-Castellanos, L., Zhang, L., Dubé, M. A., *Macromol. React. Eng.* 2017, 11, 1600050.

Автор:

Г.Л. Денисов

Основной докладчик:

А.В. Ворожейкина

17.03.2020

## КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ СИЛАНОВ И СИЛОКСАНОЛОВ В СРЕДЕ АММИАКА

*ЕРШОВА Татьяна Олеговна*

аспирант 1-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Полифенилсилсесквиоксаны (ПФСС) – важный класс кремнийорганических соединений, привлекающих к себе особое внимание благодаря сочетанию свойств обусловленных их строением. Одним из главных достоинств ПФСС является высокая чувствительность структуры получаемого полимера к условиям синтеза. На сегодняшний день помимо циклолинейных полимеров возможно получать соединения с регулярными лестничной и полиэдрической структурами. Лестничные ПФСС обладают ценными физико-химическими свойствами, включая высокую термостойкость и радиационную стабильность, что в сочетании с хорошими диэлектрическими свойствами и растворимостью в широком круге органических растворителей позволяет использовать их в качестве жаростойких и защитных покрытий для электронных устройств. Однако синтез данных соединений требует проведения реакции в жестких условиях с использованием различных органических растворителей и катализаторов. Таким образом, существует необходимость в разработке альтернативного, более мягкого способа получения таких полимеров. В настоящее время большое внимание привлекает возможность использования неорганических сред под высоким давлением, включая сжиженные газы и сверхкритические флюиды, в качестве нового типа растворителей. Главными достоинствами таких сред являются возможность варьирования их свойств путем изменения температуры и давления, а также мгновенное удаление активной среды из зоны реакции при декомпрессии.

В данной работе представлен новый метод синтеза ПФСС в неорганической среде – жидком аммиаке, который выступает в качестве как растворителя, так и катализатора для процессов конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов различного строения (Рис.1).



Рис. 1. Общая схема конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в аммиаке.

При проведении исследования было изучено влияние температуры, давления и соотношения мономер: $\text{NH}_3$  на структуру образующихся соединений. Были определены условия проведения реакций конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола и фенилсилантриола с образованием растворимых полимерных продуктов.

Структура, чистота и свойства полученных соединений определялись комплексом физико-химических методов анализа:  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР, ИК-спектроскопия, ГПХ, ТГА и вискозиметрия в растворе.

**Автор:**

Ершова Т.О.

**Руководитель:**

к.х.н., с.н.с. Анисимов А.А.

24.02.2020г.

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕКВИОКСАНОВ

*Емельянов Михаил Алексеевич*

Аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

02.00.08 «Химия элементарноорганических соединений»

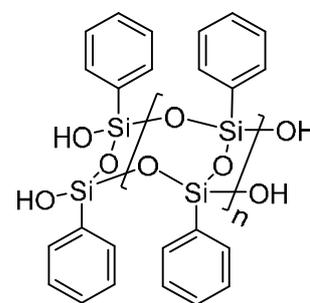
Содоклад к работе Ершовой Татьяны Олеговны

Полифенилсилсекквиоксаны (ПФСС) с общей формулой  $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$  – кремний-органические полимеры, проявляющие уникальные, связанные с их строением свойства, которые нельзя обнаружить в чисто органических или неорганических соединениях [1]. ПФСС могут образовывать четыре известные на сегодняшний день структуры – сверхразветвленную, смешанную (циклолинейную), полиэдрическую и лестничную, при этом только последние две можно охарактеризовать как контролируемые. Полиэдрические ПФСС обычно обладают трехмерной клеточной структурой, в то время как лестничные полимеры имеют полициклическое линейное двухтяжное строение [2].

В 1960 Brown путем трехстадийного синтеза впервые получил лестничные ПФСС из фенилтрихлорсилана в присутствии КОН при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$  [3].

В настоящее время ПФСС в общем случае получают гидролитической поликонденсацией трехфункционального мономера  $\text{PhSiX}_3$ , где X может быть -Cl, -OAlk или -OAc группой.

В работе будут представлены различные методы синтеза лестничных ПФСС на основе фенилтриметоксисилана [4, 5], фенилтрихлорсилана [6] и *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола [7], а также достоинства и недостатки данных методов.



### Список литературы:

1. Baney R. H., Itoh, M., Sakakibara A., Suzuki T., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1409.
2. Zhang Z. X., Hao J., Xie P., Zhang X., Han C. C., Zhang R., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1322.
3. Brown F.; Vogt L. H., Katchman A., Eustance J. W., Kiser K. M., Krantz K. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6194.
4. Choi S.-S., Lee A. S., Hwang S. S., Baek K.-Y. *Macromolecules*, **2015**, 48, 6063.
5. Lee A. S. S., Choi S.-S., Lee H. S., Jeon H. Y., Baek K.-Y., Hwang S. S., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2012**, 50(21), 4563.
6. Eung-Chen L., Yoshiharu K., *Polym. J.*, **1998**, 30, 730.
7. Endo H., Takeda N., Unno M., *Organometallics*, **2014**, 33, 4148.

**Автор:**

аспирант 1-ого года Емельянов М.А.

**Основной докладчик:**

аспирант 1-ого года Ершова Т.О.

# КООРДИНАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСИЛОКСАНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

КИМ Элеонора Егоровна

аспирантка 1-го года

лаборатория Кремнийорганических соединений

Взаимодействие между ионами металлов и лигандами широко используется не только в области неорганической и координационной химии, но также в сфере материаловедения для разработки новых «умных» материалов. К ним могут относиться координационные полимеры, обладающие такими свойствами, как память формы, самозалечивание, реакция на внешние воздействия; а также эластомеры с улучшенными механическими свойствами, и гели, обладающие термической чувствительностью.

Полисилоксаны являются широко используемыми полимерами, поскольку они биосовместимы, обладают низкой токсичностью, инертны в физиологических условиях, а также подходят для вторичной переработки. Существует большое количество работ, описывающих получение координационных полимеров на основе полисилоксанов.

Одними из наиболее распространенных лигандов, используемых в координационной химии, являются  $\beta$ -дикетоны. Стабильность, простота функционализации и разнообразие данных соединений делают их идеальными лигандами для получения хелатных структур.

В данной работе была получена серия полимеров, модифицированных путем реакции полидиметилсилоксана, содержащего распределенные по цепи  $\beta$ -дикетоновые фрагменты, с ацетатом никеля (II). Схема получения приведена на рис. 1.

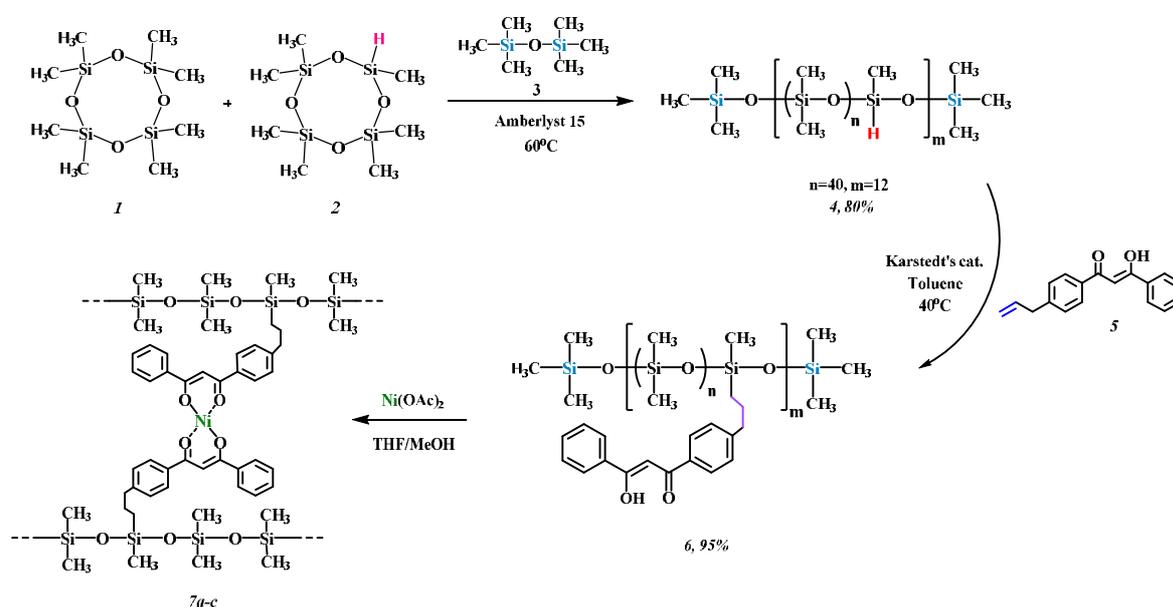


Рисунок 1. Общая схема синтеза координационно-модифицированных полисилоксанов

Полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также изучены их физико-химические, механические, термические и реологические свойства.

Автор:

Руководители:

Ким Э.Е.

к.фарм.н. Кононович Ю.Н.

акад. Музафаров А.М.

03.03.2020

## КООРДИНАЦИОННО-СШИТЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

**ОСТРОВСКИЙ** Владимир Сергеевич

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Ким Элеоноры Егоровны

В настоящее время, взаимодействие между металлами и лигандами применяется не только в неорганической и координационной химии, но также все чаще используется для разработки координационных полимеров, обладающих памятью формы[1] (рисунок 1), способностью к самовосстановлению[2,3] и возможностью реагировать на внешние воздействия[4].

Подход, основанный на обратимой сшивке полимеров посредством координации с атомом металла, используется, например, при разработке резин, которые возможно перерабатывать вторично. Двойным сшиванием получают различные высокомолекулярные соединения, содержащие как ковалентные, так и координационные связи между цепями исходных полимеров. Данный подход может использоваться для значительного улучшения механических свойств гелей или для придания им некоторых специфических свойств. Сшитые таким образом полимеры также находят применение в качестве катализаторов окисления воды[5], рециклизуемых высокоэффективных полимеров[6] и во многих других областях.

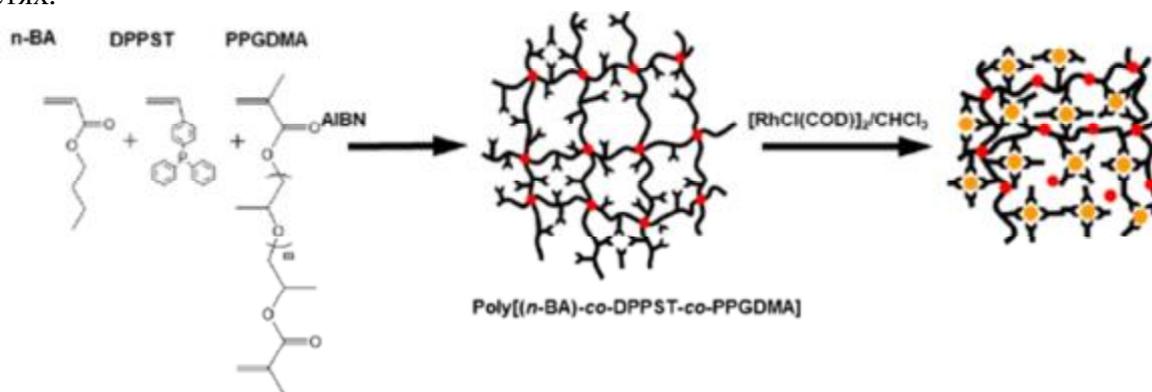


Рисунок 1. Схематическое изображение получения координационно-сшитого полимера

Таким образом, полимеры, модифицированные координационными связями, относятся к актуальной и развивающейся области химии высокомолекулярных соединений, а их химические и физические свойства обуславливают широкий потенциал для их практического применения.

### Список литературы:

1. P. Zhang, M. Behl, X. Peng, M. Balk, A. Lendlein, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 5402.
2. L. Shi *et al.*, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5816.
3. M. Burnworth *et al.*, *Nature* **2011**, *472*, 334.
4. X. Yan, F. Wang, B. Zheng, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042.
5. T. Zheng, L. Li, *NewJ. Chem.* **2018**, *42*, 2526.
6. C. Wang, L. Yang, G. Chang, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700573.

Автор:

Островский В.С. 17.03.2020

Основной докладчик:

Ким Э.Е. 17.03.2020

## СИНТЕЗ ВИНИЛ- И ГИДРИД- СОДЕРЖАЩИХ ДИМЕТИЛСИЛАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН

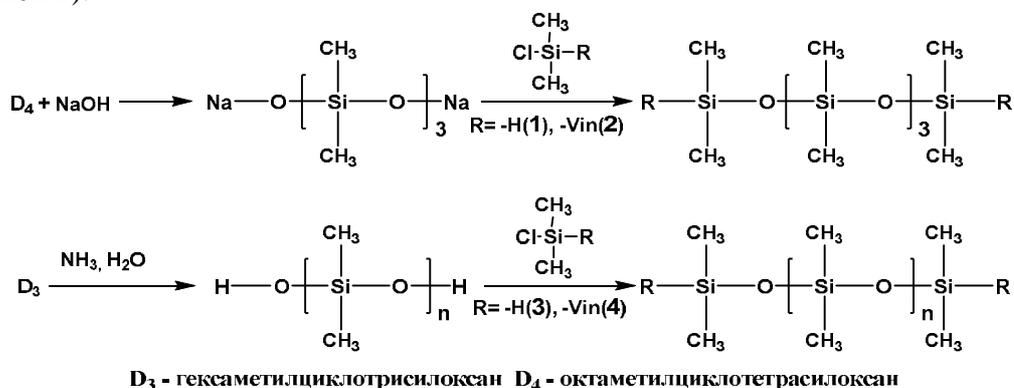
*КРЫЛОВ Федор Дмитриевич*

аспирант 1-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Силоксановые олигомеры и полимеры имеют ряд особенностей, которая обусловлена их строением: химическая инертность, термостойкость, сравнительно низкая зависимость свойств от температуры, устойчивость к старению под влиянием различных атмосферных факторов, биосовместимость, эластичность и упругость. Благодаря широкому спектру ценных свойств, резины, полученные на основе силоксанов, имеют широкое применение в различных отраслях, таких как: аэрокосмическая промышленность, химическая инженерия, электротехника и электроника, здравоохранение, автомобилестроение и т. д. Один из наиболее перспективных и широко применяемых методов получения целевых материалов в химии силиконов – холодное отверждение на платиновых катализаторах. Несмотря на широкое распространение данного подхода получения силоксановых материалов, все еще остается актуальным получение резин с заданными свойствами. Введение определенных функциональных групп, контроль над длиной силоксановой цепи, и умение варьировать параметры процесса сшивки, позволяет значительно расширить области практического применения силиконовых резин.

В данной работе нами представлен первый этап диссертационного исследования - синтез винил- и гидрид- содержащих силоксановых прекурсоров (индивидуальных и полимерных) (см. Рисунок 1).



**Рисунок 1.** Синтез индивидуальных и полимерных винил- и гидрид- диметилсилоксанов.

Индивидуальные пентасилоксаны **1** и **2** были получены по известной методике через соответствующую динатровую соль. Полимеры **3** и **4** с различной степенью полимеризации (n=17-365) были получены при помощи отработанной нами методики полимеризации гексаметициклотрисилоксана в среде аммиака с добавлением воды как инициатора с дальнейшим блокированием соответствующим монохлорсиланом.

Структура и чистота полученных соединений были определены комплексом методов физико-химического анализа <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si ЯМР, ИК-спектроскопии, ГПХ.

**Автор:**

Крылов Ф.Д.

**Руководитель:**

д.х.н., академик РАН Музафаров А.М.

## РЕАКЦИЯ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ. ОСОБЕННОСТИ И ПРИМЕНЕНИЕ

*КАВЕРИН Михаил Владимирович*

аспирант 1-го года

02.00.08 – Химия элементарорганических соединений

Содоклад к работе Крылова Федора Дмитриевича

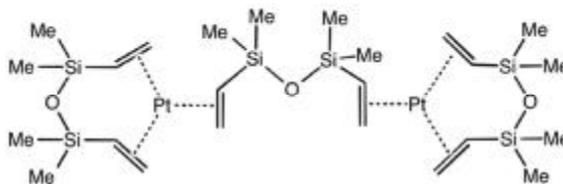
Реакция гидросилилирования (реакция между непредельными соединениями и гидридсодержащими субстратами кремния) представляет собой одну из наиболее важных реакций для кремнийорганических соединений. Она широко применяется в промышленности для производства силиконовых материалов.<sup>[1]</sup>



**Схема 1.** Общая схема реакции гидросилилирования.

В 1957 году был обнаружен один из самых эффективных гомогенных металлокомплексных катализаторов данной реакции – платинахлористоводородная кислота, (катализатор Спайера).<sup>[2]</sup>

Важный прорыв был сделан в начале 1973 года. Был разработан катализатор, комплекс платины Pt(0), содержащий винилсилоксановые лиганды, который продемонстрировал улучшенную активность и селективность (катализатор Карстедта).<sup>[3]</sup>



**Рис. 1.** Катализатор Карстедта.

С тех пор начались активные исследования гидросилилирования, сначала направленные на синтез и применение новых кремнийорганических соединений, а затем на поиск и разработку новых катализаторов данного процесса.

Однако, несмотря на широкое применение в промышленности, известно, что платиновые катализаторы все еще имеют ряд недостатков.<sup>[4]</sup> Например, катализируемое платиной гидросилилирование часто сопровождается побочными реакциями. Поэтому разработка новых катализаторов с более высокой селективностью и активностью является первоочередной задачей.

1. L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, G. Hutchins, *Platinum Met. Rev.* **1997**, 41, 66.
2. J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974.
3. B. D. Karstedt, General Electric Company, Patent US 3775452A, **1973**.
4. B. Marciniac, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, Berlin, **2009**.

**Автор:**

М.В. Каверин

**Основной докладчик:**

Ф.Д. Крылов

16.03.2020

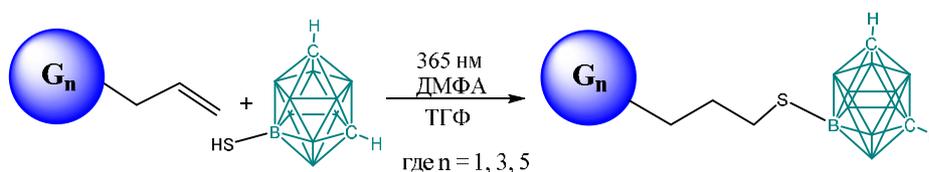
# КАРБОРАНКАРБОСИЛАНОВЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

*МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна*

Аспирант 1-ого года

Лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Карбосилановые дендримеры представляют особый интерес среди данного класса соединений. Эти макромолекулы кинетически и термодинамически стабильны благодаря низкой полярности и высокой прочности связи Si–C [1]. Также они могут содержать легко функционализируемые концевые группы (аллильные, хлорсилильные), образуя идеальные каркасы, к которым можно присоединить каталитические центры, мезогенные, амфифильные группы или другие представляющие интерес фрагменты. Одним из актуальных направлений, связанных с исследованием данного класса соединений, является синтез карбосилановых дендримеров с различными оболочками и изучение их свойств. Особый интерес представляют дендримеры, содержащие в своей структуре карборановые фрагменты. Это обусловлено тем, что карборансодержащие макромолекулы обладают уникальными свойствами полиэдрических, богатых бором карборановых кластеров [2, 3]. Целью данного исследования является модификация дендримеров бор-замещенными карборанами, что позволяет нам исследовать влияние карборанильной оболочки на свойства целевых продуктов, а также предположить возможность дальнейшей функционализации полученных макромолекул. В докладе будет представлен метод синтеза гомологического ряда карборанкарбосилановых дендримеров различных генераций – G<sub>0</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>3</sub>, G<sub>5</sub>, содержащих 4, 8, 32 и 128 карборанильных фрагмента в структуре, используя реакцию гидротииолирования аллильных групп карбосилановых дендримеров соответствующих генераций 9-тио-м-карбораном, катализируемую ДМФА и инициируемую УФ-излучением (рис. 1).



**Рисунок 1.** Общая схема синтеза карборанкарбосилановых дендримеров

Структура, чистота и свойства полученных соединений были определены комплексом методов физико-химического анализа: <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B ЯМР, ИК – спектроскопии, ГПХ, элементного микроанализа, ТГА и ДСК, ДСР, вискозиметрии в растворе.

## Список литературы

1. P. R. Dvornic, M. J. Owen // Silicon-Containing Dendritic Polymers. **2009**
2. A. Gonzalez-Campo, C. Vinas, F. Teixidor, R. Nunez, R. Sillanpaa, R. Kiveka // Modular Construction of Neutral and Anionic Carboranyl-Containing Carbosilane-Based Dendrimers. *Macromolecules*. **2007**. Vol. 40. P. 5644-5652
3. M. C. Parrott, E. B. Marchington, J. F. Valliant, A. Adronov // Synthesis and Properties of Carborane-Functionalized Aliphatic Polyester Dendrimers. *JACS*. **2005**

**Автор:**

**Миняйло Е.О.**

**Руководитель:**

**к.х.н., с.н.с. Анисимов А.А.**

28.02.2020

**РАЗНООБРАЗИЕ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕНДРИМЕРОВ****ЮФРЯКОВ Вячеслав Сергеевич**

аспирант 2-го года обучения

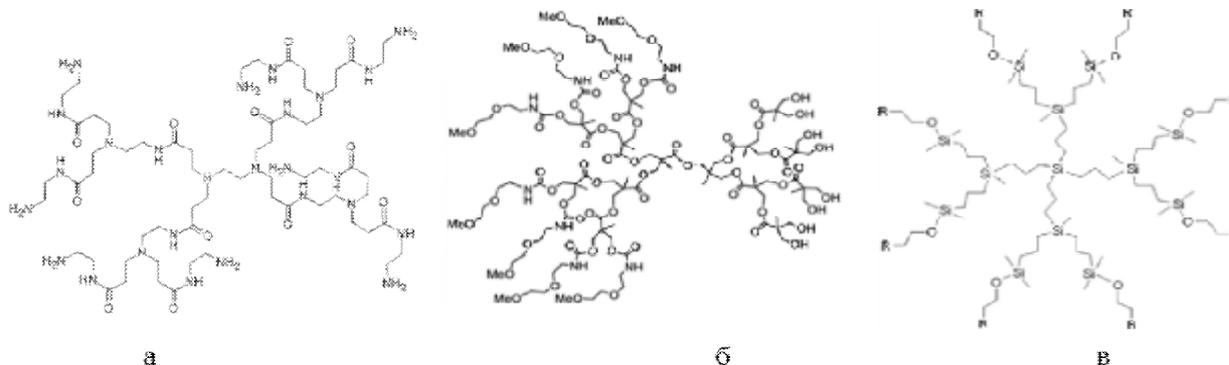
02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Миняйло Екатерины Олеговны

Дендримеры – это глобулярные макромолекулы, являющиеся регулярными аналогами сверхразветвленных полимеров. Они имеют четкую трехмерную архитектуру и состоят из ядра и нескольких слоев повторяющихся разветвляющихся звеньев. Они характеризуются высокой монодисперсностью и большим разнообразием возможных функциональных групп на внешней оболочке макромолекул.

Термин дендримеры не относится к конкретным химическим объектам, а подразумевает лишь соблюдение определенных правил построения молекулярного скелета. Существует два классических подхода к синтезу дендримеров – дивергентный (последовательное наращивание ветвей дендримера от центра к периферии) и конвергентный (последовательное присоединение разветвленных дендронов к полифункциональному ядру).

Исторически, первыми синтезированными дендримерами считаются производные акрилонитрила с аминогруппами на периферии – полиамидоамины (ПАМАМ) [1]. С тех пор было синтезировано большое количество различных дендримеров с основными цепями, состоящими из амидоаминов, аминокислот, сложных и простых эфиров, арилацетиленов, насыщенных углеводородов и т.д. [2] (рисунок 1а-в).



**Рисунок 1.** Наиболее распространенные дендримерные структуры: полиамидоаминные (а), полиэфирные (б), карбосилановые (в)

Изучение кремнийорганических дендримеров представляет наибольший интерес из-за особенности в свойствах, отличающих их от органических аналогов: они обладают высокой термической стабильностью, химической устойчивостью, широким температурным диапазоном работоспособности [3], а также их отличает легкость и доступность методов синтеза и возможность дальнейшей функционализации.

**Список литературы:**

1. Buhleier E., Wehner W., Vogtle F. // *Synthesis*. **1978**. Vol. 155. pp. 155 – 158.
2. Bosman A. W., Janssen H. M., and Meijer E. W. // *About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications*. // *Chem. Rev.* **1999**. Vol. 99. pp. 1665–1688.
3. Petar R. Dvornic, Michael J. Owen, *Silicon-Containing Dendritic Polymers*. **2009**. P 428.

**Автор:****Юфряков В.С. 17.03.2020****Основной докладчик:****Миняйло Е.О. 17.03.2020**

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО КЛАССА АМФИФИЛЬНЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ЯНУС-ДЕНДРИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*РЫЖКОВ Алексей Игоревич*

аспирант 1-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Янус-дендримеры представляют собой молекулы, получаемые посредством соединения двух дендронов различных размеров или обладающих различными химическими свойствами, в результате чего образующиеся дендримеры обладают амфифильностью и мультифункциональностью. Благодаря особенностям строения, амфифильные дендримеры способны к самосборке с образованием различных структур, представляющих интерес в качестве систем доставки лекарств.

На сегодняшний день получено большое разнообразие янус-дендримеров с использованием различных современных химических подходов и исходных соединений. Однако, анализ литературных данных показывает практически полное отсутствие работ, посвященных синтезу и систематическому изучению кремнийсодержащих янус-дендримеров. В связи с этим, стратегия данной работы направлена на поиск простых синтетических методов получения карбосилановых янус-дендримеров.

В качестве базового вещества был выбран коммерчески доступный терпеноид – лимонен. В работе [1] была показана возможность селективного проведения реакции гидросилилирования и гидротииолирования лимонена. Доказано, что при проведении гидросилилирования затрагивается только изопренильная двойная связь, в то время как циклогексеновая в реакцию гидросилилирования не вступает. При этом, циклогексеновая двойная связь способна вступать в реакцию гидротииолирования. Таким образом, в данной работе, конвергентным синтезом, комбинацией реакций гидросилилирования и замещения атомов хлора аллилмагнийхлоридом на хлорсилановых концевых группах, были получены гидрофобные дендроны различных генераций. При этом, концевые хлорсилановые группы каждого монодендрона были заблокированы гептаметилтрисилоксаном. Для формирования гидрофильной части янус-дендримеров неблокированные карбосилановые дендроны с аллильными функциями будут прогидросилилированы монофункциональными дисилоксанами с полиэтиленгликольными фрагментами. Полученные гидрофильные и гидрофобные дендроны будут соединены друг с другом посредством реакции гидротииолирования с участием циклогексеновой двойной связи лимонена. На завершающем этапе данной работы будут изучены коллоидно-химические свойства полученных гибридных янус-дендримеров и закономерности их самоорганизации в растворе.

## Список литературы:

1. F.V. Drozdov, G.V. Cherkaev, A.M. Muzafarov. Synthesis of new functional siloxane derivatives of limonene. Part I: Combination of hydrosilylation and hydrothiolation reactions. J. Organomet. Chem., 2019, V.880, P. 293-299.

Автор: \_\_\_\_\_

Рыжков А.И.

Руководитель: \_\_\_\_\_

Музафаров А.М.

04.03.20

ТИПОЛОГИЯ И МЕТОДЫ САМООРГАНИЗАЦИИ  
АМФИФИЛЬНЫХ ЯНУС-ДЕНДРИМЕРОВ*Хромова Ольга Викторовна*

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия», 02.00.08 «Химия элементарорганических соединений»

Содоклад к работе Рыжкова Алексея Игоревича

Янус-дендримеры являются уникальными высокомолекулярными структурами, обладающими свойствами самосборки в наноструктурные объекты, такие как дендримеросомы, трубчатые везикулы, кубосомы и мицеллярные структуры – стержни, диски и спиральные ленты. Научной группой Перчека (Percec) проделана колоссальная работа по изучению самоорганизации как свойств Янус-дендримеров, так и методологии этого процесса. [1]

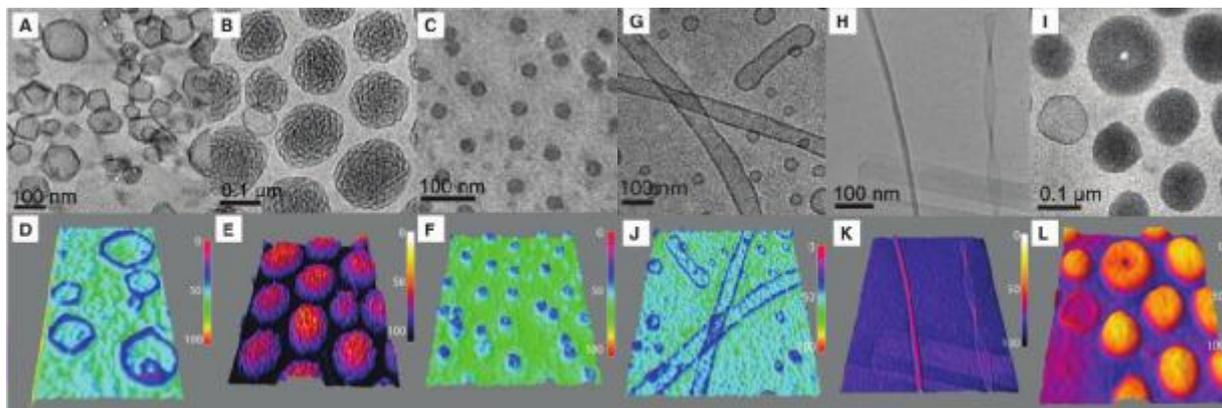


Рисунок 1. Крио-ЭМ и 3D профили интенсивности Янус-дендримеров.

*A/D – дендримеросомы, B/E – кубосомы, C/F – мицеллы, G/J – трубчатые везикулы, H/K – стержни и спиральные ленты, I/L – дископодобные мицеллы и тороиды. [2]*

Существует несколько техник самосборки Янус-дендримеров в дендримеросомы и другие сложные организации, среди них выделяют инъекционный, масло-в-воде методы и гидратацию тонкой пленки. Варьируя условия метода и, безусловно, химический состав дендримеров, Перчек (Percec) и его коллеги подготовили множество различных морфологий самосборки Янус-дендримеров, собрав богатую библиотеку таких наноструктур.[1]

Список литературы:

1. V. Percec *et al. Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6538–6631;
2. V. Percec *et al. Science* **2010**, *328*, 1009-1014.

**Автор:**

Хромова О. В.

**Основной докладчик:**

Рыжков А. И.

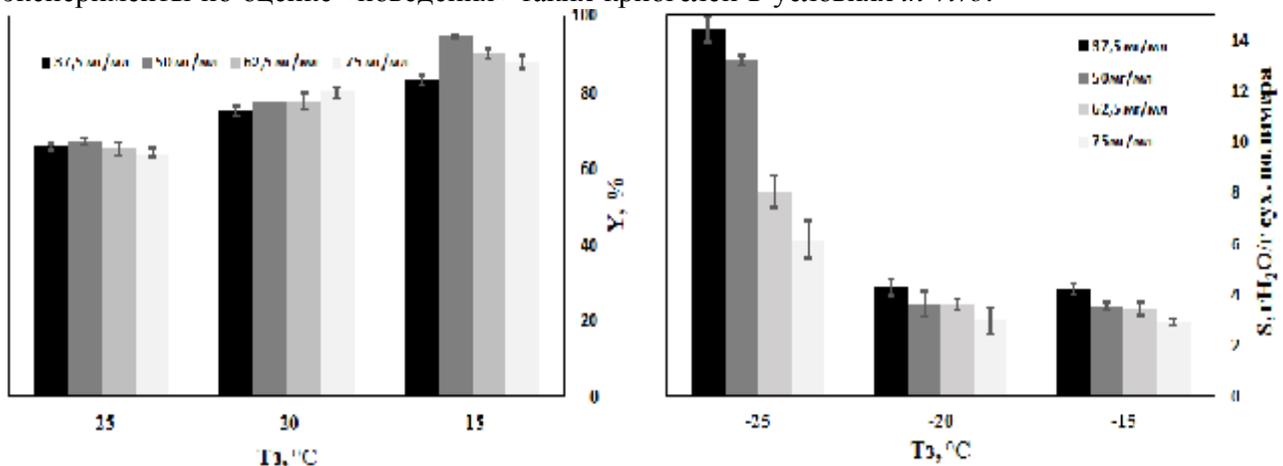
17.03.2020

## ШИРОКОПОРИСТЫЕ КРИОГЕЛИ НА ОСНОВЕ БЕЛКОВ СЫВОРОТКИ КРОВИ

**СИДОРСКИЙ** Егор Владимирович  
аспирант 3- го года  
лаборатория **Криохимии биополимеров**

Белки сыворотки крови, в частности, сывороточный альбумин могут служить удобным объектом для получения на его основе макропористых криогелей биомедицинского назначения. Для применения таких полностью биосовместимых материалов в медицине необходимо тщательное изучение зависимости их характеристик от различных параметров процесса формирования соответствующих белковых криогелей. В результате денатурации белков сыворотки крови под действием хаотропных агентов и в присутствии малых концентраций низкомолекулярных тиолов -S-S- связи макромолекул вступают в реакцию межцепного тиол-дисульфидного обмена, что обуславливает возможность формирования сшитой трехмерной сетки. Полученные губчатые криогели являются широкопористыми гетерофазными гелевыми материалами, сшитая полимерная сетка которых полностью состоит из белка.

В данной работе исследовано влияние исходных концентраций белка, а также условий процесса криоструктурирования, на физико-химические характеристики (выход гелевой фракции и степень набухания) получаемых криогелей (рис.1). Методом электрофореза в полиакриламидном геле изучен белковый состав серии криогелей, а с помощью световой микроскопии исследованы особенности их макропористой морфологии. Начаты эксперименты по оценке «поведения» таких криогелей в условиях *in vivo*.



**Рис.1** Зависимость величины выхода гелевой фракции (Y) и степени набухания (S) криогелей из сыворотки крови от температуры заморозания и исходной конц сыворотки

### Список публикаций:

[1] Сидорский Е.В., Ильина А.П., Краснов М.С., Ямскова В.П., Буряк А.К., Ямсков И.А. *Прикладная биохимия и микробиология*, **2018**, Т. 54, № 1, С. 82–88.

[2] Ильина А.П., Сидорский Е.В., Елистратов П.А., Чекова В.М., Ямскова В.П., Ямсков И.А. *Прикладная биохимия и микробиология*, **2019**, Т. 55, № 4, С. 350-355.

[3] Краснов М.С., Шайхалиев А.И., Коршаков Е.В., Гасбанов Г.А., Аразашвилли Л.Д., Давыдова Т.Р., Сеницкая Е.С., Сидорский Е.В., Ямскова В.П., Лозинский В.И. *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*, **2020** (в печати).

**Автор:** \_\_\_\_\_

Е. В. Сидорский

**Руководитель:** \_\_\_\_\_

д.х.н. В. И. Лозинский

27.02.2020

## МАКРОПОРИСТЫЕ КРИОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АЛЬБУМИНОВ

*ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна*

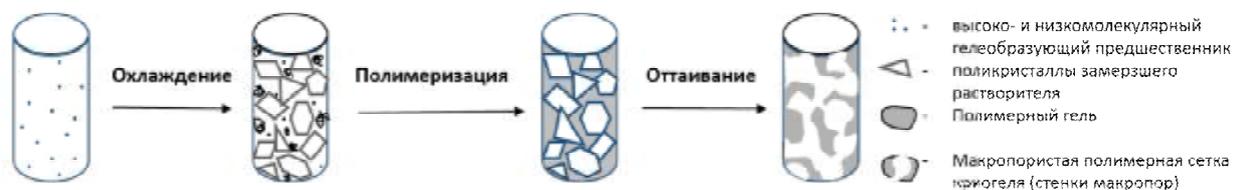
аспирант 2-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Сидорского Егора Владимировича

Макропористые криогели – гелевые системы, образующиеся в результате неглубокого замораживания растворов или коллоидных золь. [1] Биологически активные макромолекулы являются удобными и часто используемыми предшественниками для получения макропористых криогелей. Ряд отличительных свойств, таких как макропористая структура, гибкость, хорошая биосовместимость и разнообразие механических свойств, делают криогели привлекательными объектами с точки зрения биотехнологического применения. [2] Криогели, содержащие различные медикаменты (например, антибиотики широкого спектра действия, гемостатические препараты, анальгетики, средства ускорения регенерации тканей) – отличный способ доставки лекарственных препаратов и создания условий для их пролонгированного действия, что может существенно повлиять на результат оказания первой помощи. Еще один вариант применения криогелей – вживление привитых лекарственными препаратами образцов в поврежденные или инфицированные ткани. Так, на данный момент в медицинской практике уже реализовано множество вариантов применения макропористых криогелей, в основном, сформированных на основе желатина. Однако, по мере накопления данных, становится очевидным ряд недостатков, присущих желатиновым криогелям: недостаточное рассасывание, отрицательное влияние на заживление ран (данные для вживленных образцов). [3]

Альтернативой криогелям на основе желатина могут служить криогели на основе глобулярных белков класса альбуминов. Тем не менее открытые в середине 1980-х годов, они до сих пор остаются малоизученными. Таким образом, актуальной задачей является создание новых биосовместимых криогелей на основе глобулярных белков класса альбуминов, которые позволили бы решить вышеперечисленные недостатки.



### Список литературы:

- [1] Лозинский В. И. Новое семейство макропористых и сверхмакропористых материалов биотехнологического назначения-полимерные криогели //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2008. – №. 5. – С. 996-1014.
- [2] Saylan Y., Denizli A. Supermacroporous composite cryogels in biomedical applications //Gels. – 2019. – Т. 5. – №. 2. – С. 20.
- [3] Cho K. S. et al. Comparative analysis of Cutanplast and Spongostan nasal packing after endoscopic sinus surgery: a prospective, randomized, multicenter study //European Archives of Oto-Rhino-Laryngology. – 2015. – Т. 272. – №. 7. – С. 1699-1705.

**Автор:**

**Захарова Д.В.,  
17.03.2020**

**Основной докладчик:**

**Сидорский Е.В.,  
17.03.2020**

# ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ $\text{VF}_3$ -КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СИЛОКСАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АЭРОГЕЛЕЙ И МЕХАНИЗМА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА

ХОЛОДКОВ Дмитрий Николаевич  
Соискатель

лаборатория **Функциональных элементоорганических соединений**

Повышенный интерес к пористым материалам в последние годы связан с высоким потенциалом их применимости в различных областях науки, техники и медицины. Аэрогели, в частности силоксановые, среди этих материалов занимают особое место благодаря ряду уникальных свойств: высокая удельная поверхность, термостойкость, сочетание низкой плотности и высокой прозрачности и т.д., что открывает обширные области их применения при получении прозрачных, термостойких, звуко- и электроизоляционных и др. материалов

Однако, существует ряд технологических проблем, которые оказывают решающее значение на стоимость и времязатратность получения силоксановых аэрогелей, связанные с длительностью стадии как формирования, так и старения геля, с использованием избыточных количеств реагентов и их удалением, а также получением гидрофобных и прозрачных аэрогелей.

Цель данной работы заключалась в разработке высокоэффективного подхода на основе новой каталитической системы, что позволит ускорить и удешевить процесс их получения (Схема 1), а также в детальном исследовании механизма золь-гель процесса и изучении свойств и структуры конечных аэрогелей.

В нашем исследовании предложено два высокоэффективных  $\text{VF}_3$ -катализируемых метода (А и В) получения аэрогелей, позволяющих сократить время стадии формирования геля – до 5 мин, время стадии старения геля – до 0, дополнительных же стадий (очистки и модификации геля) – не требуется. Процесс протекает с применением коммерчески доступных, простых и недорогих реагентов, в мягких реакционных условиях (Схема 1). Данный метод позволяет получать с высокой скоростью, как классические непрозрачные (метод А) и прозрачные (метод В) силоксановые аэрогели из тетраэтоксид(метокси)силанов, так и супергидрофобные из их смесей с метилтри(метокси)- и ди(метил)ди(метокси)-силанами (Рисунок 1). Также возможно получение аэрогелей с органическими (флуоресцентными красителями) и неорганическими наполнителями (ионами металлов). Механизм золь-гель процесса исследован, главным образом, с применением 1D, 2D и 3D ЯМР экспериментов, а также с помощью реометрии и ДСР. Влияние метода (А или В) получения силоксановых аэрогелей на их молекулярную и надмолекулярную структуру было тщательно исследовано с помощью комплекса физико-химических методов анализа: сканирующей электронной и оптической микроскопии, рентгеновской микротомографии и ЯМР экспериментов, что позволяет с помощью выбора методики получать аэрогель с требуемой плотностью, прозрачностью, механической прочностью и др. свойствами.

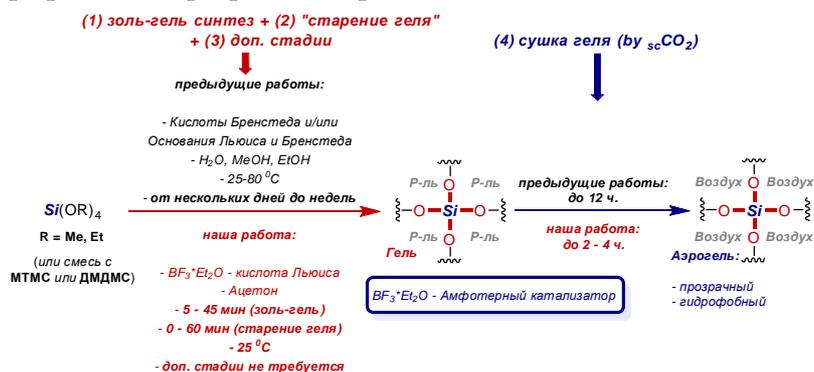


Схема 1.



Рисунок 1. Непрозрачный (а), прозрачный (б), супергидрофобный (с) и флуоресцентные (д) аэрогели.

Автор:  
Руководитель:

Холодков Д. Н.  
с.н.с., к.х.н. Арзуманян А.В.

## СИЛОКСАНОВЫЕ АЭРОГЕЛИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

*ПЕТРОПАВЛОВСКИХ Дмитрий Александрович*

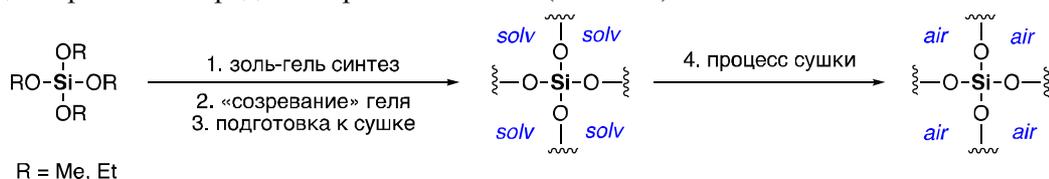
аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Холодкова Дмитрия Николаевича

Силоксановые аэрогели представляют собой класс синтетических высокопористых ультралегких материалов, состоящих из трехмерного полимерного каркаса на основе диоксида кремния, в котором жидкая дисперсионная среда заменена газообразной. Благодаря уникальным свойствам, среди которых высокая удельная поверхность (600 — 1000 м<sup>2</sup>/г) и степень пористости (до 99.8% свободного объема), а также низкая объемная плотность (0.003 — 0.35 г/см<sup>3</sup>) и теплопроводность (12 — 30 мВт/(м\*К)), силоксановые аэрогели перспективны для разделения и хранения газов, катализа, создания различных оптических, магнитных, электроизоляционных, демпфирующих материалов, а также использования в качестве химических сенсоров и транспортеров для доставки лекарственных препаратов [1].

Технологическая схема получения силоксановых аэрогелей состоит из четырех последовательных стадий [2], включающих в себя золь-гель процесс (1), “созревание геля” (2), его подготовка (3) и последующая сушка (4). В качестве исходных соединений, как правило, применяют метасиликат натрия (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), тетраалкоксисиланы (Si(OR)<sub>4</sub>), их смеси с триметил- и (диметил)алкоксисиланами (R<sub>n</sub>Si(OR)<sub>4-n</sub>) и др. На первой стадии синтеза в результате гидролиза образуются соответствующие гидроксилсодержащие производные, после чего происходит их конденсация друг с другом с образованием силоксанового каркаса. Далее образовавшийся гель “созревает”, образуя более прочную трехмерную структуру. Третья стадия заключается в подготовке “сырого” геля к сушке и может включать в себя замещение одного растворителя на другой, удаление побочных продуктов и т.д. В процессе сушки происходит замена жидкой дисперсионной среды в порах геля на газ (Схема 1).



**Схема 1.** Общая схема получения силоксановых аэрогелей.

В настоящее время силоксановые аэрогели уже находят применение в различных областях науки, техники и медицины. Однако, несмотря на простоту синтеза, существует ряд технологических проблем, которые оказывают значительное влияние на стоимость и времязатратность процесса получения силоксановых аэрогелей, что связано с длительностью как стадии формирования, так и старения геля [3].

#### Список литературы:

1. Linhares T., de Amorim M. T. P., Durães L. Silica aerogel composites with embedded fibres: a review on their preparation, properties and applications //Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Т. 7. – №. 40. – С. 22768-22802.
2. Aegerter M. A., Leventis N., Koebel M. M. (ed.). Aerogels handbook. – Springer Science & Business Media, 2011.
3. Pierre A. C., Pajonk G. M. Chemistry of aerogels and their applications //Chemical Reviews. – 2002. – Т. 102. – №. 11. – С. 4243-4266.

Автор:

Д.А. Петропавловских

Основной докладчик:

Д.Н. Холодков

14 марта 2020 г.

*Секция*  
*«Органическая и биоорганическая*  
*химия»*

# N-СЕЛЕКТИВНОЕ АЛКЕНИЛИРОВАНИЕ ХИТОЗАНА ДИМЕТИЛАМИНОВЫМ АДДУКТОМ ТРИАЛЛИЛБОРАНА ПО ТИПУ РЕАКЦИИ ПЕТАСИСА

**АРТЕМЬЕВ** Алексей Антонович

аспирант 1-го года

лаборатория Стереохимии металлорганических соединений

Хитозан является природным полиглюкозамином, получаемым частичным или полным деацетилированием хитина. Обладая биосовместимостью, нетоксичностью и комплексом других ценных свойств, хитозан и его производные находят широкое применение в медицине, пищевой промышленности, водоподготовке и сельском хозяйстве. Модификации хитозана и получению на его основе новых материалов уделяется большое внимание исследователей. Особый интерес представляют такие типы модификации, которые позволяют улучшить биологические и технологические свойства хитозана с минимальным воздействием на исходную структуру молекулы.

Одной из проблем модификации хитозана является эффективное получение непредельных алкил-замещенных производных хитозана в мягких условиях. В настоящее время имеется несколько методов алкилирования, где требуются значительные избытки реагентов, либо жесткие условия реакции, а также отсутствует эффективный способ селективного *N*-алкенилирования.

В работе реализуется новый путь мягкого и селективного *N*-гомоаллилирования хитозана по типу реакции Петасиса, где в качестве бороновой компоненты выступает диметиламинный аддукт триаллилборана, а карбонильная компонента представлена формальдегидом (Схема 1). Проводится исследование этих реакций для оптимизации химического выхода продуктов и степени модификации биополимерной цепи. Полученные производные перспективны для разработки новых биоматериалов.

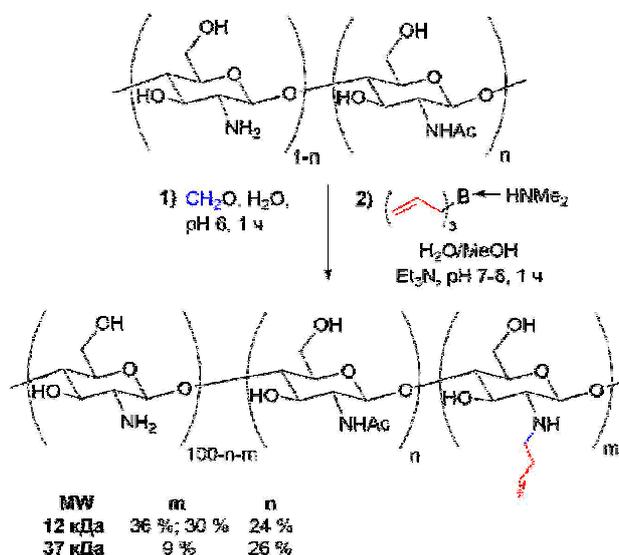


Схема 1

Автор: \_\_\_\_\_

Артемьев А.А.

Руководитель: \_\_\_\_\_

д.х.н., с.н.с. Кузнецов Н.Ю.

## ТИПЫ, МЕХАНИЗМ И ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕТАСИСА

ЕРШОВА Татьяна Олеговна

аспирант 1-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Артемьева Алексея Антоновича

Синтез структурно сложных биологически активных веществ из простых субстратов представляет собой одну из главных задач органической химии. В настоящее время актуальным способом получения таких соединений является использование многокомпонентных реакций [1].

Одной из таких реакций является описанный Н. Петасисом в 1993 году синтез аллиламинов, проведенный на основе винилборной кислоты, вторичного амина и параформальдегида [2], а также синтез  $\alpha$ -аминокислот из бороновой кислоты, амина и  $\alpha$ -кетокислоты, который был представлен в 1997 году [3]. Данные методы являются прототипами широко используемой в наши дни классической трехкомпонентной реакции Петасиса, в общем виде представляющей взаимодействие карбонильных соединений, аминов и бороновых кислот (в основном с винильными и (гетеро)арильными заместителями) различного строения (Рис.1) [4].

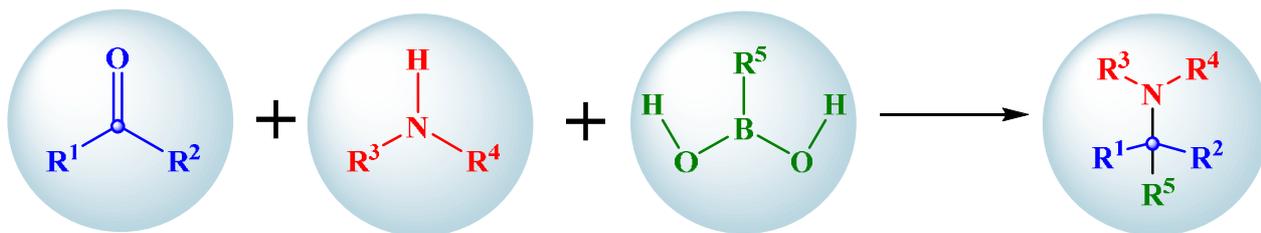


Рис. 1. Схема классической реакции Петасиса

Механизм реакции характеризуется равновесием между тремя исходными компонентами и промежуточными соединениями, а конечный продукт образуется с помощью определяющей скорость и необратимой стадии образования связи С-С [5-6].

В данной работе будут представлены классический вариант трехкомпонентной реакции Петасиса, ее модификации, в частности четырехкомпонентные и каскадные реакции, реакции по типу Петасиса, преимущества и недостатки данных методов, а также области их применения [4].

## Список литературы:

1. Kalinski C., Lemoine H., Schmidt J., Burdack C., Kolb J., Umkehrer M., Ross G., *Synthesis*, **2008**, № 24, 4007-4011.
2. Petasis N. A., Akritopoulou I., *Tetrahedron Letters*, **1993**, Vol. 34, № 4, 583-586.
3. Petasis N.A., Zavialov I.A., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2, 445-446.
4. Wu P., Givskov M., Nielsen T. E., *Chem. Rev.*, 2019, 119, 11245–11290.
5. Candeias N.R., Montalbano F., Cal P.M., Gois P., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6169-6193.
6. Petasis N.A. "Multicomponent Reactions with Organoboron Compounds" // *Multicomponent Reactions*, Bienayme, H. - Wiley-VCH, **2005**, 199-223.

Автор:

Ершова Т.О.

Основной докладчик:

Артемьев А.А.

17.03.2020

# СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С МОНОМЕР-ЭКСИМЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛУОРОФОРОВ

*БЕЛОВА Анастасия Станиславовна*

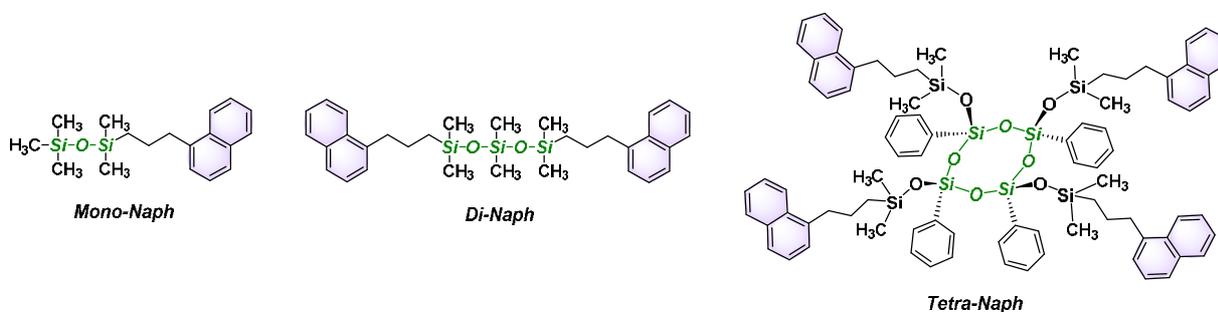
аспирантка 2-го года

лаборатория Кремнийорганических соединений

Соединения, обладающие эксимерной флуоресценцией, являются перспективными объектами для создания различных материалов на их основе. Они могут быть использованы в различных областях науки и материаловедения в качестве селективных сенсоров на ионы металлов, в биовизуализации в качестве флуоресцентных зондов, а в области органической электроники эксимеробразующие соединения являются многообещающими объектами для создания светодиодов (OLEDs).

Одним из подходов к получению эксимеров является фиксация флуорофоров в одной молекуле на близком расстоянии с возможностью внутримолекулярного межфлуорофорного  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Удобными матрицами для фиксации флуорофоров с целью получения эксимеров являются линейные и стереорегулярные циклические силоксаны, которые позволяют расположить несколько флуорофоров на близком расстоянии, способствуя межфлуорофорному  $\pi$ - $\pi$  взаимодействию и образованию эксимеров в возбужденном состоянии.

В данной работе нами были получены функциональные производные нафталина и диимида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты, синтезированы новые мультихромовые системы на основе нафталина и силоксановых матриц линейного и циклического строения, способные образовывать эксимеры в возбужденном состоянии (Рисунок 1).



*Рисунок 1. Мультихромовые системы на основе нафталина и силоксановых матриц линейного и циклического строения.*

Строение полученных соединений подтверждено данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), а также были изучены их фотофизические свойства. Флуоресцентные свойства полученных соединений были исследованы в растворах циклогексана, дихлорметана, этанола, ДМСО и смеси ДМСО-вода в различных соотношениях. Также было изучено влияние температуры на образование эксимеров.

**Автор:**

**Руководители:**

Белова. А.С.

к.фарм.н. Кононович Ю.Н.

акад. Музафаров А.М.

03.03.2020

**ЧЕРЕВКО** Антон Игоревич

Студент 6-го курса МФТИ

03.04.01 «Прикладная математика и физика»

Содоклад к работе Беловой Анастасии Станиславовны

*Экцимеры* (возбуждённые димеры, от англ. excited dimer) – это неустойчивые в основном состоянии гомодимеры, образование которых происходит при фотовозбуждении системы. После дезактивации димеров происходит диссоциация на отдельные молекулы. Гетерокомплексы в возбуждённом состоянии называются *эксиплексами* (от англ. excited complex). Они образуются при взаимодействии двух различных молекул, обычно донором и акцептором. Образование эксимеров и эксиплексов в возбужденном состоянии относится к процессам, контролируемым диффузией, поэтому их проявление можно зафиксировать при достаточно высоких концентрациях, когда высока вероятность столкновения частиц. [1]

В неорганических системах эксимеры были открыты задолго до их обнаружения в ряду органических молекул. Способностью к образованию эксимеров обладают атомы некоторых металлов и благородных газов. Экцимеры органических соединений, впервые открытые в 1954 году, могут образовывать практически все ароматические углеводороды плоского строения, некоторые соединения с гетероатомами (Рисунок 1), а также некоторые координационные соединения с органическими лигандами. [2] [3]



Рисунок 1. Соединения, образующие эксимеры в возбуждённом состоянии.

Экцимеры на основе органических соединений получили широкое распространение в науке и технике, а в первую очередь в оптоэлектронике. Экцимеры применяются в качестве органических светоизлучающих диодов нового поколения (OLEDs), в органических твердотельных лазерах и в качестве органических солнечных элементов. В последнее годы эксимеробразующие соединения используют в биосенсорике в качестве селективных сенсоров для ионов металлов и в биовизуализации в качестве флуоресцентных меток. [3]

### Список литературы:

1. Barashkov, N.N., et al., *Excimers of organic molecules*. Russian Chemical Reviews, 1993. **62**(6): p. 539-552.
2. Vollbrecht, J., *Excimers in organic electronics*. New Journal of Chemistry, 2018. **42**(14): p. 11249-11254.
3. Zhu, Z., W. Li, and C. Yang, *Switching monomer/excimer ratiometric fluorescence to time-resolved excimer probe for DNA detection: A simple strategy to enhance the sensitivity*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. **224**: p. 31-36.

**Автор:**

Черевко А. И.

**Основной докладчик:**

Белова А. С.  
17.03.2020

# АЭРОБНОЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНО – КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРА-ТОЛИЛСИЛОКСАНОВ ДО ПАРА- КАРБОКСИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ – СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна

аспирантка 2-го года

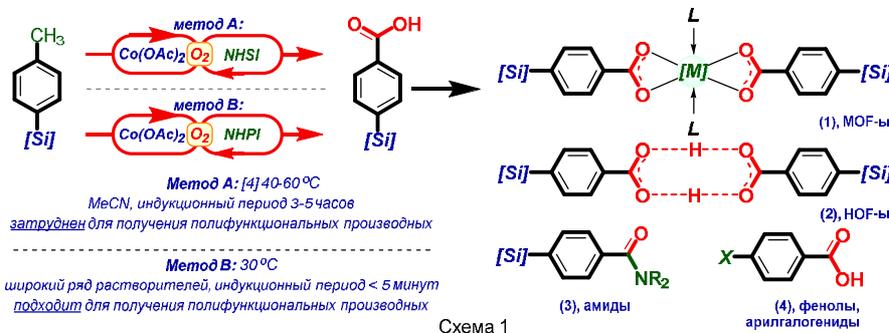
лаборатория Функциональных элементоорганических соединений

Получение кремнийорганических продуктов с «полярной» ( $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.) функциональной группой в органическом обрамлении является одной из наиболее фундаментально и практически важных проблем современной химии силиконов. Ее решение позволило бы решить проблемы силиконовых материалов, связанные со слабым межмолекулярным взаимодействием, а также трудностями получения гибридных силиконовых материалов.

Для решения этой проблемы ранее нами были предложены методы анаэробного [1,2] и аэробного окисления [3,4] гидридсилоксанов и *para*-толилсилоксанов различного строения с целью получения соответствующих силикоанолов и *para*-карбоксифенилсилоксанов. Было показано, что *para*-карбоксифенилсилоксаны являются более стабильными и, следовательно, перспективными с точки зрения получения силиконовых материалов с новыми свойствами.

В предыдущей работе мы показали эффективность комбинации Со- / N-гидроксисукцинимид (NHSI) для получения как силикоанолов, так и *para*-карбоксифенилсилоксанов (схема 1, метод А). [4] Реакция является общей для получения как моно-, так и бис- и трис(*para*-карбоксифенил)силоксанов с функционализированными группами в 1,1-, 1,3-, 1,5- и 1,1,1-положениях. Однако, подход имеет ряд ограничений: не позволяет окислять полифункциональные и стерически затрудненные силиконовые производные, а также имеет индукционный период (3-5 часов), что приводит к увеличению времени достижения полной конверсии исходных субстратов (до 1-5 дней).

Целью отчетного периода было решение этих проблем, а также дальнейшее умягчение условий процесса. Как результат, были подобраны оптимальные условия окисления широкого ряда толилсилоксанов и метиларенов:  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  / N-гидроксифталид (NHPI) – каталитическая система,  $\text{O}_2$  –



окислитель, температура процесса – 30 °С, атмосферное давление (схема 1, метод В), - позволившие сократить время полной конверсии (до 1-10 часов). В оптимальных условиях с высокой эффективностью протекает окисление в том числе олиго- и полимерных, а также стерически затрудненных субстратов.

Все кремнийорганические продукты были получены и выделены в граммовых количествах и охарактеризованы с использованием комплекса физико-химических методов анализа: 1D- и 2D-ЯМР, ИК, ESI-HRMS, ГПХ и РСА.

Синтезированные *para*-карбоксифенилсилоксаны являются крайне перспективными строительными блоками и были использованы в широком ряду химических превращений для получения, в частности, пористых силиконовых материалов (MOF-ы, схема 1, (1), и HOF-ы, схема 1, (2)), кремнийорганических амидов (схема 1, (3)), а также в органическом синтезе с разрывом Si–Ar-связи (схема 1, (4)).

## Список публикаций

1. A. V. Arzumanyan, I. K. Goncharova, R.A. Novikov et.al. *Synlett*, **2018**, 29 (04), 489
2. I. K. Goncharova, A. V. Arzumanyan, S. A. Milenin, A. M. Muzafarov, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 862, 28.
3. A. V. Arzumanyan, I. K. Goncharova, R. A. Novikov et.al. *Green Chem.*, **2018**, 20, 1467.
4. I. K. Goncharova, K. P. Silaeva, A. V. Arzumanyan et.al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141 (5), 2143-2151.

Автор:

Руководитель:

Гончарова И.К.

с.н.с., к.х.н. Арзуманян А.В.

АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ C(SP<sup>3</sup>)-Н СВЯЗИ

ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна

студентка 6 курса химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова

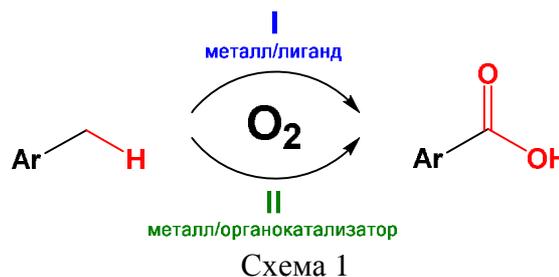
02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Гончаровой Ирины Константиновны

Реакция окисления – один из ключевых методов функционализации органических соединений. В отличие от классических окислителей (перманганаты, пероксиды, соли серебра(I), оксиды осмия(VIII) и хрома(VI), озон и др.), молекулярный кислород экономически и экологически выгоден [1], так как является самым распространённым и доступным окислителем. В связи с этим, окисление молекулярным кислородом (**аэробное окисление**) активно используются в промышленности (Вакер-процесс, радикальное окисление кумола, получение бензойной и терефталевой кислоты) [1, 2].

Для активации молекулярного кислорода необходимы жёсткие условия (нагрев, высокое давление, катализатор – соли или оксиды переходных металлов). Кроме того, основными недостатками классического аэробного окисления остаются: низкая хемо- и региоселективность и ограниченный круг подходящих субстратов. Таким образом, большинство современных исследований посвящены как модификации самого процесса окисления, так и поиску новых каталитических систем, позволяющих не только активировать молекулярный кислород при более мягких условиях, но и проводить селективное окисление субстрата [1].

В лабораторном синтезе аэробное окисление применяется для окисления связей C(sp<sup>3</sup>)-H. Наличие ароматических заместителей при (sp<sup>3</sup>)-атоме углерода, способствует более лёгкому и селективному окислению связи C(sp<sup>3</sup>)-H, поэтому для окисления субстратов Ar-C(sp<sup>3</sup>)-H. предложено большое количество методик [1,3].



Известные каталитические системы для окисления работают по механизму с активацией C-H связи или молекулярного кислорода. Стабильность образующихся интермедиатов влияет на селективность реакции и зависит от типа переходного металла в комплексе и его лигандного окружения. В настоящее время наиболее широко используются катализаторы на основе распространённых переходных металлов (M = Fe, Cu, Co, Mn) в сочетании с разнообразными N-, O- и P-содержащими лигандами (Схема 1, I), такими как Salen-лиганд, BINAP и т.д [3]. Также особое внимание уделяется низкотоксичным металл/органокаталитическим системам (Схема 1, II), позволяющим проводить окисление C-H связей селективно в относительно мягких условиях (1 атм O<sub>2</sub>, t = 25–100°C), избегая побочных процессов [4].

## Список литературы:

1. Sterckx H., Morel B., Maes B. U. W. Catalytic Aerobic Oxidation of C (sp<sup>3</sup>)- H Bonds //Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – Vol. 58. – №. 24. – P. 7946-7970.
2. Stahl S. S., Alsters P. L. (ed.). Liquid phase aerobic oxidation catalysis: industrial applications and academic perspectives. – John Wiley & Sons, 2016.
3. Shi Z. et al. Recent advances in transition-metal catalyzed reactions using molecular oxygen as the oxidant //Chemical Society Reviews. – 2012. – Vol. 41. – №. 8. – P. 3381-3430.
4. Allen S. E. et al. Aerobic copper-catalyzed organic reactions //Chemical reviews. – 2013. – Vol. 113. – №. 8. – P. 6234-6458.

Автор  
Основной докладчик

Е.С. Гуляева  
И.К. Гончарова  
17.03.2019

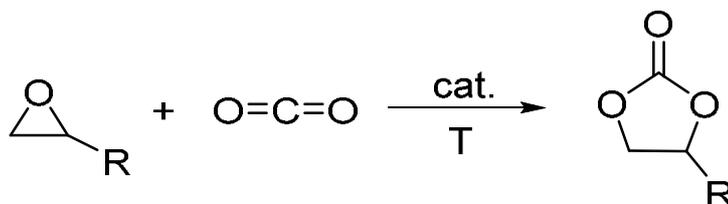
# ХИРАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ КАК ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ И ДОНОРЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В КАТАЛИЗЕ – II-ая СТУПЕНЬ ЭВОЛЮЦИИ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

ЕМЕЛЬЯНОВ *Михаил Алексеевич*

аспирант 1-го года

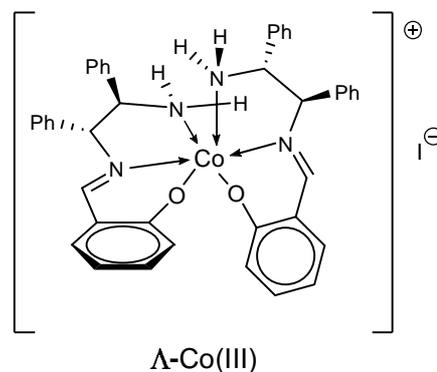
лаборатория Асимметрического катализа

Реакция раскрытия эпоксидов под действием углекислого газа является одним из зеленых методов получения циклических карбонатов. До настоящего времени в качестве катализаторов обычно использовали органокатализаторы на основе спиртов, аминов, (тио-)мочевин, обладающие свойствами доноров водородных связей. Одним из недостатков данных систем является необходимость добавления со-катализатора – четвертичной аммониевой соли, анион которой выступает в качестве иницирующего нуклеофильного агента для раскрытия эпоксидного кольца. Дополнительные отрицательные моменты: повышенные температуры реакции и высокое давление углекислого газа.



Недавно в нашей лаборатории был разработан новый класс органокатализаторов – стереохимически инертные, положительно заряженные комплексы Co(III) с хиральностью на металле, в которых сам металл не участвует в катализе, а является комплексообразователем. В комплексе аминогруппы, координированные ионом металла, превращаются в эффективные доноры водородных связей, что принципиально важно при катализе раскрытия оксиранового цикла. При этом не требуется использования внешнего источника нуклеофилов для иницирования реакции, поскольку противоион комплексов прекрасно справляется с этой задачей.

В данной работе мы продемонстрировали, что модификация лигандного окружения позволяет повысить активность данного класса катализаторов в реакции циклоприсоединения углекислого газа к окиси стирола. В ходе исследования было показано, что комплекс Co(III) на основе (1*R*,2*R*)-1,2-дифенилэтилендиамина с иодид-противанионом в количестве 2 моль. % позволяет проводить данную реакцию при комнатной температуре и атмосферном давлении CO<sub>2</sub> с 93% конверсией.



**Автор:**

асп. Емельянов М.А.

**Руководители:**

д.х.н., зав. лаб. Малеев В.И.  
к.х.н., с.н.с. Ларионов В.А.

03.03.2020

## РОЛЬ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ПРИМЕРЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА

**УШАКОВ Иван Евгеньевич**

Аспирант 1-го года

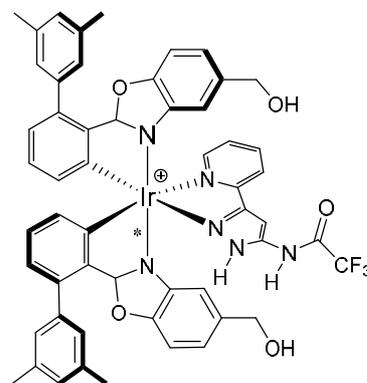
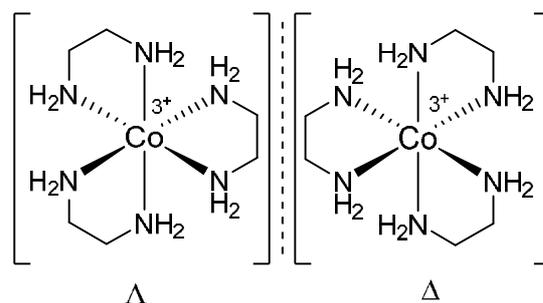
02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Емельянова Михаила Алексеевича

Водородные связи играют важную роль в процессах активации различных биологических систем, а также в органическом синтезе. Так Takemoto Y. впервые предложил использование хиральных органокатализаторов с донорами водородных связей на основе тиомочевин для синтеза биологически активных соединений в энантимерно чистом виде [1].

Группой Глэдиша впервые была предложена концепция использования в качестве органокатализатора металлокомплекса с донорами водородных связей, имеющего "хиральность на металле", в котором ион металла не участвует непосредственно в каталитическом процессе, а активирует лигандное окружение, увеличивая каталитическую активность связанных с ним доноров водородных связей. Положительно заряженные хиральные октаэдрические комплексы этого типа на основе Co (III) были использованы в качестве катализатора реакции присоединения по Михаэлю, в которой энантимерный избыток (*ee*) составил 33% [2]. Для увеличения энантимерной чистоты реакции в дальнейшем стали использоваться комплексы с хиральностью как на металле, так и в самом лиганде, что позволило увеличить *ee* до 98% [3].

В 2013 году Меггерс получил октаэдрический комплекс Ir (III) с "хиральностью на металле", в котором присутствует дополнительный пиридилпиразольный лиганд, являющийся донором водородных связей, с участием которого протекает каталитическая реакция. Благодаря использованию данного комплекса в реакциях гидрирования замещенных нитроалкенов удалось достичь *ee* 99% [4]. Позднее Меггерс модифицировал данный комплекс, используя в качестве дополнительного лиганда биспиразол с двумя каталитическими центрами, что позволило еще больше увеличить каталитическую активность и проводить данную реакцию с загрузкой катализатора 0.004 мол. % и показателе TON до 20250 [5].



### Список литературы:

1. Takemoto Y., *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 4299
2. Ganzmann C, Gladysz J.A, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 5397
3. Lewis K.G, Ghosh S.K, Bhuvanesh N., Gladysz J.A, *ACS Cent. Sci.*, **2015**, 1, 50
4. Chen L.-A., Xu W., Huang B., Ma J., Wang L., Xi J, Harms K, Gong L., Meggers E, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 10598
5. Meggers E., Gong L., Wiest O et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(28), 8774

**Автор:**

**Основной докладчик:**

Ушаков И. Е.

Емельянов М. А.

16.03.2020

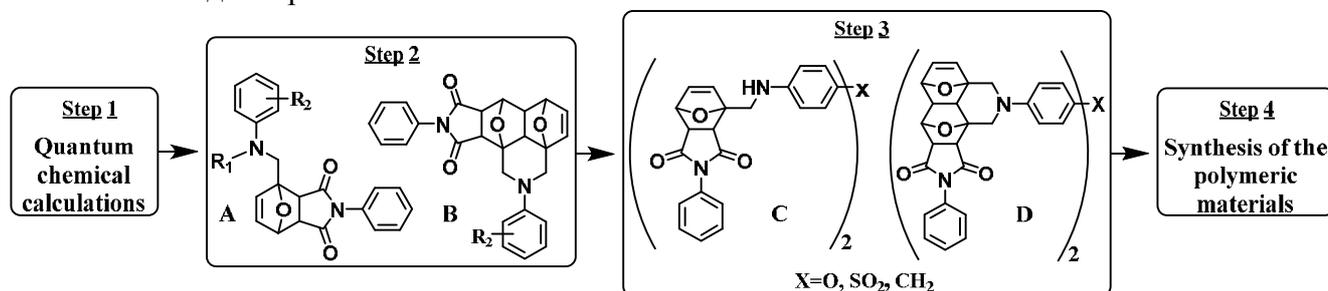
# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА НА ПРИМЕРЕ ПАРЫ ФУРАН-МАЛЕИМИД

*ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна*  
*аспирантка 2-го года*

лаборатория **Центр исследования строения молекул**

Самовосстанавливающиеся материалы – перспективный класс «умных» материалов, обладающих способностью в автономном режиме или под воздействием внешних стимулов восстанавливать целостность структуры и физико-механические свойства. Один из самых перспективных методов достижения свойства самовосстановления – это создание полимерных соединений на основе обратимых ковалентных взаимодействий. Особенно стоит выделить термически обратимую реакцию Дильса-Альдера, при использовании которой самовосстановление становится возможным благодаря проведению последовательных ретро- и прямой реакций Дильса-Альдера в области материала, подвергшейся повреждению. Для создания самовосстанавливающихся полимерных материалов на основе реакции Дильса-Альдера наиболее часто используется пара фуран-малеимид. К сожалению, в настоящий момент большая часть работ, посвященных созданию самовосстанавливающихся материалов, базируется на методе проб и ошибок, а получаемые материалы, демонстрируют относительно невысокие физико-механические свойства.

Целью настоящей работы стал переход к методу рационального дизайна полимерных самовосстанавливающихся материалов, который позволил бы избежать вышеперечисленных недостатков. Для решения этой задачи была синтезирована серия структурно близких соединений путем взаимодействия замещенных фуранов с N-фенилмалеимидом, были проведены измерения термодинамических параметров реакции ретро-Дильса-Альдера методом ДСК и выполнено их сравнение с данными, полученными в результате квантовохимических расчётов, полученные соединения были изучены в твердой фазе методом РСА и ИК, а также в растворе методами ИК и ЯМР. Для получения модельных соединений типа А-D была предложена двухстадийная синтетическая схема, состоящая из реакций восстановительного аминирования и реакции Дильса-Альдера. К достоинствам предложенного подхода стоит отнести: структурную простоту целевых соединений, лаконичный синтез, использование недорогих промышленно производимых аминов в качестве исходных реагентов.



## Список публикаций

1. Zakharova D. V., Pavlov A. A., Polezhaev A. V. Synthesis of self-healing polymers precursors from available bio-renewable raw materials //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 683. – №. 1. – С. 012002.

**Автор:**

**Захарова Д.В.**

**Руководитель:**

**к.х.н., ст.н.с. Полежаев А.В.**

**01.03.2019**

# САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

**ВОЛОДИН Александр Дмитриевич**

Аспирант 3-го года

02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Захаровой Дарьи Всеволодовны

Самовосстанавливающиеся (или самозалечивающиеся) материалы привлекают все больший интерес в последнее десятилетие [1-4]. На данный момент синтетические самовосстанавливающиеся системы реализуются, в основном, в полимерных материалах. Их можно разделить на два типа: «примесные», где используются специальные добавки и катализаторы, обеспечивающие «самозалечивание», и «беспримесные», в которых свойство самовосстановления заложено в структуру полимера. «Примесные» полимерные материалы требуют меньших затрат при разработке и производстве, но с повышением доли примесей снижаются прочностные характеристики материала. «Беспримесные» самозалечивающиеся полимеры лишены подобного недостатка, но их разработка и производство обходится значительно дороже.

Среди «беспримесных» материалов в качестве ключевой реакции чаще всего используется реакция Дильса-Альдера и окисление-восстановление тиолов. Окислителем, требуемым для образования –S–S– мостиков, может выступать кислород воздуха. Но, в этом случае, окисление проходит только на поверхности образца. Реакция Дильса-Альдера, напротив, не требует окислителя, а для активации используется термическое воздействие.

Наиболее распространёнными субстратами для подобной реакции являются производные фурана и малеимида (рисунок 1). Данная реакция имеет относительно низкую энергию активации, и как следствие, проходит в мягких условиях. Легкость протекания процесса связана с несколькими факторами. Во-первых, диен фиксирован в реакционноспособной *cis*-конформации. Во-вторых, диен имеет электронно-донорную группу (неподелённая пара кислорода в сопряжении), а диенофил (алкен) – акцепторную. Благодаря этим заместителям энергии взаимодействующих орбиталей сближаются, и реакция проходит проще. Также благодаря стерическому напряжению в цикле фурана, реакционные центры диена расположены ближе, чем в ациклических субстратах, что также снижает энергию активации процесса. Таким образом, обратимая реакция Дильса-Альдера является весьма перспективным подходом для реализации термически-активируемого самовосстановления [5].

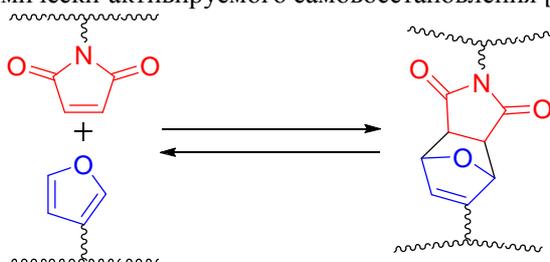


Рисунок 1

Список литературы:

- 1.Chen X. A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material // Science. — 2002. — Vol. 295, № 5560. — P. 1698–1702.
- 2.Tian Q., Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q. A thermally remendable epoxy resin // Journal of Materials Chemistry. — 2009. — Vol. 19, № 9. — P. 1289.
- 3.Canadell J., Fischer H., De With G., van Benthem R.A.T.M. Stereoisomeric effects in thermo-remendable polymer networks based on Diels-Alder crosslink reactions // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. — 2010. — Vol. 48, № 15. — P. 3456–3467.
- 4.Billiet S., Hillewaere X.K.D., Teixeira R.F.A., Du Prez F.E. Chemistry of Crosslinking Processes for Self-Healing Polymers // Macromolecular Rapid Communications. — 2013. — Vol. 34, № 4. — P. 290–309.
- 5.Self-healing Materials / ed. Hager M.D., van der Zwaag S., Schubert U.S. — Cham: Springer International Publishing. 2016. — Vol. 273.

Автор:

Основной докладчик:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

А. Д. Володин

Д. В. Захарова

19.03.2020

## Rh-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ К КАРБОНИЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

*ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич*

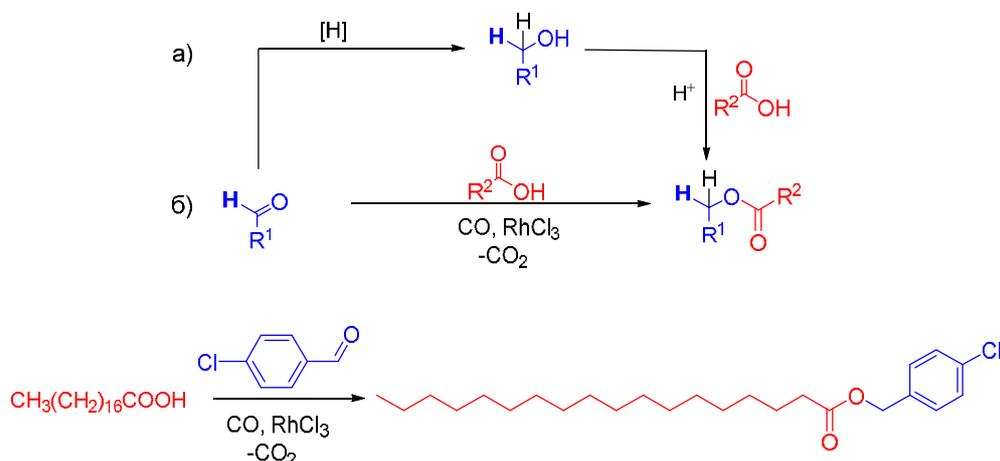
аспирант 1-го года

группа **Эффективного катализа**

Сложные эфиры находят широкое применение в таких областях как медицина, сельское хозяйство, парфюмерия и пищевая промышленность.

Классический способ синтеза сложных эфиров (схема 1а) заключается в первоначальном синтезе спиртов, как правило, из соответствующих промышленно доступных карбонильных соединений, с последующим проведением реакции этерификации. Такой метод не является атом-экономичным, так как проводится в две стадии и требует больших затрат энергии. Разработка новых методов синтеза сложных эфиров из промышленно доступных карбонильных соединений, позволяющих получать их в меньшее число стадий в более мягких условиях, является актуальной задачей на сегодняшний день.

Целью данной работы является исследование каталитической активности родиевых катализаторов в реакциях присоединения карбоновых кислот к карбонильным соединениям с использованием СО в качестве восстановителя (схема 1б).



**Схема 1.** Восстановительное присоединение карбоновых кислот к карбонильным соединениям

За отчетный год была проведена оптимизация условий реакции, найден лучший катализатор на основе родия ( $\text{RhCl}_3$ ) и был использован широкий круг субстратов, в том числе жирных кислот.

**Автор:**

**Руководитель :**

В.С. Островский

с.н.с., к.х.н. Д.А. Чусов

03.03.2020

## ПРИМЕНЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

**МИНЯЙЛО** Екатерина Олеговна

аспирант 1-ого года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Островского Владимира Сергеевича

Сложные эфиры – это функциональные производные карбоновых кислот, в молекулах которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал (рис. 1).

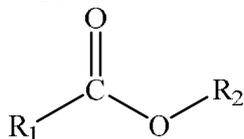


Рисунок 1. Общая структурная формула сложных эфиров

Сложные эфиры представляют собой обширный класс органических соединений как природного, так и синтетического характера. В зависимости от длины и типа углеводородного радикала, сложные эфиры могут иметь различное агрегатное состояние и запах. Большое разнообразие возможных структур сложных эфиров обуславливает их применение в различных областях промышленности и химической технологии [1 – 4] (рис. 2).

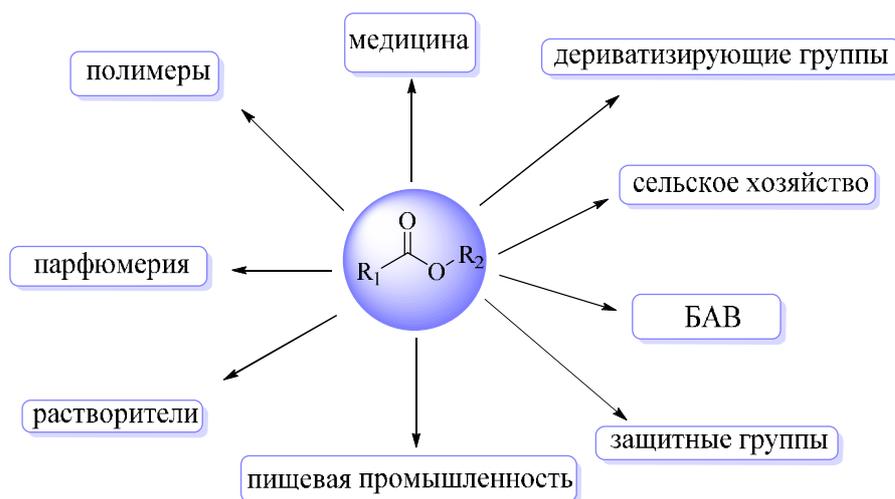


Рисунок 2. Сферы применения сложных эфиров

В докладе будут освещены основные сферы прикладного применения сложных эфиров различного строения.

### Список литературы

1. Jean-Francois Carpentier, Sophie M. Guillaume, Hui Li, Rama Shakaroun// Recent Advances in Metal-Mediated Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Functional Cyclic Esters towards Well defined Poly(hydroxy acid)s // Chemistry - A European Journal. **2019**. Vol. 26. Issue 1.
2. Jong-Won Lee, Cong T Trinh // Towards Renewable Flavors, Fragrances, And Beyond. Current Opinion in Biotechnology. **2020**. Vol. 61. pp. 168–180.
3. Matthew C. Leech, Kevin Lam // Electrosynthesis Using Carboxylic Acid Derivatives: New Tricks for Old Reactions. Accounts of Chemical Research. **2020**. Vol. 53. pp. 121-134.
4. Lee, W.J., Zhang, Z., Lai, O.M., Tan, C.P., Wang, Y. // Diacylglycerol In Food Industry: Synthesis Methods, Functionalities, Health Benefits, Potential Risks And Drawbacks. Trends in Food Science & Technology. **2020**. Vol. 97. pp. 114 – 125.

**Автор:**

**Миняйло Е.О.** 16.03.2020

**Основной докладчик:**

**Островский В.С.** 16.03.2020

# МЕТАЛЛОКАТАЛИЗИРУЕМАЯ СH-АКТИВАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АЦЕТИЛЕНАМИ В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ И ИХ АНАЛОГОВ

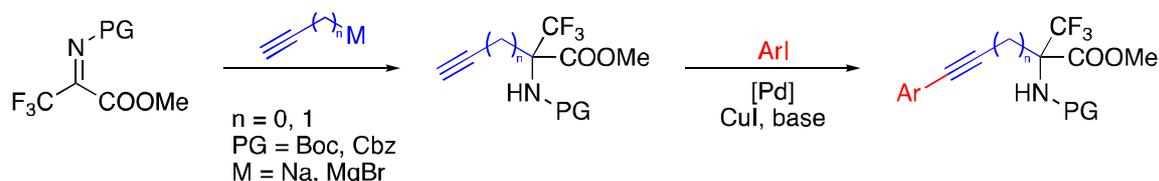
*ПЕТРОПАВЛОВСКИХ Дмитрий Александрович*

аспирант 1-го года

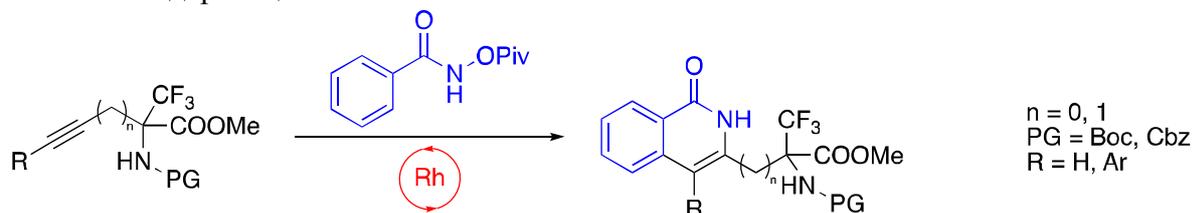
лаборатория **Экологической химии**

Развитие металлокомплексного катализа привело к созданию новых и чрезвычайно эффективных подходов к синтезу различного рода соединений. В частности, последние годы особый интерес уделяется методам активации инертных в обычных реакциях связей С–Н, что открывает сравнительно эффективный и удобный путь к синтезу широкого ряда веществ с высокой селективностью, экономией атомов, а также выходами, близкими к количественным. Сочетание такой СH-активации с другими важными методами, например, аннелированием, позволяет осуществлять каскадные трансформации, приводящие к самым разнообразным гетероциклическим структурам с высокой эффективностью и за меньшее число стадий. Как правило, для таких превращений используют ароматические соединения, содержащие направляющую группу и различные замещенные интернальные или терминальные ацетилены.

В нашей научной группе разработали оригинальный подход к синтезу  $\alpha$ -аминокислот, содержащих фармакофорную  $\text{CF}_3$ -группу и тройную углерод-углеродную связь:



Продолжая исследования в данной области, нами были изучены реакции СH-активации/[n+2]-аннелирования как терминальных, так и интернальных  $\alpha$ - $\text{CF}_3$ -содержащих  $\alpha$ -аминокислот с эфирами арилгидроксамовых кислот в условиях катализа комплексами родия. В результате синтезирована серия ранее недоступных производных изохинолинонсодержащих аминокислот:



На данном этапе исследований проводится оптимизация условий синтеза и подбор наиболее эффективного сочетания компонентов каталитической системы для получения фторсодержащих изохинолинонов. В дальнейшем планируется изучить эффективность других переходных металлов, влияние их лигандного окружения на результат СH-функционализации, а также возможность протекания реакций с аренами, содержащими иные направляющие группы.

**Автор:**

Д. А. Петропавловских

**Руководитель:**

зав. лабораторией, д.х.н. С. Н. Осипов

3 марта 2020 г.

# ОБОХ

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ СВЯЗЕЙ C<sub>sp2</sub>-H КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**КУТУМОВ** Сергей Петрович

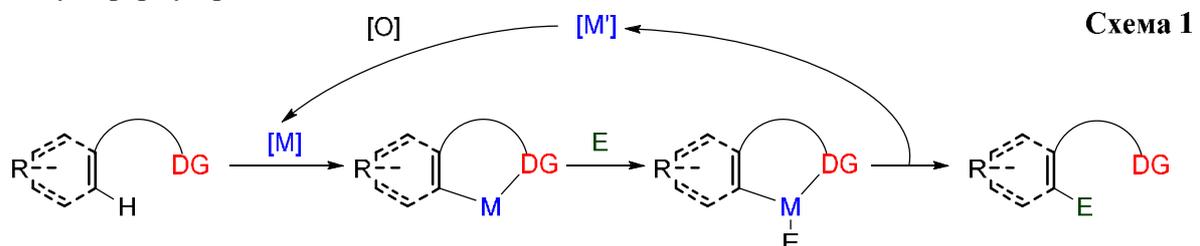
аспирант 1-го года

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Петропавловских Дмитрия Александровича

Реакции прямой функционализации связей C<sub>sp2</sub>-H представляют собой перспективный класс химических превращений, поскольку значительно сокращают число стадий химического синтеза и упрощают его в целом, а также удовлетворяют принципу атомной экономии. Из-за высокой стабильности связей C<sub>sp2</sub>-H, до недавнего времени реакции такого типа чаще всего требовали жестких условий и не подходили для синтеза сложных лабильных молекул. Однако, с развитием металл-катализируемой C<sub>sp2</sub>-H активации появилась возможность селективного проведения таких процессов в мягких условиях – при комнатной температуре, в отсутствие кислот и оснований, а также сильных окислителей – но ценой введения направляющих групп [1].

Как правило, каталитический цикл состоит из нескольких основных стадий. На первой происходит координация комплекса переходного металла (чаще всего родия, платины или других металлов d-блока) по направляющей, обычно азот-(-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, =NR, -CONR и др.) или кислород-(-OR, -COOR, OH и др.) содержащей, группе. Далее происходит его внедрение по связи C-H, в случае ароматических субстратов находящейся в *орто*-положении (реже – в *мета*-) по отношению к направляющей группе. После этого промежуточный продукт взаимодействует с электрофильным компонентом (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, R<sub>1</sub>C≡CR<sub>2</sub>, RHal и др.). На последней стадии происходит распад полученного комплекса с образованием конечного продукта и высвобождением катализатора, который переводится в активную форму при помощи окислителя (Схема 1) [2].



DG - направляющая группа (-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, =NR, -CONR и др.)

[M]: катализатор на основе Pd, Rh, Ru, Ir, Cu, Ni, Fe, Co, Mn

E: R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, R<sub>1</sub>C≡CR<sub>2</sub>, RHal, ArX (X= B(OR)<sub>2</sub>, Si(OR)<sub>3</sub>, H) и др.

Образование связей: C<sub>sp2</sub>-C, C<sub>sp2</sub>-N,  
C<sub>sp2</sub>-B, C<sub>sp2</sub>-O, C<sub>sp2</sub>-S, C<sub>sp2</sub>-X

Появление мягких методов активации C-H связей позволило сформировать концепцию функционализации на поздней стадии (LSF – late-stage functionalization), в которой соответствующие связи молекул лекарственных средств подвергаются функционализации с образованием соединений-аналогов. Таким образом, их получение и исследование значительно упрощается [3].

### Список литературы:

1. Gensch T., Hopkinson M.N., Glorius F., Wencel-Delord J. Mild metal-catalyzed C-H activation: examples and concepts // Chem. Soc. Rev. – 2016. - V. 45. № 10. – P. 2900-2936.
2. Chen Z., Wang B., Zhang J., Yu W., Liu Z., Zhang Y. Transition metal-catalyzed C-H bond functionalizations by the use of diverse directing groups // Org. Chem. Front. – 2015. – V. 2. № 9. – P. 1107-1295.
3. Cernak T., Dykstra K.D., Tyagarajan S., Vachal P., Krska S.W. The medicinal chemist's toolbox for late stage functionalization of drug-like molecules // Chem. Soc. Rev. – 2016. – V. 45. № 3 – P. 546-576.

Автор:

Основной докладчик:

Кутумов С.П., 17.03.2020

Петропавловских Д.А., 17.03.2020

## ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИНОВ К КАРБОНИЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

*ПОДЪЯЧЕВА Евгения Сергеевна*

аспирантка 3-го года

группа **Эффективного катализа**

Вазизион является родоначальником семейства хиназолиновых алкалоидов, которые обладают широким спектром биологической активности. В данной работе был предложен полный синтез вазизиона, деоксивазизиона и его производных, изаиндигатона, луотонина и рутакарпина (Схема 1). Исследование восстановительного потенциала пентакарбонила железа в данном процессе показало, что реакцию можно остановить на стадии образования трициклической хиназолиновой структуры или провести полное восстановление до соответствующего анилина. Субстратная специфичность подтвердила общность данного процесса.

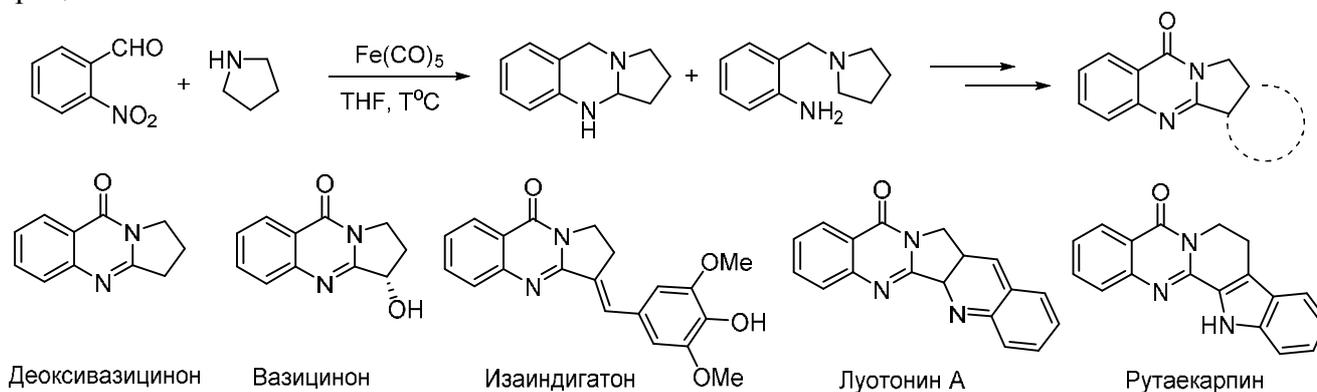


Схема 1. Хианазолиновые алкалоиды и их синтез

Другим направлением исследований за отчетный период являлось изучение активности новых флуоренильных комплексов (Схема 2) в реакции восстановительного аминирования с использованием монооксида углерода в качестве восстановительного агента. Было показано, что наиболее активным катализатором является циклопентадиенил-иридий-флуоренильный комплекс (**K3**). Субстратная специфичность показала, что в данный процесс вступают алифатические и ароматические альдегиды и кетоны, первичные и вторичные амины.

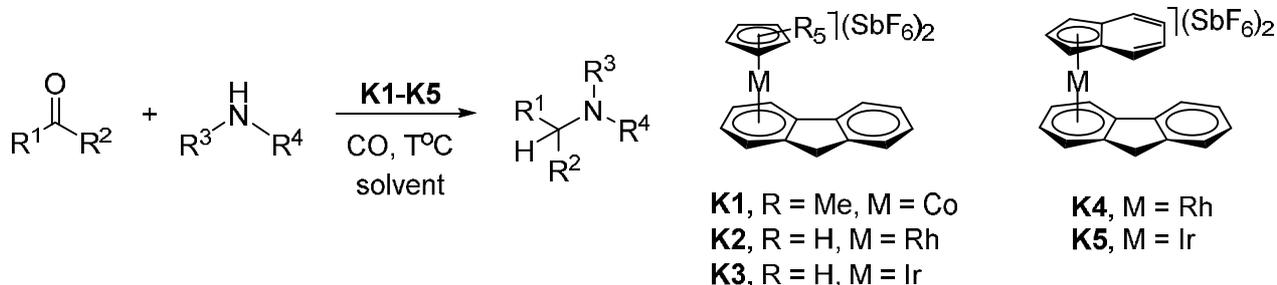


Схема 2. Новые флуоренильные комплексы как катализаторы восстановительного аминирования с монооксидом углерода

[1] V.B. Kharitonov, E. Podyacheva, Y.V. Nelyubina, D.V. Muratov, A.S. Peregudov, G.L. Denisov, D. Chusov, D.A. Loginov, Fluorene complexes of group 9 metals: fluorene effect and application for reductive amination // *Organometallics*, **2019**, 38, 3151-3158

**Автор:**

**Руководитель:**

Е.С. Подьячева  
с.н.с., к.х.н. Д.А. Чусов  
03.03.2020

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АЛКАЛОИДОВ НА ОСНОВЕ ХИНАЗОЛИНОНА

СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна

аспирант 3-го года

02.00.03 "Органическая химия", 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Подъячевой Евгении Сергеевны

Хиназолиноновые алкалоиды, в частности, луотонин А и рутаекарпин и их производные обладают широким спектром биологической активности [1].

Луотонин А, впервые выделенный из растительного сырья *Peganum nigellastrum*, обладает противоопухолевыми свойствами [2]. При введении в кольцо А луотонина А ОН-группы, атома F или метилendioкси группы происходит рост противоопухолевой активности для клеток HL-60 (миелоидный лейкоз человека) (IC<sub>50</sub> уменьшается) [2]. Изменение размера цикла С не приводит к увеличению активности [3]. Введение ОН группы в положение 9, метоксигруппы или атома Cl в положение 7 приводит к снижению противоопухолевой активности по отношению к HeLa (рак шейки матки человека), ADR-Res (устойчивый к адриамицину рак молочной железы) и MCF7 (рак молочной железы).

Алкалоид рутаекарпин, полученный из *Evodia rutaecarpa*, обладает широким спектром биологических свойств, таких как противоопухолевые, противовоспалительные, обезболивающие и другие [4]. Модификация структуры рутаекарпина способствует селективности по отношению к определенным линиям раковых клеток [5]. Введение метоксигруппы в положение 11 способствует значительному увеличению цитотоксичности по отношению к клеткам A549/ATCC (рак легких) и 786-0 (рак почек), в то время как производное с метилendioксигруппой более селективно воздействует на линию клеток OVCAR-4 (рак яичников). Производное рутаекарпина с SMe-группой в положении 2 обладает очень высокой цитотоксичностью по отношению к CNS U251 (клеткам глиобластомы) [6].

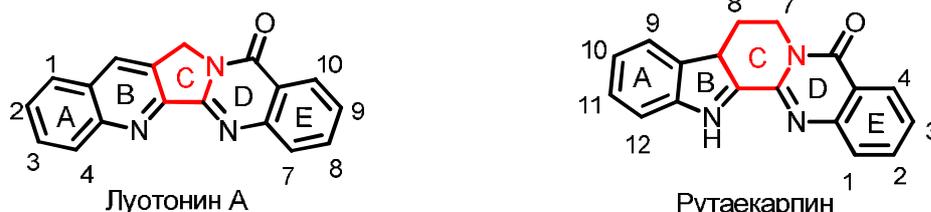


Рис.1 Структуры хиназолиноновых алкалоидов

Список литературы:

- 1) S.B. Mshaske, N.P. Argade, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 9787-9826.
- 2) A. F. M. M. Rahman, D. H. Kim, J.L. Liang, E.S. Lee, Y. Na, K. Y. Jun, Y. Kwon, Y. Jahng, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2008**, 29, 1988-1992.
- 3) E.S. Lee, J.G. Park, S.I. Kim, Y. Jahng, *Heterocycles*, **2006**, 68, 151-158.
- 4) J. Sheu, *Cardiovasc. Drug Rev.*, **1999**, 17, 237-245.
- 5) S.H. Lee, J.-K. Son, B.S. Jeong, T.-C. Jeong, H.W. Chang, E.-S. Lee, Y. Jahng, *Molecules*, **2008**, 13, 272-300.
- 6) B. Baruah, K. Dasu, B. Vaitilingam, P. Mamnoor, P. Penubaka, S. Rajagopal, K. Yeleswarapu, // *Bioorg. Med. Chem.*, **2004**, 12, 1991-1994.

Автор:

Основной докладчик:

Столетова Н.В.

Подъячева Е.С.

17.03.2020

# СИНТЕЗ БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ДНК

УСТИМОВА Мария Алексеевна

аспирантка 2-го года

лаборатория **Фотоактивных супрамолекулярных систем**

Благодаря своей способности взаимодействовать с ДНК стироловые красители являются перспективным классом для разработки терапевтических средств и флуоресцентных маркеров. Целью настоящего диссертационного исследования является синтез различного состава и строения бисстириловых красителей, изучение их связывания с молекулой дц-ДНК (двухцепочечной ДНК) а также влияния их структуры на модель и эффективность комплексообразования. Задачей 2-го года исследований являлся синтез заряженных бисстириловых красителей несимметричной и симметричной структуры, в которых моностириловые фрагменты связаны между собой пропильным линкером, и изучение влияния строения красителя на взаимодействие с дц-ДНК.

В данной работе были синтезированы гомо- и гетеро-димерные стироловые красители, содержащие в фенильном ядре метокси- и диметиламино-группу и связанные между собой через гетероциклический фрагмент пропильным линкером. Также для понимания образования комплексов бисстириловых красителей с ДНК посредством анализа взаимодействия отдельных фрагментов были синтезированы моностириловые аналоги. (Схема 1)

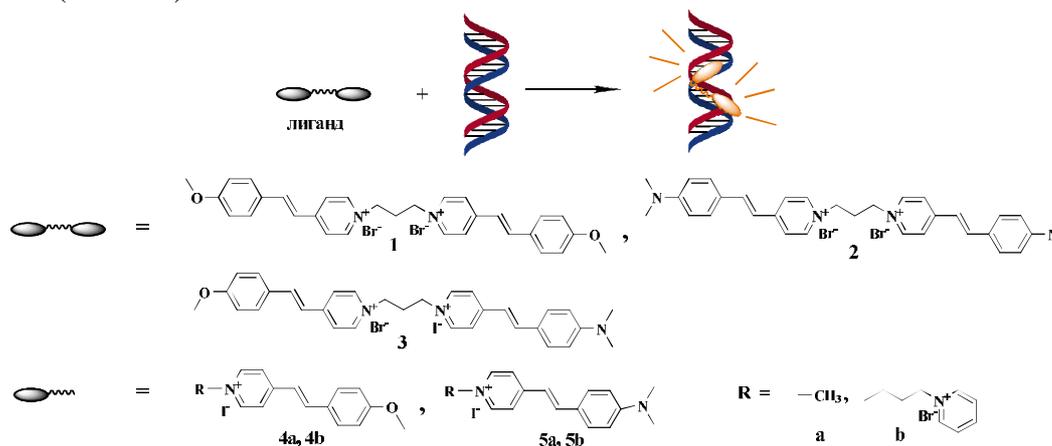


Схема 1

Методами оптической спектроскопии и спектроскопии кругового дихроизма было исследовано взаимодействие красителей **1**, **2**, **3** с дц-ДНК (тимуса теленка). Полученные результаты позволяют установить факт взаимодействия лигандов с ДНК. В присутствии недостатка ДНК бисстириловые красители образуют агрегаты на поверхности биополимера, которые с последующим увеличением концентрации ДНК распадаются, при этом краситель залегает в малую бороздку ДНК. Бисстириловые лиганды проявляют ярко выраженное усиление флуоресценции и небольшой гипсохромный сдвиг при взаимодействии с ДНК. Наиболее интенсивное разгорание флуоресценции наблюдалось у красителя **2** (в 58 раз).

### Список публикаций:

1. Устимова М.А., Федорова О.А. Синтез новых моностириловых красителей для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2019 – Том 33 – № 7 – С. 27-29.
2. Ustimova M.A., Chernikova P.A., Shepel N.E., Fedorov Y.V., Fedorova O.A. Effect of N-substituent in 4-styrylpyridinium dyes on their binding to DNA. // *Mendeleev Communications*. – 2020. – Том. 30 – С. 217-219.

Автор:

Руководители:

Устимова М.А.  
проф., д.х.н. Федорова О.А.  
д.х.н. Федоров Ю.В.  
03.03.2020

# ОБОХ

## КОМПЛЕКСОНЫ ДЛЯ МАЛОЙ БОРОЗДКИ ДНК И ИХ БИОМЕДИЦИНСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

*МОИСЕВА Александра Андреевна*

аспирант 2-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Устимовой Марии Алексеевны

Широко известно, что молекула ДНК способна связываться с различными по своей природе соединениями. Чаще всего, это влечет за собой изменение структуры ДНК, нарушение процесса передачи генетической информации (репликации, транскрипции и трансляции), остановку синтеза белка, что впоследствии может привести к генетическим аномалиям. На этих принципах основана терапия различных заболеваний, в том числе онкологических, а также патологий, возникающих из-за действия чужеродных микроорганизмов<sup>1</sup>.

Существует несколько видов взаимодействия между низкомолекулярными соединениями и молекулой ДНК, среди которых рассмотрим связывание лиганда с бороздками данного биополимера (Рис.1. А). Интересной особенностью этого механизма взаимодействия является тот факт, что к малой бороздке ДНК имеют сродство небольшие органические соединения, обычно с вытянутой, длинной структурой, а к большой бороздке – белки, способные связываться с ней из-за отсутствия стерических затруднений<sup>2</sup>.

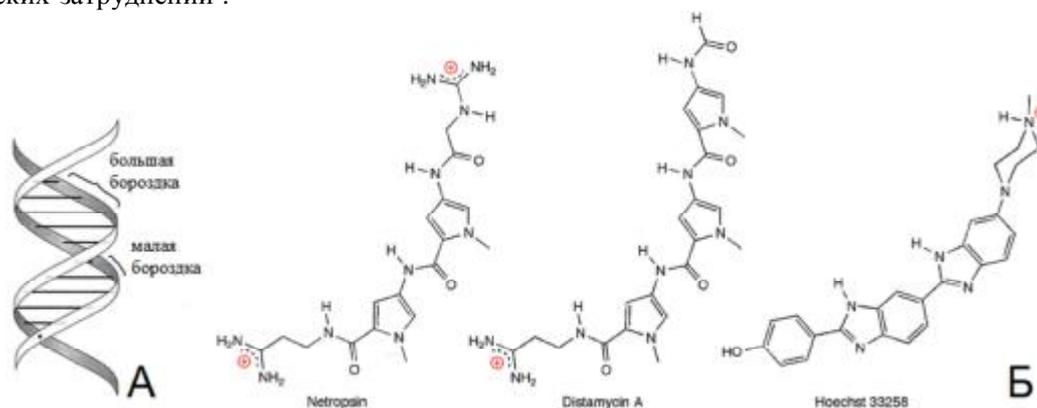


Рисунок 1. А: малая и большая бороздка двухцепочечной ДНК;

Б: примеры лигандов малой бороздки ДНК

Лиганды, залегающие в малую бороздку ДНК часто состоят из нескольких простых ароматических колец, таких как пиррол, фуран, бензол, имидазол и др. Многие из таких соединений дают интенсивную флуоресценцию при связывании с ДНК, на этом основан один из методов детектирования данного вида взаимодействия<sup>1,3</sup>.

Примерами соединений, образующих комплексы с ДНК при связывании с малой бороздкой биополимера, могут служить некоторые известные противовирусные, антибактериальные препараты и вещества с противоопухолевой активностью. Например, пиррол-амидиновые антибиотики нетропсин и дистамицин А (Рис.1. Б) способны избирательно взаимодействовать с участками малой бороздки, обогащенными аденин-тиминовыми парами оснований, и образовывать устойчивые комплексы. Похожими свойствами обладают структуры лекситропсинов с последовательностью имидазол-пиррол-пирроловых колец в молекуле, соединенных пептидными связями, и некоторые полиамидные лиганды, обладающие противораковой активностью. Также хорошо изучены структуры и свойства комплексов ДНК с различными флуоресцентными красителями, такими как 3-гидроксифлавоны, стироловыми производными имидазо[1,2-а]пиридина или соединением Хехст (Hoechst) 33258, используемыми при биовизуализации, измерениях и медицинской диагностике<sup>2,3</sup>.

Список литературы:

1. S. Bhaduri *et al.* *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 1051–1086.
2. A. Rahman *et al.* *Med. Chem. Commun.* **2019**, *10*, 26–40.
3. *Nucleic Acids in Chemistry and Biology: 3rd edition* / ed. G.M. Blackburn // RCS Publishing – **2006**.

**Автор:**

**Основной докладчик:**

А.А. Моисеева

М.А. Устимова

17.03.2020

# МЕТАЛЛОКАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ЕНИНОВ И АЛЛЕНИНОВ В СИНТЕЗЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ $\alpha$ -CF<sub>3</sub>- $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ

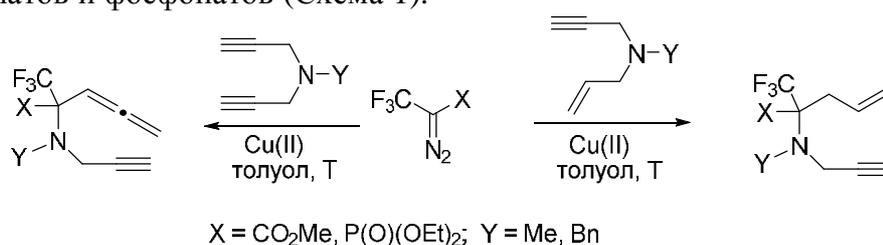
**ФИЛИПОВА Анна Николаевна**

аспирантка 2-го года

лаборатория Экологической химии

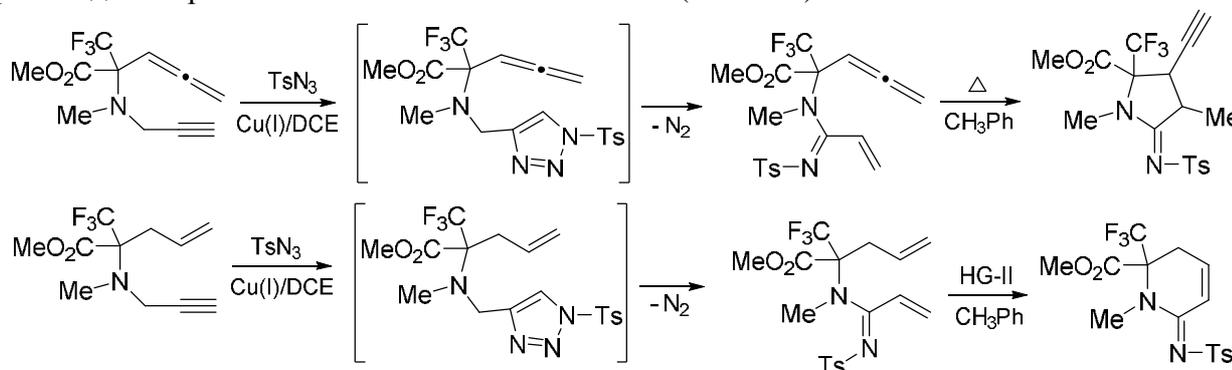
Интерес к  $\beta$ -фторсодержащим производным  $\alpha$ -аминокислот связан с их способностью необратимо ингибировать ряд важных ферментов, проявляя при этом различные типы биоактивности. Среди них особое внимание привлекают  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-производные из-за уникальных свойств CF<sub>3</sub>-группы, таких как высокая электроотрицательность, липофильность, а также склонностью к образованию прочных водородных связей с атомами фтора. С другой стороны, известно, что введение циклических  $\alpha$ -аминокислот в пептиды приводит к повышению их конформационной жесткости и устойчивости по отношению к протеолитическим ферментам.

В нашей лаборатории был разработан эффективный метод синтеза алленин- и енинсодержащих  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>- $\alpha$ -аминокислот и их фосфорных аналогов, основанный на [2,3]-сигматропной перегруппировке илидов азота, образующихся *in situ* из доступных CF<sub>3</sub>-диазокарбоксилатов и фосфонатов (Схема 1).



**Схема 1**

В настоящей работе впервые исследованы Cu(I)-катализируемые реакции енин- и алленинсодержащих  $\alpha$ -аминокислот с тозилазидом. Установлено, что первичные продукты 1,3-диполярного циклоприсоединения (1,2,3-триазолы) спонтанно перегруппировываются, теряя азот, в стабильные ненасыщенные амидины, которые оказались удобными предшественниками в синтезе циклических  $\alpha$ -аминокислот, таких как CF<sub>3</sub>-содержащие производные пролина и пипеколиновой кислоты (Схема 2).



**Схема 2**

**Автор:**

**Руководитель:**

А. Н. Филиппова  
зав. лабораторией, д.х.н. С. Н. Осипов  
3 марта 2020 г.

# ОБОХ

## ПОДХОДЫ К ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ НЕПРОТЕИНОГЕННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОКИСЛОТ

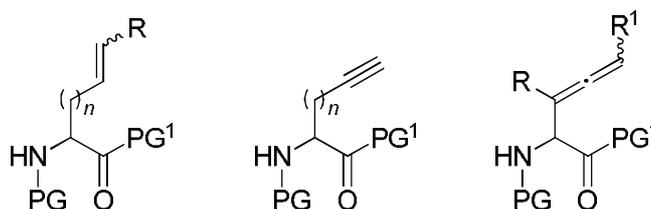
*НУРЖАНОВА* Елизавета Руслановна

студентка 5-го курса РХТУ им. Менделеева

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Филипповой Анны Николаевны

Непредельные аминокислоты представляют собой класс непротеиногенных аминокислот, играющий большую роль в органическом синтезе (Рис. 1). Они зарекомендовали себя как удобные субстраты для целого ряда трансформаций, в частности, реакций функционализации, катализируемых соединениями переходных металлов. Особого внимания заслуживают реакции метатезиса, которые нашли широкое применение в различных областях химии, биологии и материаловедения [1].



**Рис. 1.** Алифатические ненасыщенные  $\alpha$ -Н- $\alpha$ -аминокислоты

Несмотря на преобладание реакций трансформации алкенов, в литературе появляется все больше примеров метатезиса аминокислот с алкиновым фрагментом [2]. Кроме того, огромный толчок в развитии этой области связан с применением клик-реакции медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения.

В то же время, из-за наличия реакционноспособных кратных связей, позволяющих легко вводить практически любые функциональные группы,  $\alpha$ -ненасыщенные аминокислоты в настоящее время играют важную роль в разработке новых биологически активных пептидов и пептидомиметиков в качестве потенциальных лекарственных препаратов [3]. Трансформации непредельных аминокислот в комбинации с введением фторалкильных заместителей зарекомендовали себя в качестве эффективного подхода к синтезу лекарств [4]. Получаемые соединения способны селективно и необратимо блокировать активность ряда важных ферментов, проявляя антибактериальные, антигипертензивные, карциностатические и цитотоксические свойства.

Таким образом, ненасыщенные аминокислоты только начали раскрывать свой потенциал, и разработка новой методологии их функционализации является одной из актуальных задач современной органической химии.

Список литературы:

1. Rutjes, F. P. J. T.; Wolf, L. B.; Schoemaker, H. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 24, 4197–4212.
2. Fürstner, A.; De Souza, D.; Parra-Rapado, L.; Jensen, J. T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 5358–5360.
3. Kaiser, J.; Kinderman, S. S.; van Esseveldt, B. C. J.; van Delft, F. L.; Schoemaker, H. E.; Blaauw, R. H.; Rutjes, F. P. J. T. *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 3435–3467.
4. Shchetnikov, G. T.; Zotova, M. A.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; Osipov, S. N. *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 8, 1587–1592.

Автор: \_\_\_\_\_

Е.Р.Нуржанова

Основной докладчик: \_\_\_\_\_

А.Н.Филиппова

17.03.20

## ЭВОЛЮЦИЯ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРОВ – ПАРАДОКСАЛЬНЫЙ ОРГАНОКАТАЛИЗ

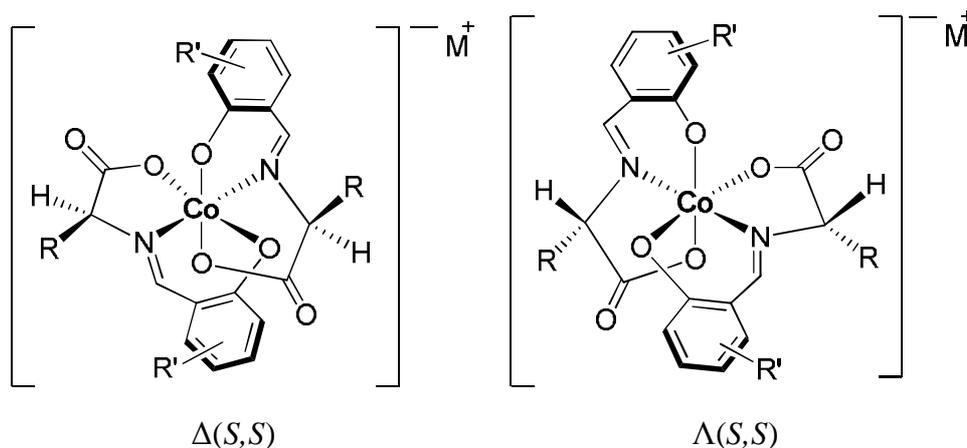
*ХРОМОВА Ольга Викторовна*

аспирантка 1-го года

лаборатория Асимметрического катализа

Органокатализ является одной из основных ветвей асимметрического синтеза наряду с ферментативным и металлокомплексным типами катализа. На ранних этапах исследования в данном направлении для достижения высоких результатов по выходу продукта и энантиоселективности требовались большие загрузки катализатора. Это привело к разработке новых типов металлокомплексных катализаторов, где ион металла не участвует в каталитическом процессе. Такие комплексы принято рассматривать как «замаскированные» органокатализаторы.

В нашей лаборатории были разработаны новые типы органокатализаторов асимметрического синтеза – октаэдрические, стереохимически инертные, хиральные отрицательно заряженные координационные соединения Co(III). Индивидуальная подборка лигандов и варьирование заместителей и катионов в лигандном окружении комплекса позволяют «настраивать» катализатор, который демонстрирует широкий спектр результатов.



**Рис.1** Стереохимически инертные, хиральные, октаэдрические, отрицательно заряженные комплексы Co(III).

В данной работе было решено продолжить исследования и расширить возможности применения ряда анионных комплексов Co(III) в качестве катализаторов асимметрических трансформаций, а именно восстановления ацетофенона и оснований Шиффа с арильными заместителями используя аминоборан. Было продемонстрировано, что комплексы кобальта катализируют реакцию восстановления с получением целевого продукта с выходом до 67% и энантиоселективностью до 13%.

**Автор:**

асп. О. В. Хромова

**Руководители:**

д.х.н., зав. лаб. В. И. Малеев

к.х.н., с.н.с. В. А. Ларионов

03.03.2020

# ОБОХ

## ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II) В КАЧЕСТВЕ СТЕРЕОГЕННЫХ МЕТАЛЛ-КАТАЛИЗАТОРОВ

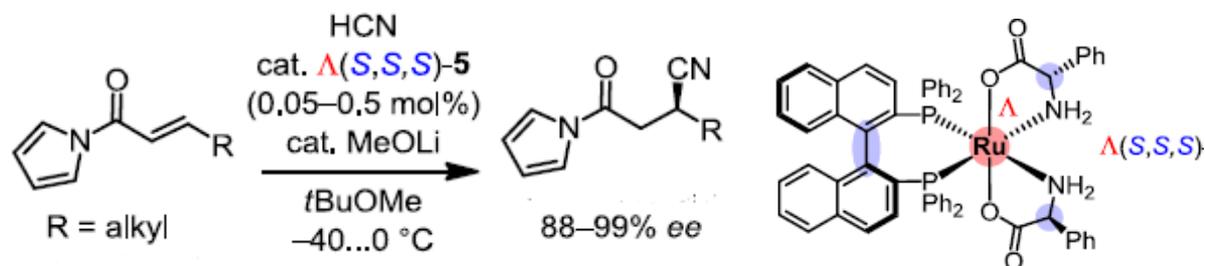
*КРЫЛОВ Федор Дмитриевич*

аспирант 1-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Хромовой Ольги Викторовны

Большой вклад в область исследований синтетической органической химии произвел синтез и дизайн октаэдрических стереогенных комплексов металлов с хиральными лигандами, в частности комплексы рутения(II), и их применение в качестве хиральных катализаторов в различных асимметричных реакциях. Октаэдрический комплекс рутения(II) состоит из центра, в котором находится рутений(II), он координируется BINAP-лигандом и двумя фенилглицинатными фрагментами. Данный катализатор при крайне малых загрузках 0,5–0,001 мол%, способен катализировать различные реакции с высокой энантиоселективностью доходящей до 98-99% [1].



**Рисунок 1.** Использование комплексов рутения в реакциях на примере асимметричного сопряженного гидроцианирования ненасыщенных N-ацилпирролов комплексом  $\Delta(S,S,S)$  и метанолятом лития в качестве каталитической системы.

Стоит отметить, что каталитическая система на основе Ru(II) концептуально связана с упомянутыми в основном докладе комплексами кобальтата(III)[2]. Для обеих систем характерно кооперативное взаимодействие активации кислоты Льюиса посредством сложного связанного взаимодействия катионов щелочных металлов и (множественных) водородных связей, опосредованных ассоциированным октаэдрическим комплексом[3].

### Список литературы:

1. Takeshi Ohkuma et al., *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2018**, Vol. 360, № 24, 1517-1522.
2. Nobuhito Kurono et al, *Organic letters*, **2011**, Vol. 13, № 5, 1254–1257.
3. Masato Uemura et al., *Organic letters.*, **2012**, Vol. 14, № 3, 882–885.

Автор:

Крылов Ф.Д.

Основной докладчик:

Хромова О.В.

14.03.2020

## РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ C-N С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ

*ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич*

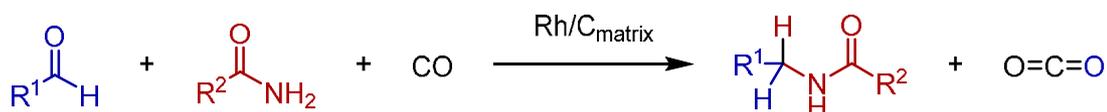
аспирант 2-го года

группа **Эффективного катализа**

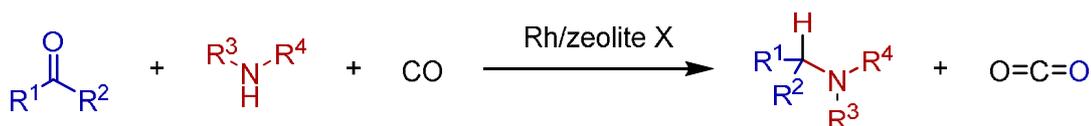
В нашей группе активно разрабатываются подходы к восстановительному присоединению нуклеофилов к карбонильной группе с использованием монооксида углерода или его эквивалентов в качестве восстановителя. Преимуществам данного подхода являются: уникальная селективность для данных процессов, за счет отсутствия внешнего источника водорода, образование минимального количества отходов по сравнению с многими другими селективными восстановителями, а также, низкая себестоимость монооксида углерода. Разработка новых каталитических систем для реакций восстановительного присоединения имеет важное значение, поскольку это позволяет расширить область применения метода.

Амиды находят широкое применение в фармацевтической и агрохимической промышленности. Классические методы синтеза амидов требуют использования стехиометрических реагентов, поэтому в последнее время активно разрабатываются новые атом-экономичные методы синтеза амидов. Целью данной работы стала разработка метода восстановительного амидирования с использованием гетерогенных катализаторов, так как они являются более предпочтительными в промышленности.

В ходе данной работы было показано, что родий, нанесённый на углеродную матрицу, является эффективным катализатором для реакции восстановительного амидирования. Были подобраны оптимальные условия проведения реакции и изучена субстратная специфичность. Для понимания природы каталитической активности родия на углеродной матрице, катализатор был исследован набором физико-химических методов анализа.



Другой частью данной работы стало исследование активности катализаторов, нанесённых на цеолиты в реакциях восстановительного присоединения. Цеолиты широко применяются в промышленном гетерогенном катализе. Наличие кислотных центров в цеолитах может оказывать влияние на протекание реакций, изменяя активность или селективность. Поэтому мы решили изучить катализаторы на цеолитах. Мы обнаружили, что родий, нанесённый на цеолит X типа, может катализировать реакцию восстановительного аминирования с использованием монооксида углерода в качестве восстановителя.



### Список публикаций:

1. A. A. Tsygankov, M. Makarova, O. I. Afanasyev, A. S. Kashin, A. V. Naumkin, D. A. Loginov, D. Chusov, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 112.

**Автор:**

**Руководитель:**

А.А. Цыганков  
с.н.с., к.х.н. Д.А. Чусов  
03.03.2020

## РЕАКЦИИ АКТИВАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

*ПОТОЦКИЙ Роман Александрович*

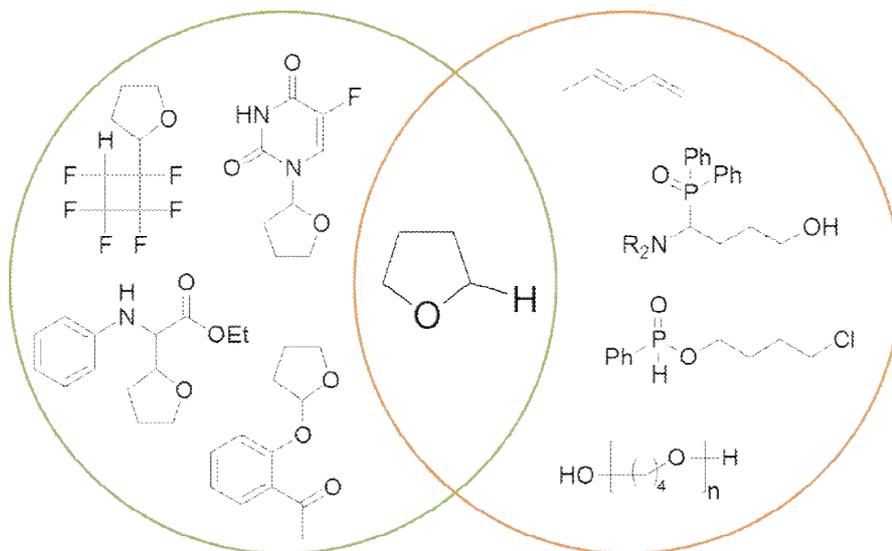
аспирант 3-го года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Цыганкова Алексея Анатольевича

Современная органическая химия даёт исследователю широкий круг возможностей модификации различных гетероциклических соединений, что позволяет получать соединения практически любого строения. С этой точки зрения наиболее интересным представляется модификация широкодоступных гетероциклов, таких как тетрагидрофуран или диоксан. Реакции циклических простых эфиров могут быть разделены на две группы:  $\alpha$ -функционализация и реакции с раскрытием цикла.

На данный момент разработаны различные способы внедрения различных заместителей (спирты, фенолы, карбоновые кислоты, СН-кислоты, гетероциклические соединения азота) в  $\alpha$ -положение гетероцикла [1, 2]. В частности, таким способом может быть противоопухолевый препарат Тегафур. Чаще всего данные реакции проходят по радикальному механизму.



Другим типом превращений циклических простых эфиров являются реакции, в которых происходит раскрытие гетероцикла. С их помощью могут быть получены соединения различных классов: полимеры, аминокспирты, эфиры, диены [3-5].

## Список литературы:

1. Shu-Yu Zhang, Fu-Min Zhang and Yong-Qiang Tu. Direct  $sp^3$   $\alpha$ -C-H activation and functionalization of alcohol and ether. // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40. – pp. 1937–1949.
2. A. Batra, P. Singh, K. N. Singh. Recent Advances in Functionalization of  $\alpha$  C( $sp^3$ )-H Centres in Inactivated Ethers through Cross Dehydrogenative Coupling // Eur. J. Org. Chem. – 2017. – pp. 3739–3762.
3. M.D. Kumbhalkar, J.S. Buchanan, G.W. Huber, J.A. Dumesic. Ring Opening of Biomass-Derived Cyclic Ethers to Dienes over Silica/Alumina // ACS Catal. – 2017. – Vol. 7. – pp. 5248-5256.
4. Q. Huang, K. Dong, W. Bai, D. Yi, J.-X. Ji, W. Wei. TEMPO-Catalyzed Aminophosphinoylation of Ethers via Tandem C( $sp^3$ )-H and C( $sp^3$ )-O Bond Cleavage // Org. Lett. – 2019. – Vol. 21. – pp. 3332-3336.
5. R. Boddula, P. Srinivasan. A Simple and Reusable Polyaniline Catalyst for the Ring-opening Polymerization of Tetrahydrofuran // Current Green Chemistry. – 2016. – Vol. 3. – pp. 346-350.

Автор:

\_\_\_\_\_

Потоцкий Р.А.

Основной докладчик:

\_\_\_\_\_

Цыганков А.А.

16.03.2020

## ВЫДЕЛЕНИЕ СТЕРЕОМЕРОВ РЯДА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

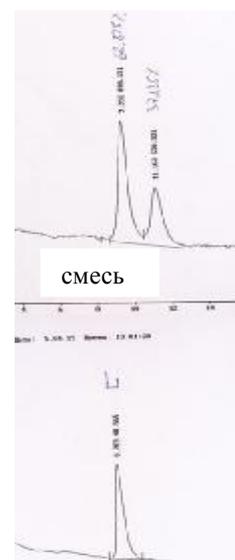
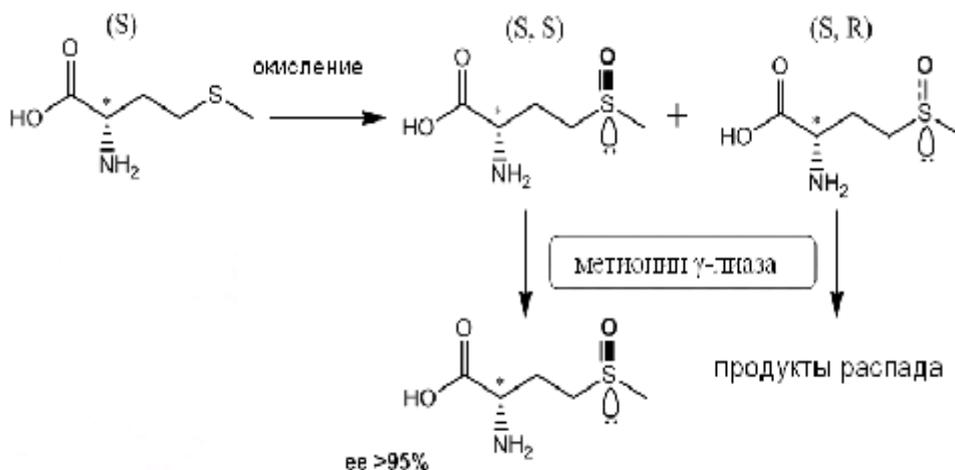
**ЮФРЯКОВ Вячеслав Сергеевич**

аспирант 2-го года

лаборатория Гомолитических реакций элементоорганических соединений

Использование физиологически активных соединений в стереохимически чистой форме – важнейшее требование для хиральных соединений. Среди методов расщепления рацематов использование химико-ферментативных подходов имеет важное значение и, поэтому, поиску и исследованию новых необычных субстратов, круг которых пока ограничен, уделяется большое внимание во всем мире. Нами показана возможность продуктивного использования ферментов для кинетического разделения стереоизомеров на ключевой стадии получения ряда биологически активных соединений.

Так, использование мутантной С115Н метионин  $\gamma$ -лиазы позволило выделить один из диастереомеров окиси метионина подходом, связанным с различием в их устойчивости по отношению к ферменту. Показано, что в определенных условиях фермент катализирует стереоселективное расщепление только одного из стереоизомеров диастереомерной смеси, оставляя другой неизменным, который выделен с *ee* > 95%. Контроль реакции проводили методом ЯМР в сочетании с анализом методом ВЭЖХ на хиральной колонке. Такая высокая стереоселективность данного фермента в отношении конфигурации хирального центра на атоме серы обнаружена впервые.



выделенный изомер

На ключевой стадии другого превращения осуществлено расщепление рацемического (S,R)-N-ВОС(КБЗ)-2-амино-бутан-1-ола с использованием доступных липаз. Выделенный (S)-энантиомер – важный промежуточный продукт в синтезе противотуберкулезных препаратов.

Данные подходы наряду с химическими методами планируется применить и для расщепления ряда элементоорганических соединений.

Публикации: патент РФ № 2712231(2020) с приоритетом от 30.07.19 и статья в печати.

**Автор:**

В.С. Юфряков

**Руководитель:**

Зав.лаб, д.х.н., К.А.Кочетков

03.03.2020

## ЛИПАЗЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФЕРМЕНТЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

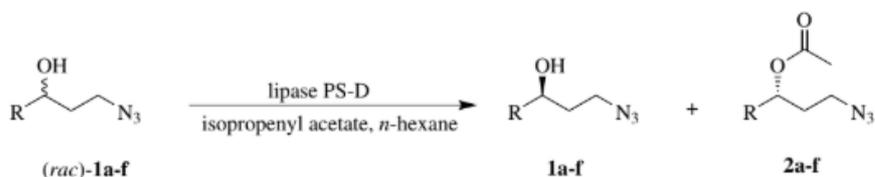
*Сидорский Егор Владимирович*

Аспирант 3-го года обучения

02.00.06 Высокмолекулярные соединения

Содоклад к работе Юфрякова Вячеслава Сергеевича

Липазы относятся к классу сериновых гидролаз и являются одними из наиболее перспективных ферментов для широкого практического применения в органическом синтезе. Они используются в реакциях энантиоселективного гидролиза рацемических эфиров и ацилирования рацемической смеси спиртов (рис.1) [1]. Липазы способны проявлять каталитическую активность как в водных, так и в органических средах. Широко используемые катализируемые липазой методы включают в себя кинетическое разделение в достаточно мягких условиях, которое приводит к оптически чистым энантиомерным продуктам.



**Рис.1** . Кинетическое разделение рацемической смеси азидоспиртов, катализируемое липазой

Однако широкое применение липаз в промышленности ограничивается рядом факторов, такие как чувствительностью к условиям реакции (pH, температура, наличие в составе реакционной среды компонентов, вызывающих денатурацию) [2]. Кроме того, добавление липазы в реакционную смесь в традиционном виде чаще всего не позволяет использовать фермент повторно, даже в случае, когда активность фермента в процессе проведения реакции сохранилась. Возможность многократного использования липазы давала бы дополнительные преимущества, поскольку ферментные препараты достаточно дороги. В качестве одного из подходов к решению задачи многократного использования липазы было предложено использовать её в «иммобилизованном» состоянии. Одним из таких способов является присоединение фермента к некоторому инертному носителю так, чтобы белковая молекула имела относительно меньшую подвижность по сравнению со «свободно плавающей» в растворе молекулой [3]. В настоящее время известно много способов иммобилизации из которых можно выделить иммобилизацию на криогелях, которую и собирается использовать докладчик.

### Список литературы:

1. Kamal A. et al. // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2008. – Vol. 19. – P.1078.
2. Mahiran B., Kamaruzaman A., Zinwan J., Bakar S. // *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* – 1995. – 64. – P. 10.
3. Неклюдов А. Д., Иванкин А. М. // *Прикладная биохимия и микробиология*. – 2002. – 38. – С. 469.

**Автор:** \_\_\_\_\_ Сидорский Е. В. 16.03.2020

**Основной докладчик:** \_\_\_\_\_ Юфряков В. С. 16.03.2020

*Секция*  
*«Физическая химия»*

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ IN SITU НИЗКОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ: МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

*ВОЛОДИН Александр Дмитриевич*  
аспирант 3-го года  
лаборатория **Рентгеноструктурных исследований**

Изучение строения кристаллов – одна из основных задач методов, основанных на рентгеноструктурной дифракции. Важной частью строения – является наличие (или же отсутствие) тех или иных межмолекулярных взаимодействий. Именно их характер определяет такие свойства кристалла как температура плавления, жесткость (на сжатие/растяжение) и другие. Молекулярные кристаллы соединений, не образующих сильные взаимодействия в кристалле, часто являются низкоплавкими. В таких кристаллах основной вклад в энергию кристаллической решетки вносят такие взаимодействия как  $H \cdots H$ ,  $H \cdots Hal$  и  $Hal \cdots Hal$ .

Нами был выбран и изучен ряд элементоорганических соединений с низкой температурой плавления. Были проанализированы межмолекулярные взаимодействия и некоторые физико-химические свойства (энергия решетки, температура плавления и т.д.) в кристаллических фазах 56 соединений [1]. Исследованные соединения были разделены на две группы: элементоорганические соединения 13–16 групп и фторорганические соединения с атомами других галогенов (Cl, Br, I). Большинство межмолекулярных взаимодействий в первой группе представлены слабыми водородными связями и  $H \cdots H$ -взаимодействиями. Кристаллическая упаковка второй группы соединений стабилизируется различными взаимодействиями между атомами галогена, а также водородными связями  $H \cdots Hal$ .

В процессе изучения мы выяснили, что подобное разделение является недостаточным для описания некоторых корреляций, и, как результат, физико-химические свойства плохо аппроксимируются. Поэтому также было произведено разделение кристаллических фаз по характеру доминирующих в кристалле взаимодействий. В этом случае аппроксимация получилась более точной.

Также нами был отдельно изучен характер взаимодействия галоген-галоген в кристаллах этих соединений. Установлено, что атомы брома и иода предпочитают образовывать галогеновые связи между друг другом, нежели с атомами фтора. Атомы хлора не склонны образовывать галогенные взаимодействия второго (L) типа с атомами фтора (согласно классификации галогеновых связей Desiraju). А атомы брома и иода, наоборот, преимущественно образуют галогеновые связи именно второго (L) типа.

1. Volodin A.D., Korlyukov A.A., Smol'yakov A.F. Organoelement Compounds Crystallized In Situ: Weak Intermolecular Interactions and Lattice Energies // Crystals. — 2019. — Vol. 10, № 1. — P. 15.

Автор

А.Д. Володин

Руководитель

А.А. Корлюков

04.03.2020

ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна

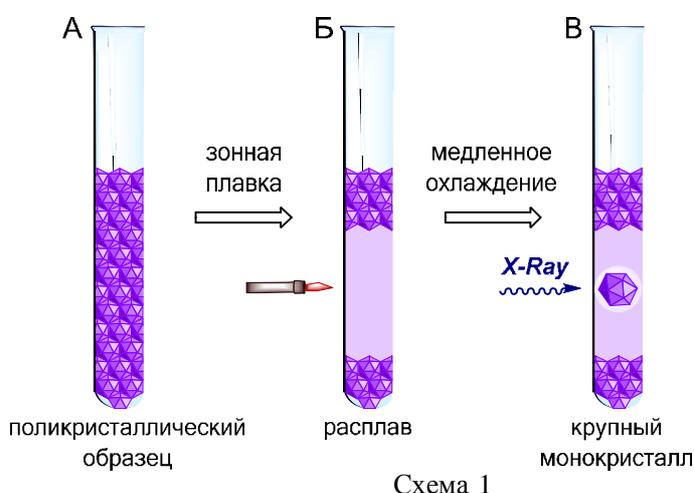
аспирант 2-го года

02.00.08 – Химия элементарорганических соединений

Содоклад к работе Володина Александра Дмитриевича

Метод кристаллизации *in situ* используется при определении структуры соединений с низкой температурой плавления. Заключается он в том, что кристаллизацию проводят непосредственно в дифрактометре. [1] Такая техника проведения анализа гораздо более трудоемка по сравнению с классической монокристаллической рентгеновской дифракцией и требует высочайшей степени очистки анализируемого соединения, однако, по сути, является оптимальным методом определения структуры жидких и газообразных в нормальных условиях соединений.

Существует несколько вариантов проведения кристаллизации *in situ* с последующим анализом монокристалла. Один из них заключается в зонной плавке охлажденного ниже температуры замерзания поликристаллического образца (А), и последующем медленном охлаждении расплава (Б), в результате чего в расплавленной зоне растет монокристалл (В, схема 1). [2] Теоретически простой подход на деле оборачивается рядом проблем, связанных с определением и подбором оптимальной температуры и скорости охлаждения образца.



Вместе с этим, изучение с использованием РСА структуры жидких и газообразных при комнатной температуре соединений внесло существенный вклад в понимание характера различных межмолекулярных взаимодействий. [3,4] Для исследования межмолекулярного взаимодействия может быть использован метод квантово-химических расчетов парных взаимодействий в молекулярных кластерах, который основан на использовании координат атомов, полученных в результате рентгеноструктурного анализа с кристаллизацией *in situ*. [5] Преимуществом этих расчетов можно назвать их доступность – могут быть выполнены на персональном компьютере.

#### Список литературы

1. Boese R. Special issue on in situ crystallization // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 2014. – V. 229. – №. 9. – P. 595-601.
2. Bond A. D., Davies J. E. In situ crystallization of the linear alkynes  $C_nH_{2n-2}$  ( $n=7, 8, 9, 10$ ) // Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials. – 2014. – V. 229. – №. 9. – P. 661-666.
3. Nath N. K., Naumov P. In situ crystallization and crystal structure determination of chlorobenzene // Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2015. – V. 34. – №. 1. – P. 63-66.
4. Choudhury A. R. et al. In situ crystallization of low-melting ionic liquids // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – V. 127. – №. 48. – P. 16792-16793.
5. Volodin A. D., Korlyukov A. A., Smol'yakov A. F. Organoelement Compounds Crystallized In Situ: Weak Intermolecular Interactions and Lattice Energies // Crystals. – 2020. – V. 10. – №. 1. – P. 15.

Автор:

И.К. Гончарова

Основной докладчик:

А.Д. Володин

17.03.2020

# АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ СКРИНИНГА КОМПЛЕКСОВ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА

ДЕНИСОВ Глеб Леонидович

аспирант 3-го года

лаборатория Центр исследования строения молекул

Некоторые комплексы переходных металлов с электронной конфигурацией  $d^4 - d^7$  могут существовать в двух состояниях: низкоспиновом (НС) и высокоспиновом (ВС) – в зависимости от распределения электронов на  $d$ -подуровне металла в соответствии с правилом Хунда (Рисунок 1). В ряде случаев возможен переход между этими двумя состояниями под действием внешних факторов (температуры, света, давления, электрического или магнитного поля), что лежит в основе использования комплексов со спиновыми переходами в качестве сенсоров, молекулярных переключателей, а в последнее время – и в устройствах хранения и обработки информации.

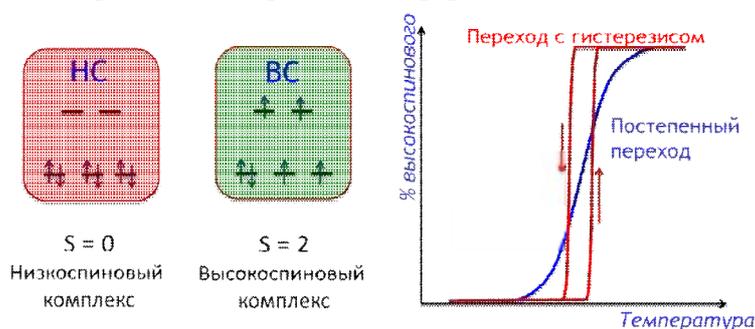


Рисунок 1. Спиновые состояния и переход между ними.

Хотя возможность протекания спинового перехода определяется локальным окружением иона металла, его параметры в значительной степени зависят от наличия молекул растворителя и многих других факторов. В связи с этим поиск потенциальных комплексов со спиновым переходом, обладающим заданными характеристиками, относится к области молекулярного дизайна. Установление корреляций между структурными особенностями комплекса (например, электронными и стерическими эффектами заместителей и их положением в лигандах) и параметрами спинового перехода основывается на систематическом анализе рядов родственных соединений, отличающихся природой заместителя, конкурирующего лиганда или растворителя.

В данной работе освещается комбинаторный подход (Рисунок 2) к скринингу комплексов железа(II) и кобальта(II) на основе производных пиридина и других азот-содержащих гетероциклов и определению их спинового состояния методами рентгеновской дифракции и спектроскопии ЯМР.

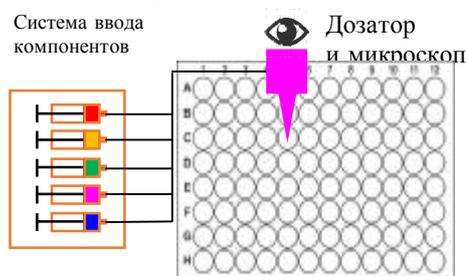


Рисунок 2. Схема (слева) и фотография (справа) установки для комбинаторной химии.

Автор

Г.Л. Денисов

Руководитель

д.х.н. Ю.В. Нелюбина  
03.03.2020

# ФХ

## СПИНОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОМПЛЕКСАХ d-МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ПОДЪЯЧЕВА Евгения Сергеевна

аспирант 3-го года

02.00.03 “Органическая химия”

Содоклад к работе Денисова Глеба Леонидовича

Координационные соединения, в состав которых входят ионы переходных металлов с электронной конфигурацией  $d^4-d^7$ , могут существовать в двух спиновых состояниях: низкоспиновом (НС) и высокоспиновом (ВС). Спиновое состояние комплекса зависит от величины энергии расщепления вырожденных d-орбиталей иона металла, которая в некоторых случаях позволяет им менять свое спиновое состояние под действием внешних факторов (света, давления, температуры и др.), что носит название спинового перехода. Комплексы переходных металлов, способные претерпевать обратимый и резкий спиновый переход, который иногда наблюдается у таких соединений в твердом состоянии, нашли свое применение в качестве молекулярных переключателей и сенсоров. В последнее время они также рассматриваются как перспективные компоненты устройств для хранения информации.

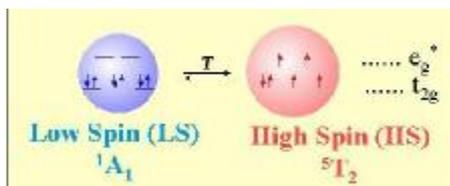


Рисунок 1. Спиновый переход у иона металла с конфигурацией  $d^6$  в октаэдрическом окружении.

Изменение спинового состояния комплекса сопровождается изменением микро- и макроскопических свойств, таких как длины связей металл-лиганд [1], магнитный момент, цвет соединения и др., что делает возможным использование различных физико-химических методов для определения спинового состояния и протекания спинового перехода. Большинство методов предоставляет такую информацию для кристаллической фазы (например, магнетохимия, рентгеновская дифракция [2], фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия), в то же время для растворов преимущественно применяется оптическая спектроскопия в видимой области и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [3]. Кроме того, определение структуры полученных комплексов металлов при помощи рентгеноструктурного анализа позволяет устанавливать связь спинового состояния иона металла со структурными особенностями комплекса (такими как длины связей металл-лиганд, форма координационного полиэдра иона металла и стерические эффекты заместителей в лигандах).

Для отслеживания спинового состояния и его изменения в растворе под действием температуры традиционно применяют метод Эванса [4], позволяющий определить величину магнитной восприимчивости образца, напрямую связанную с его спиновым состоянием, по разнице химических сдвигов в спектре ЯМР по сравнению с внутренним эталоном. В спектроскопии ЯМР существует также и альтернативный подход, заключающийся в простом анализе температурной зависимости химических сдвигов.

Список литературы:

1. W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto, S.-i. Ohkoshi, // *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8590-8591
2. J.A. Wolny, M.F. Rudolf, Z. Ciunik, K. Gartner, S. Wolowicz, // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 1611-1622
3. P. Gülich, B.R. McGarvey, W. Kläui, // *Inorg. Chem.*, **1980** 19, 3704-3706
4. B. Weber, F.A. Walker, // *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 6794-6803.

Автор:

Основной докладчик:

\_\_\_\_\_

Е.С. Подъячева

Г.Л. Денисов

17.03.20

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И НЕКОВАЛЕНТНЫХ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С АЛКИЛЕНДИАМИНАМИ

*УШАКОВ Иван Евгеньевич*

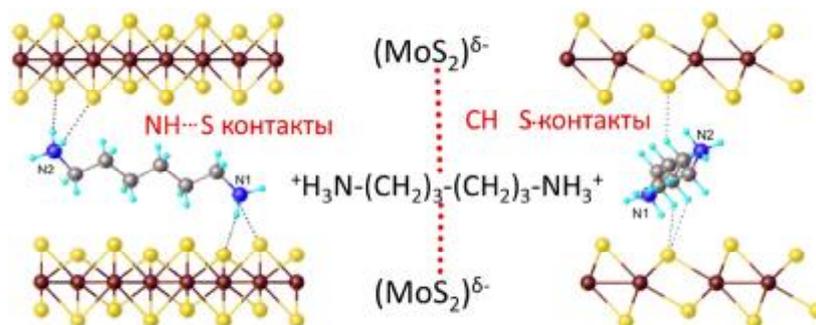
аспирант 1-го года

лаборатория Рентгеноструктурных исследований

Физико-химические свойства различных структурных модификаций дисульфида молибдена представляют большой интерес для применения этих материалов в нанoeлектронике, катализе, трибопокрытиях. Одним из способов модифицирования электронной и пространственной структуры монослоев  $\text{MoS}_2$  является включение их в слоистые соединения с органическими молекулами, которые могут быть получены в результате самосборки отрицательно заряженных монослоев  $(\text{MoS}_2)^{\delta-}$  и органических катионов в жидкой среде.

В докладе представлены результаты изучения структуры новых слоистых нанокристаллов, содержащих протонированные формы  $\text{N,N}'$ -диметилэтилендиамина,  $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -тетраметилэтилендиамина и гексаметилендиамина между слоями  $\text{MoS}_2$ . Атомная структура слоев  $\text{MoS}_2$  и органического гостя была определена по данным порошковой рентгеновской дифракции, используя подход, ранее разработанный в ИНЭОС РАН для родственных соединений. Он включает моделирование дифракционного профиля и оптимизацию геометрии с помощью DFT расчетов [A.S. Goloveshkin et al., RSC Adv, 2015, 5, 19206]. Для характеристики соединений были использованы также методы FTIR и ТЕМ. Было найдено, что геометрия слоев  $\text{MoS}_2$  во всех трех исследованных соединениях близка к геометрии 1Т модификации  $\text{MoS}_2$ , что объясняется трансформацией слоев исходного 2H- $\text{MoS}_2$  в результате переноса заряда. Установлено, что важным структурообразующим фактором в полученных гетерослоистых системах являются водородные связи, включая сильные  $\text{NH}\dots\text{S}$  взаимодействия и более слабые, но многочисленные,  $\text{CH}\dots\text{S}$  взаимодействия. Соотношение вкладов соответствующих взаимодействий в стабилизацию структуры зависит от природы и геометрии молекул, при этом  $\text{CH}\dots\text{S}$  связи могут обеспечивать до 60% от общей энергии Н-связывания катион- $\text{MoS}_2$  [1].

Полученные результаты, как можно ожидать, будут полезны для направленного структурного дизайна органо-неорганических соединений на основе дисульфида молибдена.



## Список публикаций

[1] Ushakov I.E., Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Ezernitskaya M.G., Korlyukov A.A., Zaikovskii V.I., Golub A.S. // *Cryst. Growth Des.*, **2018**, 18, 5116-5123.

Автор

Руководитель

И.Е. Ушаков

А.С. Голубь

03.03.2020

## СТРОЕНИЕ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДВУМЕРНОГО СЛОИСТОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

*КИМ Элеонора Егоровна*

аспирантка 1-го года

02.00.03 «Органическая химия», 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Ушакова Ивана Евгеньевича

Дисульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) – слоистый материал, встречающийся в природе и производимый в промышленности. Кристаллический дисульфид молибдена существует в виде двух полиморфов, характеризующихся тригонально-призматическим полиэдром, но различающихся расположением атомов молибдена разных слоев относительно друг друга:  $2\text{H-MoS}_2$  и  $3\text{R-MoS}_2$ , где «H» обозначает гексагональную, а «R» – ромбоэдрическую симметрию. Помимо данных полиморфов существует также модификация  $1\text{T-MoS}_2$ , которая не является стабильной природной модификацией, и одним из способов ее стабилизации является получение гетерослоистых соединений  $\text{MoS}_2$  с щелочными металлами. Структуры полиморфов дисульфида молибдена приведены на рис. 1 [1].

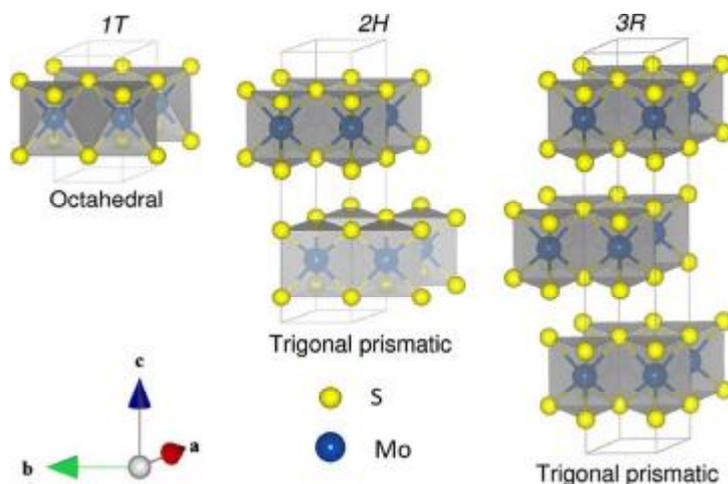


Рисунок 1. Геометрия полиморфов дисульфида молибдена [1]

За счет наличия Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между соседними слоями, дисульфид молибдена способен к интеркаляции различных веществ, таких как органические молекулы, с образованием слоистых соединений. Перспектива применения данных соединений связана с использованием метастабильной 1T-полиморфной структуры. Данная гибридная система может быть получена методом самосборки в монослоевых дисперсиях дисульфида молибдена, образующихся при расслаивании его соединения с литием  $\text{LiMoS}_2$  [2].

Области применения дисульфида молибдена весьма обширны. Помимо классических, включающих в себя смазочные вещества, нефтехимический катализ, тонкослойные электронные материалы, в настоящее время интерес представляет применение органо-неорганических слоистых соединений дисульфида молибдена в качестве биосенсоров, детектирования органических молекул, а также в катализе различных реакций [3].

### Литература:

- [1] Han B., Hu B.Y., *Energy Sci. Eng.*, **2016**, V. 4, P.128-148
- [2] Joensen P., Frindt R.F., Morrison S.R., *Mater. Res. Bull.*, **1986**, V. 21, P. 457.
- [3] Hu Y., Huang Y., Zhang X., Tan C., et al., *Mater. Chem. Front.*, **2017**, V. 1, P. 24

**Автор:**

Ким Э.Е., 17.03.2020

**Основной докладчик:**

Ушаков И.Е., 17.03.2020

# КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ 3D-ПЕЧАТИ

*ЧЕРЕВКО Антон Игоревич*

студент 6-го курса МФТИ

лаборатория **Центр исследования строения молекул**

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, англ. metal-organic framework, MOF) – мезопористые структуры, состоящие из металл-содержащих координационных центров и органических линкерных фрагментов (Рисунок 1). Они находят применение в таких областях как хранение и разделение газов, направленная доставка лекарств, сенсорика и катализ. Однако из-за значительной хрупкости, обусловленной очень высокой пористостью, получение сложных трехмерных объектов классическими способами непосредственно из МОКП является очень сложной задачей.

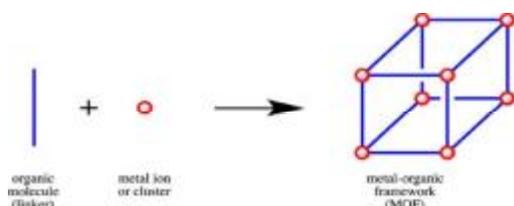


Рисунок 1. Схематическое строение МОКП.

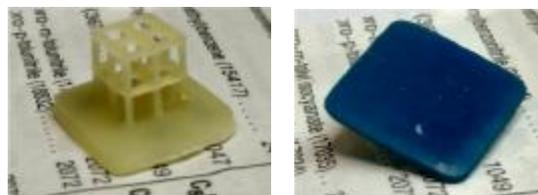


Рисунок 2. Фотографии объектов, полученных путем 3D-печати.

Целью данной работы является создание принципиально новых подходов к созданию композитных трехмерных объектов, содержащих частицы металл-органических координационных полимеров.

Для выполнения поставленной цели нами были разработаны композитные фотополимерные составы для 3D-печати, наполненные металл-органическими координационными полимерами с различными металлоцентрами: цинк, медь, никель и др. Некоторые из полученных данным способом объектов были подвергнуты пиролизу (Рисунок 3) с целью создания металл-допированных углеродных материалов. Было показано, что включение частиц МОКП в состав фотополимерной композиции повышает устойчивость трехмерных объектов к разрушению в процессе пиролиза.



Рисунок 3. Вид объекта после пиролиза и данные сканирующей электронной микроскопии.

Строение полученных трехмерных объектов было изучено при помощи рентгеновской порошковой дифракции, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской томографии и термогравиметрии.

**Автор:**

**Руководители:**

03.03.2020

Черевко А. И.

Денисов Г. Л.

Новиков В. В.

## СИНТЕЗ И ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*КОМАРОВА Алина Алексеевна*

аспирант 1-ого года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Черевко Антона Игоревича

Металлоорганические координационные полимеры (MOF) (рис.1) являются одним из самых быстроразвивающихся классов трехмерных материалов в настоящее время. Они состоят из кластеров или ионов металлов, соединенных органическими линкерами. Главными свойствами MOF, которые определяют их дальнейшее применение, является высокая пористость и большая площадь поверхности. При выборе определенных лигандов и ионов металла можно создать поры и каналы различного типа, которые будут способны для селективного связывания и высвобождения молекул. [3] Отличие от других материалов с высокой пористостью, например, цеолитов, заключается в почти полном отсутствии так называемого «мертвого объема», что позволяет достичь площади поверхности в 5640 – 5900 м<sup>2</sup>/грамм. Основными областями применения MOF являются разделение, очистка и хранение различных газов и гетерогенный катализ. Также существует возможность использовать MOF в доставке лекарств и химических сенсорах. [2]

Компонентами для получения MOF являются хорошо растворимые соли металлов и органические линкеры, растворенные в полярных растворителях. Синтез может проводиться различными методами: микроволновым, электро- и механохимическим. Но основным является сольвотермальный метод. За счет вариации условий – давления, температуры, состава растворителей, можно добиться различной внутренней конфигурации пор и необходимой площади поверхности. [2] Несмотря на кажущуюся простоту синтеза, в настоящее время налажено производство лишь нескольких типов MOF. Это связано с трудно решаемыми в промышленных масштабах задачами, например, сложность очистки после синтеза и необходимость быстрого изменения условий синтеза для получения материала с другими характеристиками и других. [1] Поэтому исследование уже известных и получение новых MOF остается важной научной задачей.

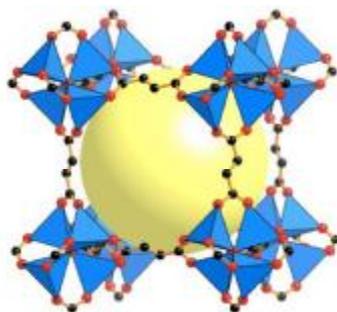


Рисунок 1. Структурная ячейка MOF-5. Большая сфера обозначает размер поры, тетраэдры – координацию органических линкеров вокруг атома цинка, точки – атомы органического линкера. [2]

Список литературы:

1. A.U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller. Industrial applications of metal–organic frameworks//Chemical Society Reviews. – 2009. – V.38. – P.1284-1293.
2. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks//Science. – 2013. – V. 341. – P. 974-986
3. P. W. Dunne, E. Lester, R. I. Walton. Towards scalable and controlled synthesis of metal–organic framework materials using continuous flow reactors//Reaction Chemistry & Engineering. – 2016. – V. 1. – P. 352-360.

Автор:

Комарова А.А.

Основной докладчик:

Черевко А.И.

17.03.2020