



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-2025

31 марта - 04 апреля

**Сборник тезисов докладов
и содокладов**

г. Москва, 2025 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание	стр.
I. Программа конференции	2, 3
II. Тезисы докладов и содокладов	4–14
Химия элементоорганических соединений (ХЭОС)	15
Докладчик	Содокладчик
1. ХАРИТОНОВ Владимир Борисович	отчёт за 4 года 17, 18
2. КОЛОС Андрей Владимирович	отчёт за 4 года 19, 20
3. ДРОЗДОВ Антон Павлович	БУБНОВА Александра Сергеевна 21, 22
4. КОНОВАЛОВ Александр Васильевич	ШИКИН Дмитрий Яковлевич 23, 24
5. СПИРИДОНОВ Александр Анатольевич	СЕРДЮКОВ Александр Андреевич 25, 26
6. ХРОМОВ Георгий Алексеевич	ФРОЛОВ Михаил Алексеевич 27, 28
7. АРСЕНОВ Михаил Анатольевич	отчёт за 4 года 29, 30
8. НЕКРАСОВ Роман Игоревич	отчёт за 4 года 31, 32
9. БУШКОВ Николай Сергеевич	отчёт за 4 года 33, 34
10. КОВАЛЕНКО Сергей Александрович	САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна 35, 36
11. ВАСИЛЬЕВ Кирилл Александрович	ГАЖЕЕВ Сорол Гумэнович 37, 38
12. ТИМЕРКАЕВА Маргарита Павловна	РОМАНЕНКО Александр Романович 39, 40
13. ФРОЛОВ Михаил Алексеевич	БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна 41, 42
14. ГОГОЛЕВ Илья Александрович	СТУКАЛОВА Мария Петровна 43, 44
15. БАБКИН Александр Игоревич	БОТЕЗАТУ Анатолий 45, 46
16. СЕРДЮКОВ Александр Андреевич	БУГЕРЯ Алексей Александрович 47, 48
17. ПЕТРУШИНА Татьяна Новрузовна	ЖУКОВ Рустам Олегович 49, 50
18. РУМЯНЦЕВ Андрей Вячеславович	ВИХРОВ Антон Олегович 51, 52
19. ХАЛИКОВ Марат Салаватович	53
Физическая химия (ФХ)	54
Докладчик	Содокладчик
1. САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна	ГОГОЛЕВ Илья Александрович 55, 56
2. РОМАНЕНКО Александр Романович	ПАШАНОВА Анна Вячеславовна 57, 58
Органическая и биоорганическая химия (ОБОХ)	59
Докладчик	Содокладчик
1. САРАЧЕНО Даниэле	отчёт за 4 года 60, 61
2. БИРЮКОВ Клим Олегович	отчёт за 4 года 62, 63
3. КАЛГАНОВА Наталия Владимировна	отчёт за 4 года 64, 65
4. СТУКАЛОВА Мария Петровна	ШАКУРОВ Иван Иванович 66, 67
5. БИЛЬ Игорь Витальевич	ХРОМОВ Георгий Алексеевич 68, 69
6. КОЛЕСНИКОВ Алексей Сергеевич	БАРАННИКОВА Лада Владимировна 70, 71
7. КУАНДЫКОВ Алексей Александрович	КОНОВАЛОВ Александр Васильевич 72, 73
8. ЗАВАЛЮЕВ Владислав Юрьевич	КОВАЛЕВА Мария Алексеевна 74, 75
9. ПАШАНОВА Анна Вячеславовна	СПИРИДОНОВ Александр Анатольевич 76, 77
10. БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна	ПЕТРУШИНА Татьяна Новрузовна 78, 79
11. БОТЕЗАТУ Анатолий	ВТЮРИНА Елизавета Сергеевна 80, 81
12. МЕНЬШИКОВ-ТОНЯН Михаил Андреевич	ХЛОПОВ Степан Алексеевич 82, 83
13. БУБНОВА Александра Сергеевна	РАТНИКОВ Андрей Кириллович 84, 85
14. ВИХРОВ Антон Олегович	ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич 86, 87
Высокомолекулярные соединения (ВМС)	88
Докладчик	Содокладчик
1. ВТЮРИНА Елизавета Сергеевна	МЕНЬШИКОВ-ТОНЯН Михаил Андреевич 89, 90
2. ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич	ПЕРЕПЕЛКИН Евгений Игоревич 91, 92

3.	ШИКИН Дмитрий Яковлевич	КОВАЛЕНКО Сергей Александрович	93, 94
4.	ГАЖЕЕВ Сорол Тумэнович	ДРОЗДОВ Антон Павлович	95, 96
5.	РАТНИКОВ Андрей Кириллович	ВАСИЛЬЕВ Кирилл Александрович	97, 98
6.	ЖУКОВ Рустам Олегович	РУМЯНЦЕВ Андрей Вячеславович	99, 100
7.	ПЕРЕПЕЛКИН Евгений Игоревич	ТИМЕРКАЕВА Маргарита Павловна	101, 10
8.	ХЛОПОВ Степан Алексеевич	БИЛЬ Игорь Витальевич	103, 10
9.	ШАКУРОВ Иван Иванович	БАБКИН Александр Игоревич	105, 10
10.	БУГЕРЯ Алексей Александрович	КУАНДЫКОВ Алексей Александрович	107, 10
11.	КОВАЛЕВА Мария Алексеевна	КОЛЕСНИКОВ Алексей Сергеевич	109, 11
12.	БАРАННИКОВА Лада Владимировна	ЗАВАЛЮЕВ Владислав Юрьевич	111, 11

Выпускники ВУЗов	113
------------------	-----

Докладчик

1.	ГОЛУБЕВ Игорь Маратович	114
2.	ОЛЬБРЫХ Арина Павловна	115
3.	ЭРДЕЛИ Кирилл Эндревич	116
4.	НИКОЛАЕВ Станислав Александрович	117
5.	СОЛДАТОВА Анастасия Викторовна	118
6.	МОСКАЛЕВ Кирилл Дмитриевич	119
7.	ПОСЫПАЙКО Елизавета Евгеньевна	120
8.	ФЕДОНИН Антон Павлович	121
9.	АЛЕКСЕЕВ Никита Валерьевич	122
10.	МОСОВ Данила Олегович	123
11.	СТАДНИК Николай Иванович	124
12.	ЯКОВЛЕВ Глеб Борисович	125

УЧЕБНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-АТТЕСТАЦИЯ «ВЕСНЯНКА-2025»

31 марта 2025 г. 10.00

ОТКРЫТИЕ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Владимир Борисович Харитонов, аспирант 3-го года	Инденильные комплексы родия: синтез и каталитическая активность (<i>предзащита</i>)	π -Комплексов переходных металлов	д.х.н., в.н.с. Дмитрий Александрович Логинов	Отсутствует
2.	Андрей Владимирович Колос, аспирант 4-го года	Реакция циклизации алкинов как общий метод синтеза π -комплексов родия (<i>предзащита</i>)	Металлоорганических соединений	д.х.н., гл.н.с., зав.лаб. Дмитрий Сергеевич Перекалин	Отсутствует
3.	Даниэле Сарачено, аспирант 4-го года	Комплексы Ni(II) с тетраподными пиразолсодержащими NNNX-лигандами — прекатализаторы в реакции олигомеризации этилена	Асимметрического катализа	д.х.н., доцент, зав. лаб. Виктор Иванович Малеев	Отсутствует
4.	Клим Олегович Бирюков, аспирант 4-го года	Исследование влияния лигандов на протекание реакций образования циклических органических карбонатов и восстановительного аминирования	Эффективного катализа	д.х.н., гл.н.с., зав. лаб. Денис Александрович Чусов	Отсутствует

31 марта 2025 г. 12.00

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Эльнора Саяровна Сафиуллина, аспирант 3-го года	<i>In situ</i> спектроскопия ЯМР рН-чувствительных комплексов металлов со спиновым переходом	Группа исследования молекулярных материалов	д.х.н., в.н.с. Юлия Владимировна Нелюбина	Илья Александрович Гоголев , аспирант 3-го года, <i>лаб. Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений</i>
2.	Александр Романович Романенко, аспирант 1-го года	Автоматизация подхода к определению энергии кристаллической решетки	Рентгеноструктурных исследований	д.х.н., в.н.с., проф. РАН Александр Александрович Корлюков	Анна Вячеславовна Пашанова , аспирант 3-го года, <i>лаб. По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов</i>

31 марта 2025 г. 15:30

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Антон Павлович Дроздов , аспирант 2-го года	Радикальное гидросилилирование в присутствии пероксидных инициаторов	Функциональных элементоорганических соединений	к.х.н., с.н.с., рук.лаб. Ашот Вачикович Арзуманян	Александра Сергеевна Бубнова , аспирант 2-го года, <i>лаб. Экологической химии</i>
2.	Александр Васильевич Коновалов , аспирант 2-го года	Производные пролина в синтезе новых лигандов пинцерного типа	Фосфорорганических соединений	д.х.н., в.н.с. Владимир Андреевич Козлов	Дмитрий Яковлевич Шикин , аспирант 3-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
3.	Александр Анатольевич Спиридонов , аспирант 2-го года	Механохимический синтез пинцерных комплексов Pd(II) с применением ДМСО как активирующей добавки	Фосфорорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Диана Владимировна Алексамян	Александр Андреевич Сердюков , аспирант 2-го года, <i>лаб. Алюминий- и борорганических соединений</i>
4.	Георгий Алексеевич Хромов , аспирант 2-го года	Синтез сульфонилфторидных перфторароматических виниловых и аллиловых эфиров — новых мономеров для создания протонообменных мембран	Фторорганических соединений	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. Андрей Александрович Тютюнов	Михаил Алексеевич Фролов , аспирант 3-го года, <i>лаб. Металлокомплексной активации малых молекул</i>

01 апреля 2025 г. 10:00

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Михаил Анатолевич Арсенов , аспирант 4-го года	Каталитические подходы к синтезу органических люминофоров на основе изокумаринов (<i>предзащита</i>)	π -Комплексов переходных металлов	д.х.н., в.н.с. Дмитрий Александрович Логинов	Отсутствует
2.	Роман Игоревич Некрасов , аспирант 4-го года	Полусэндвичевые комплексы родия с иминофосфонамидными лигандами: синтез, физико-химические свойства и применение в катализе (<i>предзащита</i>)	Металлоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Александр Михайлович Кальсин	Отсутствует
3.	Николай Сергеевич Бушков , аспирант 4-го года	Имидные комплексы титана и вольфрама, иммобилизованные на SiO ₂ , как катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса (<i>предзащита</i>)	Гетерогенного металлокомплексного катализа	к.х.н., с.н.с., рук.гр. Дмитрий Николаевич Зарубин	Отсутствует
4.	Сергей Александрович Коваленко , аспирант 2-го года	Синтез и реакционная способность комплексов Mn(I) и Re(I) с диазидифосфациклооктановыми лигандами	Гидридов металлов	д.х.н., проф., зав.лаб. Елена Соломоновна Шубина д.х.н., в.н.с. Олег Андреевич Филиппов	Эльнора Саяровна Сафиуллина , аспирант 3-го года, <i>группа Исследования молекулярных материалов</i>
5.	Кирилл Александрович Васильев , аспирант 1-го года	Комплексы родия на основе гвайазулена: синтез и каталитическая активность	π -Комплексов переходных металлов	д.х.н., в.н.с. Дмитрий Александрович Логинов	Сорол Тумэнович Гажеев , аспирант 2-го года, <i>лаб. Стереохимии сорбционных процессов</i>
6.	Мargarита Павловна Тимеркаева , аспирант 1-го года	Бензиламинатные димерные C,N-палладациклы – эффективные бесфосфиновые (пре)катализаторы реакции Сузуки-Мияуры	Гомолитических реакций элементоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Ольга Николаевна Горунова д.х.н., проф., зав.лаб. Константин Александрович Кочетков	Александр Романович Романенко , аспирант 1-го года, <i>лаб. Рентгеноструктурных исследований</i>

01 апреля 2025 г. 15.00

ВЫПУСКНИКИ ВУЗов

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Игорь Маратович Голубев , выпускник специалитета РХТУ им. Д.И. Менделеева	Разработка методов синтеза 4-(трифторметил)тиокумаринов	Физиологически активных фторорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Александр Сергеевич Голубев	Отсутствует
2.	Арина Павловна Ольбрых , выпускник специалитета ВХК РАН	Межмолекулярные комплексы циклических пиразолатов серебра с бифенилами и халконами: строение и фотофизические свойства.	Гидридов металлов	к.х.н., с.н.с. Алексей Александрович Титов д.х.н., в.н.с. Олег Андреевич Филиппов	Отсутствует
3.	Кирилл Эндревич Эрдели , выпускник магистратуры НИУ ВШЭ	Синтез новых <i>клозо</i> -карборанил N-гетероциклических карбеновых комплексов родия	Алюминий- и борорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Сергей Александрович Ануфриев к.х.н., с.н.с. Сергей Вячеславович Тимофеев	Отсутствует
4.	Станислав Александрович Николаев , выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	Носители противоопухолевых препаратов на основе амфифильных сополимеров N-винил-2-пирролидона	Гетероцепных полимеров	д.х.н., проф., зав.лаб. Ярослав Олегович Межуев	Отсутствует
5.	Анастасия Викторовна Солдатова , выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	Кинетика и квантово-химический анализ полимеризации ароматических аминов	Гетероцепных полимеров	д.х.н., проф., зав.лаб. Ярослав Олегович Межуев к.х.н., н.с. Михаил Михайлович Ильин	Отсутствует
6.	Кирилл Дмитриевич Москалев , выпускник магистратуры МФТИ	Изучение связывания производных цимантрена с аминокислотами и белками под действием внешних факторов	Механизмов реакций Исследования молекулярных материалов	к.х.н., с.н.с. Елена Сергеевна Келбышева к.х.н., с.н.с., рук.гр. Алексей Николаевич Родионов	Отсутствует

02 апреля 2025 г. 10:00

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Михаил Алексеевич Фролов , аспирант 3-го года	Реакционная способность пятичленных циркония- и гафнациклокумуленов	Лаборатория металлокомплексной активации малых молекул	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. Владимир Васильевич Бурлаков к.х.н., с.н.с. Максим Владимирович Андреев	Александра Игоревна Балалаева аспирант 3-го года, лаб. <i>Эффективного катализа</i>
2.	Илья Александрович Гоголев , аспирант 3-го года	Новые β-дикетонатные и алкоксидные комплексы лантаноидов: синтез, структура, люминесценция	Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений	чл.-корр., д.х.н., зав.лаб. Александр Анатольевич Трифонов	Мария Петровна Стукалова , аспирант 3-го года, лаб. <i>Асимметрического катализа</i>
3.	Александр Игоревич Бабкин , аспирант 2-го года	Алкильные комплексы редкоземельных элементов с новым N,N,O-гетероскорпионатным лигандом [(3,5-(CF ₃) ₂ -Pz) ₂ CP(O)iPr ₂] в каталитическом дегидрокаплинге гидросиланов с аминами	Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений	чл.-корр., д.х.н., зав.лаб. Александр Анатольевич Трифонов	Анатолий Ботезату , аспирант 3-го года, лаб. <i>По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов</i>
4.	Александр Андреевич Сердюков , аспирант 2-го года	Синтез 1,12-замещенных производных клозо-додекаборатного аниона	Алюминий- и борорганических соединений	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. Игорь Борисович Сиваев	Алексей Александрович Бугеря , аспирант 1-го года, лаб. <i>Фторорганических соединений</i>
5.	Татьяна Новрузовна Петрушина , аспирант 1-го года	Синтез хиральных диеновых лигандов, содержащих дополнительную координирующую группу	Металлоорганических соединений	д.х.н., гл.н.с., зав.лаб. Дмитрий Сергеевич Перекалин	Рустам Олегович Жуков , аспирант 1-го года, лаб. <i>Криохимии (био)полимеров</i>
6.	Андрей Вячеславович Румянцев , аспирант 1-го года	Синтез и исследование иммобилизации <i>трет</i> -бутилимидных пирролидных комплексов титана на силикагеле	Гетерогенного металлокомплексного катализа	к.х.н., с.н.с. Павел Александрович Жижко	Антон Олегович Вихров , аспирант 1-го года, лаб. <i>Асимметрического катализа</i>
7.	Марат Салаватович Халиков , аспирант 1-го года	Монтмориллонит как стимулятор роста и антидот для культурных растений	Физиологически активных фторорганических соединений	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. Николай Дмитриевич Чкаников	Отсутствует

02 апреля 2025 г. 15.00

ВЫПУСКНИКИ ВУЗов

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Елизавета Евгеньевна Посыпайко, выпускник ВХК РАН	Многокомпонентные кристаллы на основе фавипиравира	Рентгеноструктурных исследований	д.х.н., в.н.с., проф. РАН Александр Александрович Корлюков	Отсутствует
2.	Антон Павлович Федонин, выпускник магистратуры КФУ	Супрамолекулярная организация молекул в сокристаллах на основе производных антрацена- и тетрацианохинодиметана F_xTCNQ ($x=0,1,2$)	Рентгеноструктурных исследований	д.х.н., гл.н.с. Ольга Николаевна Катаева ИОФХ им. А.Е. Арбузова к.х.н., с.н.с. Анна Владимировна Вологжанина	Отсутствует
3.	Никита Валерьевич Алексеев, выпускник МГУ.	Реакция каталитического внедрения нитренов в бораны	Металлоорганических соединений	д.х.н., гл.н.с., зав. лаб. Дмитрий Сергеевич Перекалин	Отсутствует
4.	Данила Олегович Мосов, выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	Получение, строение и реакционная способность клатрохелатов железа и рутения(II)	Алифатических борорганических соединений	к.х.н., с.н.с, Александр Сергеевич Чуприн	Отсутствует
5.	Николай Иванович Стадник, выпускник РТУ МИРЭА	Синтез порфиригато-сшитых пиридиноксиматов 3d-металлов	Алифатических борорганических соединений	д.х.н., в.н.с. Александр Сергеевич Белов м.н.с. Светлана Андреевна Белова	Отсутствует
6.	Глеб Борисович Яковлев, выпускник ВХК РАН	Комплексообразование циклических 3,5-бис(трифторметил)пиразолатов Cu(I) и Ag(I) с бидентатными азотсодержащими лигандами	Гидридов металлов	к.х.н., с.н.с, Алексей Александрович Титов д.х.н., в.н.с, Олег Андреевич Филиппов	Отсутствует

03 апреля 2025 г. в 10:00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Наталья Владимировна Калганова , аспирант 4-го года	Разработка синтетических подходов для получения биологически активных сиднониминов	Тонкого органического синтеза	к.х.н., с.н.с. Илья Александрович Черепанов	Отсутствует
2.	Мария Петровна Стукалова , аспирант 3-го года	Синтез новых хиральных производных пирролидинкарбоновых кислот с использованием реакции [3+2]-циклоприсоединения и исследование их каталитической активности	Асимметрического катализа	д.х.н., доцент, зав. лаб. Виктор Иванович Малеев	Иван Иванович Шакуров , аспирант 3-го года, лаб. <i>Кремнийорганических соединений</i>
3.	Игорь Витальевич Биль , аспирант 2-го года	Синтез C(21)-монофтортевинолов с использованием металлоорганических соединений	Тонкого органического синтеза	д.х.н., гл.н.с., зав. лаб. Сергей Константинович Моисеев	Георгий Алексеевич Хромов , аспирант 2-го года, лаб. <i>Фторорганических соединений</i>
4.	Алексей Сергеевич Колесников , аспирант 1-го года	3,5-Бис(арилиден)-4-пиперидоны в скаффолд ориентированном синтезе гибридных молекулярных систем с противоопухолевой активностью	Фосфорорганических соединений	д.х.н., проф., гл.н.с., зав. лаб. Валерий Кузьмич Брель	Лада Владимировна Баранникова , аспирант 1-го года, лаб. <i>Криохимии (био)полимеров</i>
5.	Дмитрий Максимович Куандыков , аспирант 1-го года	Переход от неклассических доноров водородной связи к асимметрическим кислотам Льюиса	Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Владимир Анатольевич Ларионов	Александр Васильевич Коновалов , аспирант 2-го года лаб. <i>Фосфорорганических соединений</i>
6.	Владислав Юрьевич Завалюев , аспирант 1-го года	Асимметрический металл-темплатный синтез труднодоступных аминокислот с изокумариновым ядром	Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Владимир Анатольевич Ларионов	Мария Алексеевна Ковалёва , аспирант 1-го года, лаб. <i>Стереохимии сорбционных процессов</i>

3 апреля 2025 г. 15:00

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Елизавета Сергеевна Втюрина , аспирант 3-го года	Модификация электродов полибензимидазолом семейства 6F и их применение в топливном элементе	Синтеза гетероциклических полимеров	к.х.н., с.н.с. Кирилл Михайлович Скупов	Михаил Андреевич Меньшиков-Тонян , аспирант 2-го года, <i>лаб. По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов</i>
2.	Альберт Наилевич Галиуллин , аспирант 3-го года	Синтез и свойства полимеров на основе перилендиимида и его производных для электрон-транспортных слоев гибридных перовскитных солнечных фотоэлементов	Физической химии полимеров	д.х.н., в.н.с. Сергей Александрович Куклин	Евгений Игоревич Перепелкин аспирант 2-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
3.	Дмитрий Яковлевич Шикин , аспирант 3-го года	Синтез новых бензотриазолсодержащих мономеров и нефуллереновых акцепторов для полимерных солнечных фотоэлементов	Физической химии полимеров	д.х.н., в.с.н. Мухамед Лостанбиевич Кештов	Сергей Александрович Коваленко , аспирант 2-го года, <i>лаб. Гидридов металлов</i>
4.	Сорол Тумэнович Гажеев , аспирант 2-го года	Влияние состава смеси порогенов на морфологию сополимера стирола с 3 % дивинилбензола и его сверхсшитого продукта	Сtereoхимии сорбционных процессов	к.х.н., н.с. Александр Юриевич Попов	Антон Павлович Дроздов , аспирант 2-го года, <i>лаб. Функциональных элементоорганических соединений</i>
5.	Андрей Кириллович Ратников , аспирант 1-го года	Получение кремнийорганических полимеров с регулярным распределением функциональных групп	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Максим Николаевич Темников	Кирилл Александрович Васильев , аспирант 1-го года, <i>лаб. π-комплексов переходных металлов</i>
6.	Рустам Олегович Жуков , аспирант 1-го года	Получение макропористых криогелей альгиновых кислот	Криохимии (био)полимеров	д.х.н., зав.лаб. Александр Анатольевич Артюхов	Андрей Вячеславович Румянцев аспирант 1-го года <i>гр. Гетерогенного металлокомплексного катализа</i>

04 апреля 2025 г. в 10:00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Анна Вячеславовна Пашанова , аспирант 3-го года	Новые бензоазакраун-эфиры с комбинированными хелатирующими группами: синтез и комплексообразование	По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов	д.х.н., проф., гл.н.с., зав. лаб. Ольга Анатольевна Федорова	Александр Анатольевич Спирidonov , аспирант 2-го года, лаб. <i>Фосфорорганических соединений</i>
2.	Александра Игоревна Балалаева , аспирант 3-го года	Кобальт-катализируемое алкилирование анилинов тетрагидрофуранами.	Эффективного катализа	д.х.н., гл.н.с., зав. лаб. Денис Александрович Чусов	Татьяна Новрузовна Петрушина , аспирант 1-го года, лаб. <i>Металлоорганических соединений</i>
3.	Анатолий Ботезату , аспирант 3-го года	Новые фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии на основе полипиридиновых комплексов рутения(II)	По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов	к.х.н., с.н.с. Сергей Дмитриевич Токарев д.х.н., проф., гл.н.с., зав. лаб. Ольга Анатольевна Федорова	Елизавета Сергеевна Втюрина , аспирант 3-го года, лаб. <i>Синтеза гетероциклических полимеров</i>
4.	Михаил Андреевич Меньшиков-Тонян , аспирант 2-го года	Синтез и комплексообразующие свойства ациклических пиридинсодержащих хелаторов	По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов	к.х.н., с.н.с., зав. лаб. Анастасия Дмитриевна Зубенко д.х.н., в.н.с., Юрий Викторович Федоров	Степан Алексеич Хлопов , аспирант 2-го года, лаб. <i>Физической химии полимеров</i>
5.	Александра Сергеевна Бубнова , аспирант 2-го года	Pd-катализируемые реакции гидроарилрования и гидроалкинирования алленсодержащих α -аминокарбоксилатов	Экологической химии	д.х.н., гл.н.с., зав. лаб. Сергей Николаевич Осипов	Андрей Кириллович Ратников , аспирант 1-го года, лаб. <i>Кремнийорганических соединений</i>
6.	Антон Олегович Вихров , аспирант 1-го года	Алкоголяты и феноляты магния – новые активаторы пост-металлоценовых каталитических систем в полимеризации этилена	Асимметрического катализа	д.х.н., доцент, зав. лаб. Виктор Иванович Малеев	Альберт Наилевич Галиуллин , аспирант 3-го года, лаб. <i>Физической химии полимеров</i>

4 апреля 2025 г. 15:00

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Евгений Игоревич Перепелкин , аспирант 2-го года	Композиты на основе хитозана и фосфатов кальция: получение в бифазной системе вода/углекислый газ, исследование физико-химических и антибактериальных свойств	Физической химии полимеров	к.ф.-м.н., с.н.с. Иван Сергеевич Чащин	Маргарита Павловна Тимеркаева , аспирант 1-го года, <i>лаб. Гомолитических реакций элементоорганических соединений</i>
2.	Степан Алексеевич Хлопов , аспирант 2-го года	Получение и изучение витримерных материалов на основе сополимеров глицидилметакрилата и 2,3,4,5,6-пентафторстирола	Физической химии полимеров	к.х.н., с.н.с. Анна Ивановна Барабанова	Игорь Витальевич Биль , аспирант 2-го года, <i>лаб. Тонкого органического синтеза</i>
3.	Иван Иванович Шакуров , аспирант 3-го года	Синтез и исследование свойств полидиметилсилоксанов с сиднонильными заместителями.	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Екатерина Сергеевна Транкина	Александр Игоревич Бабкин , аспирант 2-го года, <i>лаб. Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений</i>
4.	Алексей Александрович Бугеря , аспирант 1-го года	Получение перфторированных сульфокислотных протонпроводящих мембран из коммерчески доступных полимеров Нафион	Фторорганических соединений	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. Андрей Александрович Тютюнов	Дмитрий Максимович Куандыков , аспирант 1-го года <i>лаб. Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений</i>
5.	Мария Алексеевна Ковалева , аспирант 1-го года	Азотсодержащие полифенилены	Стереохимии сорбционных процессов	д.х.н., в.н.с. Ирина Анатольевна Хотина	Алексей Сергеевич Колесников , аспирант 1-го года <i>лаб. Фосфорорганических соединений</i>
6.	Лада Владимировна Баранникова , аспирант 1-го года	Воздействие смешанных растворителей H ₂ O/ДМСО на физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта	Криохимии (био)полимеров	к.х.н., с.н.с. Ольга Юрьевна Колосова	Владислав Юрьевич Завалюев , аспирант 1-го года, <i>лаб. Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений</i>

Тезисы докладов и содокладов

Секция
«Химия элементоорганических
соединений»

ИНДЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ: СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

ХАРИТОНОВ Владимир Борисович

аспирант 3-го года

лаборатория **π-Комплексов переходных металлов, №102**

Полусэндвичевые комплексы родия с π -координированным циклопентадиенильным лигандом являются катализаторами большого количества органических реакций, в частности, реакций C-H активации [1]. Циклопентадиенильный фрагмент (Cp) в таких комплексах играет роль стабилизирующего лиганда. Варьирование заместителей в стабилизирующем фрагменте открывает широкие возможности для тонкой настройки каталитических систем под интересующий процесс, позволяет открывать новые пути протекания каталитических реакций, а также увеличивать их эффективность и селективность. Замена стабилизирующего лиганда на изолобальный фрагмент также влияет на каталитические свойства комплексов. Так, вместо Cp-аниона, может быть использован инденил-анион. В силу наличия «инденильного эффекта» (повышенной гаптотропной лабильности бициклического лиганда) инденильные комплексы имеют повышенную реакционную способность. В настоящий момент в литературе известно лишь несколько примеров применения инденильных комплексов в реакциях C-H активации, тем не менее, они демонстрируют превосходные результаты.

Целью нашей работы являлся синтез серии инденильных комплексов родия с разным числом донорных заместителей в инденильном лиганде, изучение их химического поведения и каталитической активности в процессах C-H активации. На первом этапе исследования нами была синтезирована серия комплексов родия с незамещенным инденильным лигандом. Мы обнаружили, что синтезированные комплексы действительно имеют высокую химическую активность и превосходят циклопентадиенильные аналоги по скорости лигандного обмена. Однако из-за малой прочности связи инденил-родий практически неактивны в таких каталитических реакциях C-H активации как образование изокумаринов и нафталинов из арилкарбоновых кислот и интернальных алкинов, образование изохинолиниевых катионов из *in situ* генерируемых оснований Шиффа и интернальных алкинов (Схема 1).

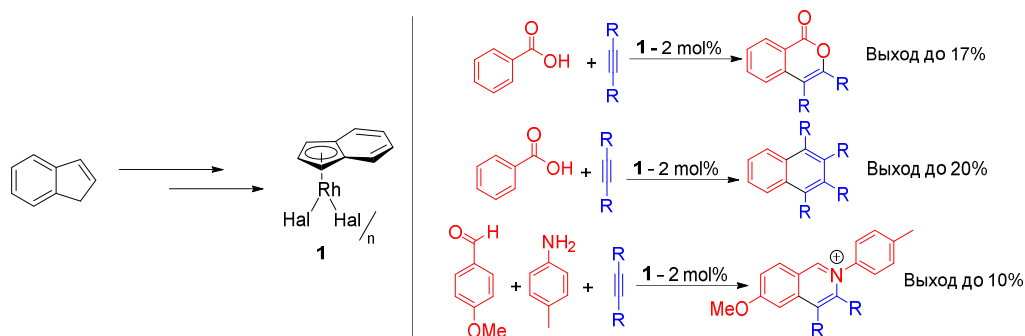


Схема 1. Галогенидные комплексы родия с незамещенным инденом и модельные реакции C-H активации.

Для решения проблемы упрочнения связи инденил-родий необходимо было найти доступный диалкилированный инден. Нами был предложен 1,2,3,4-тетрагидрофлуорен, образующийся при восстановлении коммерчески доступного флуорена. Тетрагидрофлуоренильные комплексы родия были протестированы в аналогичных модельных реакциях (Схема 2). Установлено, что данные комплексы имеют существенно больший каталитический потенциал по сравнению соединениями с незамещенным инденильным лигандом [3].

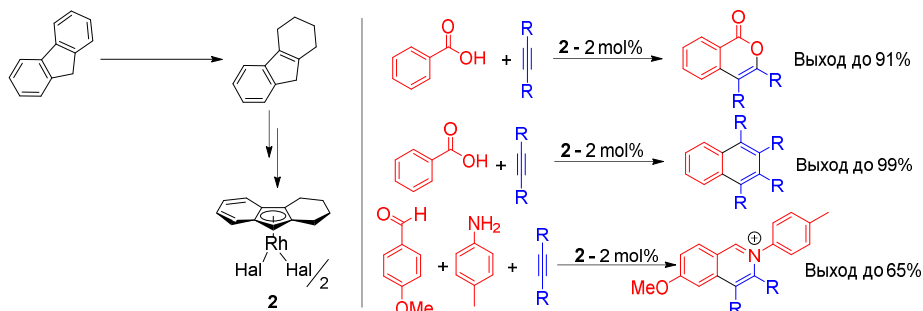


Схема 2. Синтез комплексов родия с тетрагидрофлуореном и катализируемые ими реакции С-Н активации.

Далее был синтезирован комплекс с триалкилированным инденом с помощью реакции между хлоридом родия и бензофульвеном, полученным из тетрагидрофлуорена и анисового альдегида (Схема 3). Комплекс с тризамещенным инденильным лигандом показал еще более высокую каталитическую эффективность во всех модельных реакциях [4].

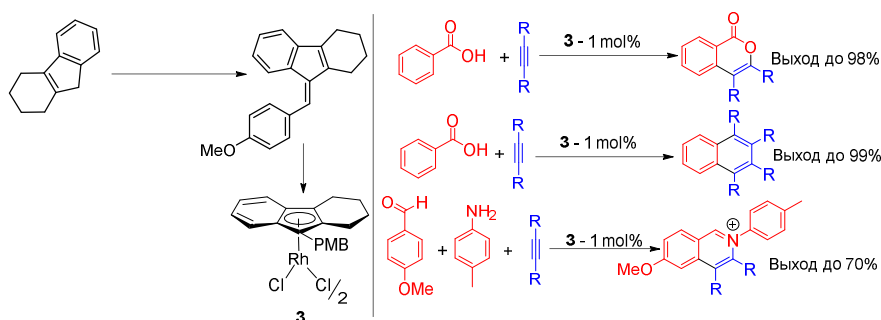


Схема 3. Комплекс с тризамещенным инденильным лигандом и результаты каталитических испытаний.

На основе тетрагидрофлуоренового каркаса нами также был предложен хиральный инденильный комплекс родия (Схема 4). Основой для синтеза хирального индена был выбран природный терпен – альфа-пинен. Синтез комплекса был осуществлен в 4 стадии, а его каталитическая активность была протестирована в реакции сочетания пивалатов гидроксамовых кислот с алкенами. В результате была синтезирована серия дигидроизохинолонов с высокими выходами и значениями энантиомерного избытка от 66 до 91%. Также было установлено, что синтезированный комплекс значительно активнее своих аналогов с циклопентадиенильным лигандом [5].

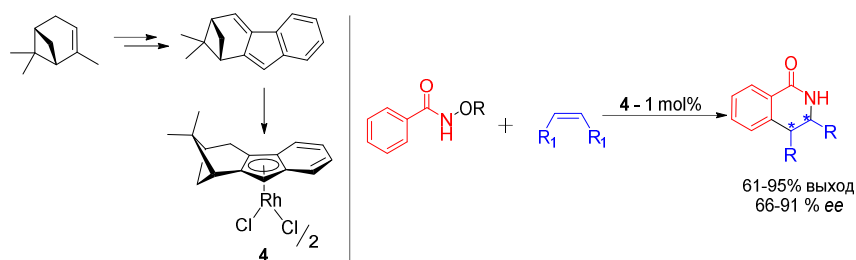


Схема 4. Синтез хирального инденильного комплекса родия и модельная реакция асимметрического катализа.

Ссылки

- [1] V. B. Kharitonov, D. V. Muratov, D. A. Loginov *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 471, 214744
- [2] V. B. Kharitonov, M. V. Makarova, M. A. Arsenov, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, O. Chusova, A. S. Peregudov, S. S. Zlotskii, D. Chusov, D. A. Loginov *Organometallics* 2018, 37, 15, 2553–2562
- [3] V. B. Kharitonov, S. A. Runikhina, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Chusov, D. A. Loginov *Chem. A Eur. J.* 2021, 27, 42, 10903–10912
- [4] V. B. Kharitonov, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. A. Loginov *Mend. Comm.*, 2024, 34, 1, 57-60
- [5] V. B. Kharitonov, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Loginov *Org. Lett.*, 2023, 25, 49, 8906-8911

Автор:

_____Харитонов В.Б.

Руководитель:

_____ Логинов Д.А.
27.02.2025

РЕАКЦИЯ ЦИКЛИЗАЦИИ АЛКИНОВ КАК ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПИ-КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

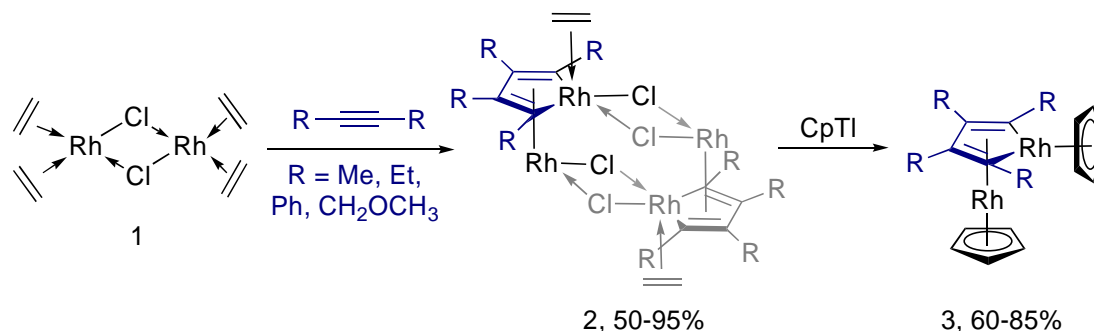
КОЛОС Андрей Владимирович

аспирант 4-го года обучения

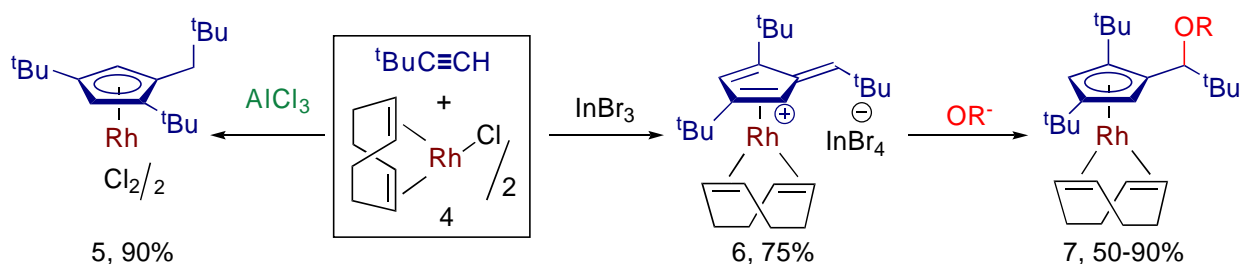
лаборатория **Металлоорганических соединений, №101**

Пи-комплексы родия широко применяются в современном гомогенном катализе. Стандартный метод получения таких соединений подразумевает первоначальный органический синтез пи-лиганда и его последующую координацию с металлом. Задачей нашего исследования было развитие альтернативного подхода, который основан на сборке лиганда из молекул алкинов сразу в координационной сфере родия. Такой подход позволяет синтезировать комплексы со сложными лигандами в одну-две стадии из доступных исходных соединений.

Мы обнаружили, что реакция простейшего этиленового комплекса родия 1 с алкинами приводит к их каталитической тримеризации в производные бензола. Однако стехиометрическая реакция с интернальными алкинами при комнатной температуре останавливается на образовании необычных металлоциклов типа 2. Взаимодействие комплексов 2 с CpTI дает металлоцены 3, в которых атом металла входит в состав циклического пи-лиганда.

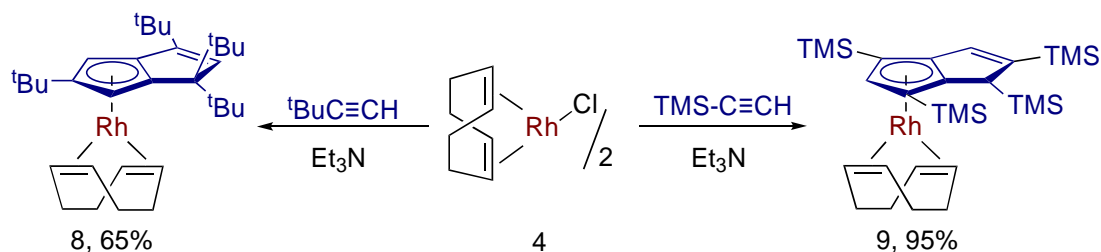


В отличие от лабильного этиленового комплекса 1 более прочный диеновый комплекс 4 не взаимодействует с алкинами при комнатной температуре. Однако мы обнаружили, что в присутствии $AlCl_3$ реакция 4 с *трет*-бутилацетиленом дает циклопентадиенильный комплекс 5, который является селективным катализатором активации С-Н связей. Использование вместо $AlCl_3$ не склонного к гидролизу $InBr_3$ позволяет остановить реакцию на стадии промежуточного фульвенового комплекса 6. Присоединение спиртов и воды к комплексу 6 приводит к образованию функциональных циклопентадиенильных производных 7.

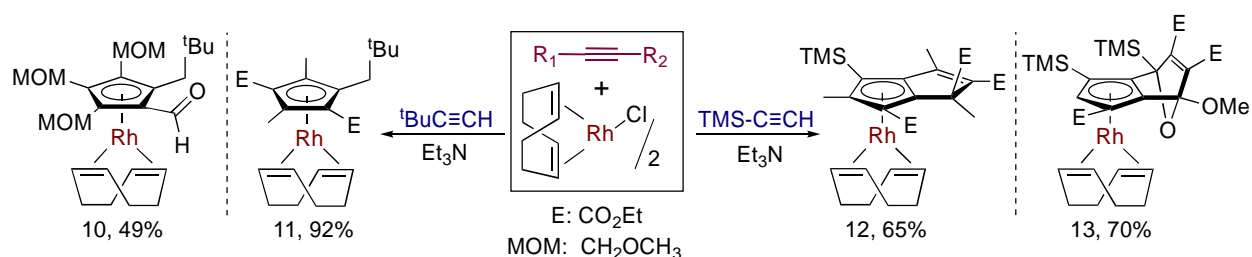


ХЭОС

В присутствии оснований комплекс 4 взаимодействует с терминальными алкинами иначе: образуются дегидропенталеновые структуры 8 и 9, построенные из четырех молекул ацетиленов. При этом расположение заместителей отличается в зависимости от заместителя группы в алкине.



Интернальные алкины не взаимодействуют с комплексом 4 сами по себе, однако в присутствии терминального алкина и основания запускается перекрестная циклизация, приводящая к образованию пи-комплексов, содержащих в своей структуре фрагменты интернальных алкинов. В частности, при использовании *трет*-бутилацетилена циклизация приводит к циклопентадиенильным комплексам построенных из трех молекул ацетиленов 10 и 11. В случае реакции менее затрудненного TMS-ацетилена образуются бициклические производные, построенные из четырех молекул алкинов 12 и 13.



Предложена схема процесса циклизации алкинов в координационной сфере родия. Полученные комплексы обладают планарной хиральностью и некоторые из них удалось разделить на энантиомеры с помощью хроматографии с хиральным амином. Исследована каталитическая активность и селективность полученных комплексов в реакциях C-H активации.

Таким образом нами был разработан новый удобный подход к синтезу селективных катализаторов реакций C-H активации на основе циклизации доступных алкинов в координационной сфере родия.

Список публикаций

- 1 A. V. Kolos and D. S. Perekalin, *Mendeleev Commun.*, 2021, 31, 1–7.
- 2 A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, B. Sundararaju and D. S. Perekalin, *Organometallics*, 2021, 40, 3712–3719.
- 3 A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina and D. S. Perekalin, *Organometallics*, 2022, 41, 3038–3043.
- 4 A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, E. S. Podyacheva and D. S. Perekalin, *Dalton Trans.*, 2023, 52, 17005–17010.

Автор _____

А.В. Колос

Руководитель _____

д.х.н. Д.С. Перекалин

28.02.2025

РАДИКАЛЬНОЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

ДРОЗДОВ Антон Павлович

аспирант 2-го года обучения

лаборатория **Функциональных элементоорганических соединений**, №133

Гидросилилирование – реакция присоединения Si–H-группы к кратной C=C-связи. Данная реакция является одним из основных методов получения кремнийорганических соединений.

Реакция гидросилилирования впервые описана в 1947 году. Было предложено два независимых подхода к реализации процесса. Первый предполагал использование [Pt]-катализаторов, а второй – органических пероксидов, в качестве радикальных инициаторов. Оба подхода активно развивались, но настоящее время в академической и промышленной химии применяют, главным образом, [Pt]-катализаторы.

Однако, высокая стоимость платины и трудность ее отделения влечет за собой ряд экономических и экологических проблем. В этой связи, развитие альтернативных методов гидросилилирования без использования [M]-катализаторов является высоко востребованным.

В ранних работах, демонстрирующих потенциал органических пероксидов в гидросилилировании, не описана возможность применения к широкому ряду субстратов (не более 7 продуктов). Кроме того, пероксид-иницируемое гидросилилирование обычно требует использование избыточных количеств гидросилана (до 6 экв.), а также различных добавок, в том числе переходных металлов. Таким образом, в рамках настоящей работы проведено детальное исследование реакции гидросилилирования в присутствии органических пероксидов.

Было показано, что наиболее эффективным инициатором является коммерчески доступный, недорогой, относительно безопасный и стабильный при хранении ди-(*трет*-бутил)пероксид (DTBP).

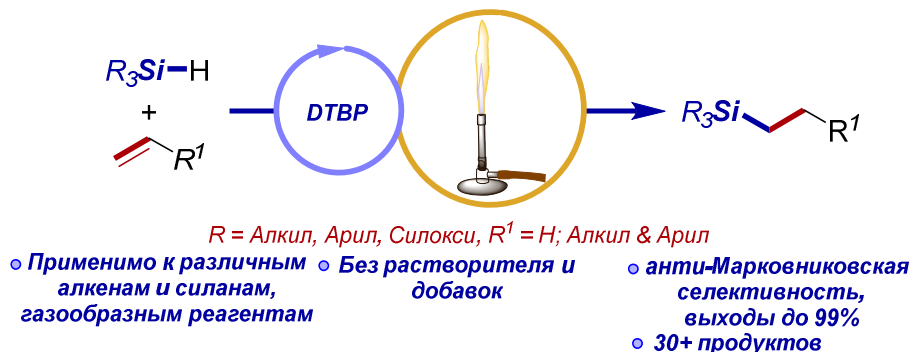


Схема 1. Органо-каталическое гидросилилирование

Было показано, что в оптимизированных условиях метод позволяет использовать эквивалентные соотношения реагентов (гидросилан/алкен = 1/1), а также применим к широкому ряду субстратов: терминальным или интернальным алкенам, алкил-, фенил- и силокси-замещенным третичным гидросиланам. Метод оказался также эффективным для гидросилилирования газообразных реагентов (этилен и др.). Продукты образуются с *анти*-Марковниковской селективностью и выходами от умеренных до высоких.

Список публикаций:

1. I. K. Goncharova, S. A. Filatov, A. P. Drozdov, A. A. Tereshchenko, P. A. Knyazev, A. A. Guda, I. P. Beletskaya, A. V. Arzumanyan, *Journal of Catalysis*, 2024, 429, 115269.

Автор:

Руководитель:

Дроздов А.П.

зав.лаб. №133, к.х.н. Арзуманян А.В.

28.02.2025

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПОДХОДЫ К Pt-КАТАЛИЗИРУЕМОМУ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЮ

БУБНОВА Александра Сергеевна

аспирант 2-го года обучения

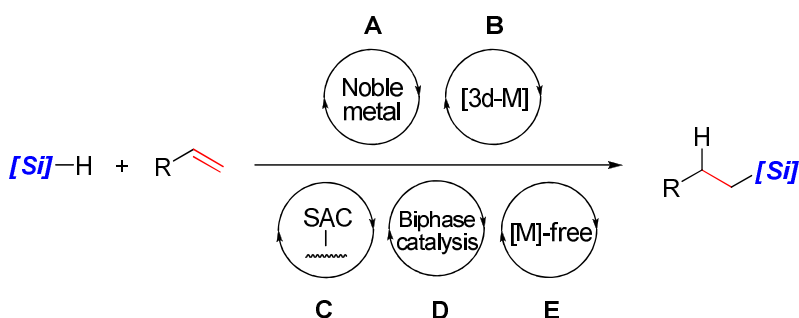
1.4.3. Органическая химия

Содоклад к работе Дроздова Антона Павловича

Гидросилилирование – это реакция присоединения силанов к соединениям, содержащим кратные связи (преимущественно к алкенам и алкинам), являющаяся одним из основных методов создания Si-C-связи и имеющая огромное промышленное значение. Впервые о присоединении трихлорсилана к 1-октену, инициируемому диацетилпероксидом, было сообщено в 1947 году. Уже в 1950-х был разработан гомогенный катализатор на основе платины, что привело к развитию процесса гидросилилирования в промышленности. К настоящему времени платиновые комплексы остаются наиболее востребованными в данной области.

Несмотря на свою эффективность, Pt-катализаторы обладают рядом существенных недостатков. Высокая стоимость платины вносит значительный вклад в производство силиконовых изделий. Образование наночастиц и коллоидной платины затрудняет очистку изготавливаемых материалов, что в некоторых случаях может негативно сказываться на их качестве и долговечности. Кроме того, это приводит к загрязнению окружающей среды и необратимому “распылению” платины. Также существуют проблемы ограниченной совместимости Pt-катализаторов с функциональными группами и протекания побочных реакций в процессе гидросилилирования. В связи с этим исследование и поиск более селективных и экономически доступных каталитических систем является чрезвычайно актуальной и важной задачей.

Основные подходы, направленные на решение этих проблем, включают: разработку гомогенных катализаторов на основе комплексов благородных металлов (А), обладающих большей селективностью; переход к более дешевым и доступным катализаторам на основе 3d-металлов (В); применение рециклизуемых гетерогенных (С) и бифазных (D) каталитических систем; а также катализаторов, не содержащих металлы («[M]-free») (Е). Разработка последних является перспективным и востребованным направлением. В роли таких катализаторов могут выступать неисследованные в достаточной степени органические пероксиды, с которых началась история гидросилилирования.



Список литературы:

- a) I. K. Goncharova, I. P. Beletskaya and A. V. Arzumanyan, ChemCatChem, 2024, e202400155.
- b) H. Yang, Z. Zhou, C. Tang, F. Chen, Chinese Chemical Letters, 2024, 35, 109257.
- c) L. D. de Almeida, H. Wang, K. J., X. C., and M. Beller, Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 60, 550–565.
- d) R. J. Hofmann, M. Vlatković and F. Wiesbrock, Polymers, 2017, 9, 534.
- e) Y. Naganawa, K. Inomata, K. Sato, Y. Nakajima., Tetrahedron Letters, 2020, 61, 151513.
- g) Y. Nakajima and S. Shimada, RSC Adv., 2015, 5, 20603-20616.
- f) C. A. Burkhard, R. H. Kriehle, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 2687–2689.

Автор:

(Бубнова А.С.),

5

Основной докладчик:

(Дроздов А.П.),

ПРОИЗВОДНЫЕ ПРОЛИНА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ЛИГАНДОВ ПИНЦЕРНОГО ТИПА

КОНОВАЛОВ Александр Васильевич

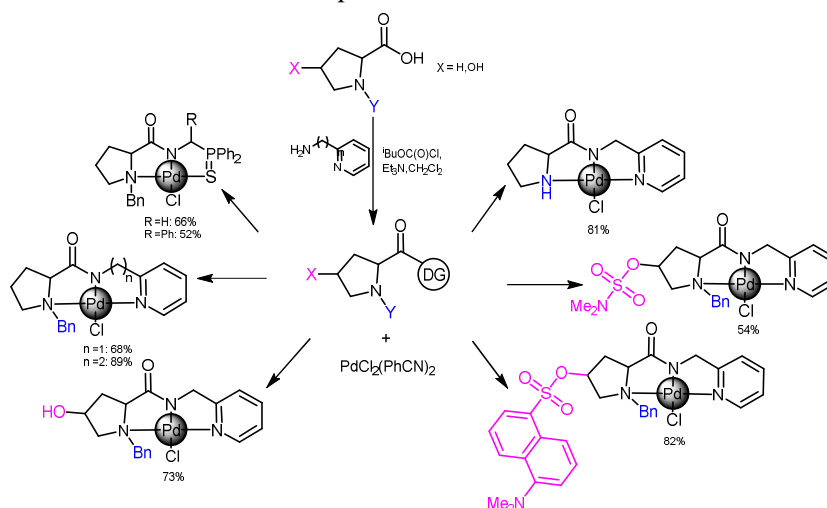
аспирант 2-го года обучения

Лаборатория **Фосфорорганических соединений**, № 112

Производные пролина — это универсальные строительные блоки, позволяющие модульно конструировать низкомолекулярные лекарства, циклическая природа которых обеспечивает конформационно ограниченные 3D-каркасы, повышает активность и биодоступность БАВ на их основе. На сегодняшний день пролиновые фрагменты можно встретить в структурах различных препаратов. Наиболее распространенным аналогом пролина является (4R)-гидроксипролин, который часто образуется в природных пептидах и белках и является ключевым компонентом **комбинированных молекул, нацеленных на протеолиз белка (PROTAC)**, успешно продемонстрировавших противораковую активность в клинических испытаниях. Учитывая вышеперечисленное, за отчетный период целью данной работы было изучение влияния пролинового фрагмента на структурные особенности полифункциональных лигандов пинцерного типа, а также изучение потенциальной биологической активности палладоциклов на их основе.

Ранее нами были получены амидные лиганды на основе N-замещенного бензилпролина, где в роли ключевых исходных предшественников применялись (аминоалкил)фосфинсульфиды. Для расширения серии карбоксамидов пролинового ряда были использованы 2-аминометил- и этилпиридины, а в качестве исходных синтонов – незамещенный пролин, а также N-бензил- и 4-гидрокси-N-(бензил)-пролины. Дальнейшая реакция этих соединений с аминокпроизводными с применением конденсирующего агента в мягких условиях приводила к соответствующим модифицированным карбоксамидам с высокими выходами.

Для изучения координационных свойств полученных лигандов была проведена реакция прямого циклопалладирования. Конечные тридентатные палладоциклы получены с умеренными выходами. Пинцерная координация в комплексах доказана с помощью спектральных методов и рентгенодифракционного исследования монокристаллов.



Все полученные комплексы были протестированы на противоопухолевую активность в НМИЦ онкологии им. Н. Н. Блохина и показали, как правило, высокий уровень эффективности.

Автор:

Руководитель:

Коновалов А.В

Козлов В.А., 28.02.25

ПРОИЗВОДНЫЕ ПРОЛИНА КАК БИОЛОГИЧЕСКИЕ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

ШИКИН Дмитрий Яковлевич

аспирант 3-го года обучения

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Коновалова Александра Васильевича

Современные тенденции в медицинской химии сводятся к циклическим структурам, от небольших колец до макроциклов, поскольку эти каркасы помогают ограничить конформационную гибкость и обеспечивают более определенный трехмерный молекулярный скелет. С этой точки зрения использование строительных блоков на основе пролина является одновременно простым и выгодным, поскольку пролин естественным образом представляет собой алифатический цикл в отличие от других 20 аминокислотных структур, закодированных в природных пептидах и белках. За последние 15 лет FDA одобрило более 15 препаратов, содержащих пролиновый остов в своих структурах, пять из которых были одобрены только за последние три года (даридорексант, трофинетид, нирматрелвир, резафунгин, даникопан) (рис. 1).

Самым распространенным аналогом пролина является (4R)-гидроксипролин, который часто вырабатывается посттрансляционным гидроксилированием пролина в природных соединениях. В коммерческих препаратах этот фрагмент можно найти в нескольких противовирусных препаратах, нацеленных на протеазу NS34A вируса гепатита С, включая паритапревир (одобрен FDA в 2014 году), гразопревир (2016 год) и глекапревир (2017 год).

Совсем недавно были одобрены первые препараты, содержащие 2-метилпролин и 4-фторпролин. Фторпролины обеспечивают простые и эффективные методы манипулирования конформацией и электронными свойствами остатка пролина с небольшим увеличением размера молекулы. Поскольку связывание с целевым белком может включать определенную конформацию фармакофора на основе пролина, предварительная организация конформации аминокислоты снижает энтропийные издержки.

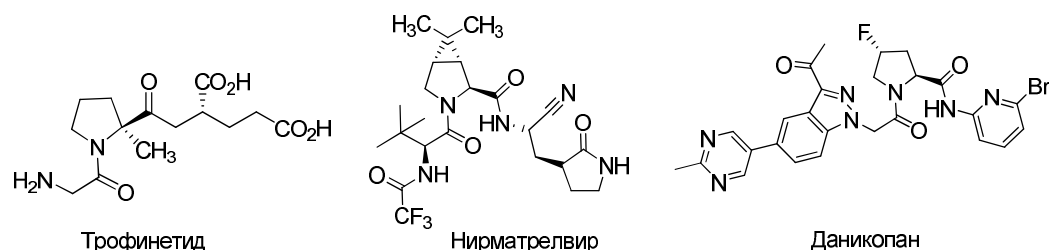


Рисунок 1. Лекарственные препараты на основе пролина

Список литературы:

- а) Marshall, C. M.; Federice, J. G.; Bell, C. N.; Cox, P. B.; Njardarson, J. T. An Update on the Nitrogen Heterocycle Compositions and Properties of U.S. FDA-Approved Pharmaceuticals (2013–2023). *J. Med. Chem.* 2024, 67, 11622–11655. б) Harris, P. W. R.; Brimble, M. A.; Muir, V. J.; Lai, M. Y. H.; Trotter, N. S.; Callis, D. J. Synthesis of Proline-Modified Analogues of the Neuroprotective Agent Glycyl-L-Prolyl-Glutamic Acid (GPE). *Tetrahedron.* 2005, 61, 10018–10035. в) Galdeano, C.; Gadd, M. S.; Soares, P.; Scaffidi, S.; Van Molle, I.; Birced, I.; Hewitt, S.; Dias, D. M.; Ciulli, A. Structure-Guided Design and Optimization of Small Molecules Targeting the Protein–Protein Interaction between the von Hippel–Lindau (VHL) E3 Ubiquitin Ligase and the Hypoxia Inducible Factor (HIF) Alpha Subunit with inVitro Nanomolar Affinities. *J. Med. Chem.* 2014, 57, 8657–8663. г) Vladimir Kubyshkin and Pavel K. Mykhailiuk. Proline Analogues in Drug Design: Current Trends and Future Prospects. *Journal of Medicinal Chemistry.* 2024, 67, 20022–20055

Автор:

Шикин Д. Я. 13.03.2025

Основной докладчик:

Коновалов А. В. 13.03.2025

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) С ПРИМЕНЕНИЕМ ДМСО КАК АКТИВИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

СПИРИДОНОВ Александр Анатольевич

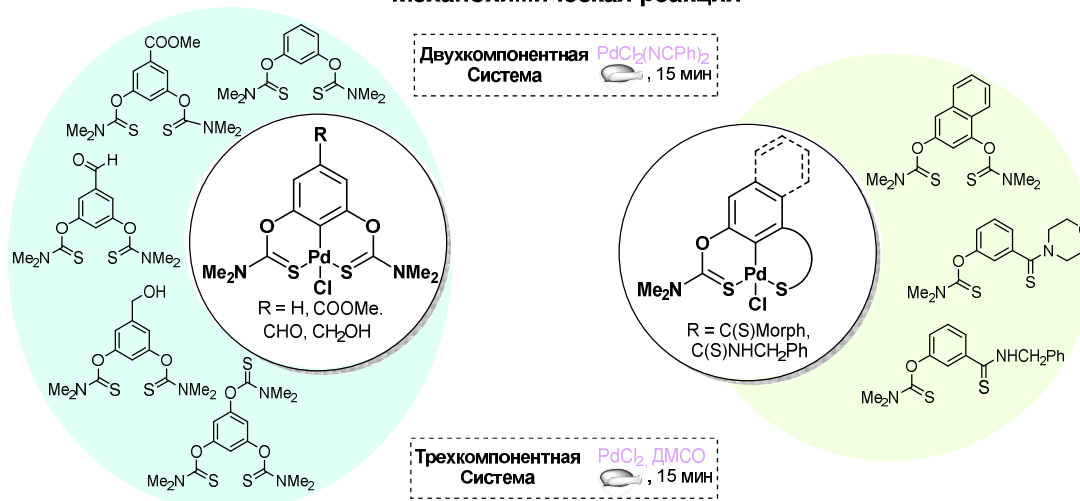
аспирант 2-ого года обучения

лаборатория Фосфорорганических соединений, №112

За последние несколько десятилетий использование таких перспективных технологий, как механохимия и твердофазный синтез, позволило разработать более экологически безопасные методы получения химических соединений. Недавно значительный прогресс был достигнут в области твердофазного синтеза металлоорганических производных. Ранее нами была показана возможность осуществления твердофазного синтеза комплексов пинцерного типа. Целью данной работы стала оценка возможности осуществления циклопалладирования в тридентантных пинцерных системах при перетирании с удобным металлическим предшественником в присутствии небольших количеств активирующей жидкой добавки по так называемой LAG-технологии (liquid-assisted grinding).

Нами были получены две серии бис(тионных) лигандов на основе симметричных и несимметричных тиокарбаматных производных. При исследовании комплексообразующих свойств полученных соединений по отношению к ионам Pd(II) было показано, что они гладко подвергаются прямому циклометаллированию в растворе под действием $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$ в мягких условиях. В тоже время, практически все целевые пинцерные комплексы Pd(II) могут быть легко получены с количественными выходами по предложенной нами твердофазной методологии при перетирании эквимольной смеси соответствующего лиганда и $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$ в ступке в течение 15-20 мин без использования токсичных органических растворителей.

Механохимическая реакция



Кроме того, на примере исследованных тиокарбаматных производных впервые была показана возможность осуществления механохимического синтеза пинцерных комплексов Pd(II) под действием более доступного металлического предшественника – хлорида палладия(II) – при перетирании реагентов в присутствии небольших количеств экологически безопасной активирующей жидкой добавки – ДМСО (1–2 экв.). Трехкомпонентные реакции в некоторых случаях оказались даже более эффективными, чем ранее предложенный двухкомпонентный процесс с использованием $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$.

Автор:

Спирidonov А.А.

Руководитель:

Алексамян Д.В.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

СЕРДЮКОВ Александр Андреевич

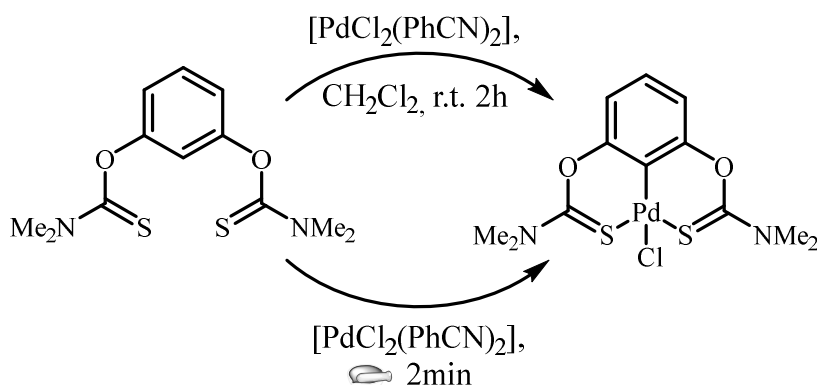
аспирант 2-го года обучения

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Спиридонова Александра Анатольевича

Пинцерные комплексы переходных металлов являются одним из наиболее активно изучаемых классов комплексов. Преимуществом этого класса соединений является высокая стабильность и возможность тонкой настройки свойств системы за счет варьирования заместителей в лигандном каркасе. Такие металлоциклы нашли свое применение в качестве высокоэффективных катализаторов и прекатализаторов химических реакций различного типа (кросс-сочетание, альдольная конденсация, дегидрирование алканов, аллилирование и др.) [1], хемосенсоров, биомаркеров для пептидов, металлоорганических переключателей для опто- и молекулярной электроники, а также в качестве перспективных противораковых агентов в медицине [2].

Классический растворный метод получения данных комплексов заключается в взаимодействии пинцерного лиганда с солью или комплексом соответствующего переходного металла (платины(II), золота(III), палладия(II), рутения(II), никеля(II) и др). В последнее время активно развивается альтернативная безрастворная методика получения, основанная на использовании механической энергии. Механохимический метод получения позволяет ускорить протекание реакции и избегать использования токсичных растворителей, что соответствует современной концепции «зеленой» химии [3].



Список литературы:

1. N. Selander, K. J. Szabó, Chem. Rev., 2011, 111(3), 2048-2076.
2. S. Wu, Z. Wu, Q. Ge, X. Zheng, Z. Yang, Org. Biomol. Chem., 2021, 19(24), 5254-5273.
3. D. V. Aleksanyan, V. A. Kozlov, Mend. Comm., 2023, 33(3), 287-301.

Автор: _____ А.А. Сердюков 14.03.2025

Основной докладчик: _____ А.А. Спиридонов 14.03.2025

СИНТЕЗ СУЛЬФОНИЛФТОРИДНЫХ ПЕРФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ ВИНИЛОВЫХ И АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ — НОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

ХРОМОВ Георгий Алексеевич

аспирант 2-го года обучения

лаборатория Фторорганических соединений, №114

Получение полимерных материалов для различных электрохимических устройств, в частности водородных топливных элементов, является перспективной областью исследований, направленной на создание экологически чистых источников энергии. Для работы топливных элементов могут использоваться различные электролиты, одними из которых являются полимерные протонообменные мембраны, в основном представленные коммерчески доступными фторированными полимерами, содержащими сульфокислотные группы (Nafion®, Aciplex®, Hyflon®, Dyneon®). В качестве мономеров для получения данных полимеров используются перфторированные алифатические виниловые и аллиловые эфиры, содержащие сульфонилфторидную группу. Целью настоящей работы стал синтез и изучение свойств ранее не описанных мономеров (схема 1), содержащих в качестве линкера полностью фторированное бензольное кольцо. Такой ароматический фрагмент является удобным строительным блоком и, в отличие от перфторалкоксильного линкера, легко функционализируется. Это открывает возможность дальнейшей модификации мономера путем введения нескольких сульфогрупп, что, в свою очередь, должно способствовать повышению протонной проводимости получаемого полимера. В результате работы были осуществлены поиск и оптимизация различных синтетических подходов к получению указанных мономеров, а также исследована их полимеризационная активность.

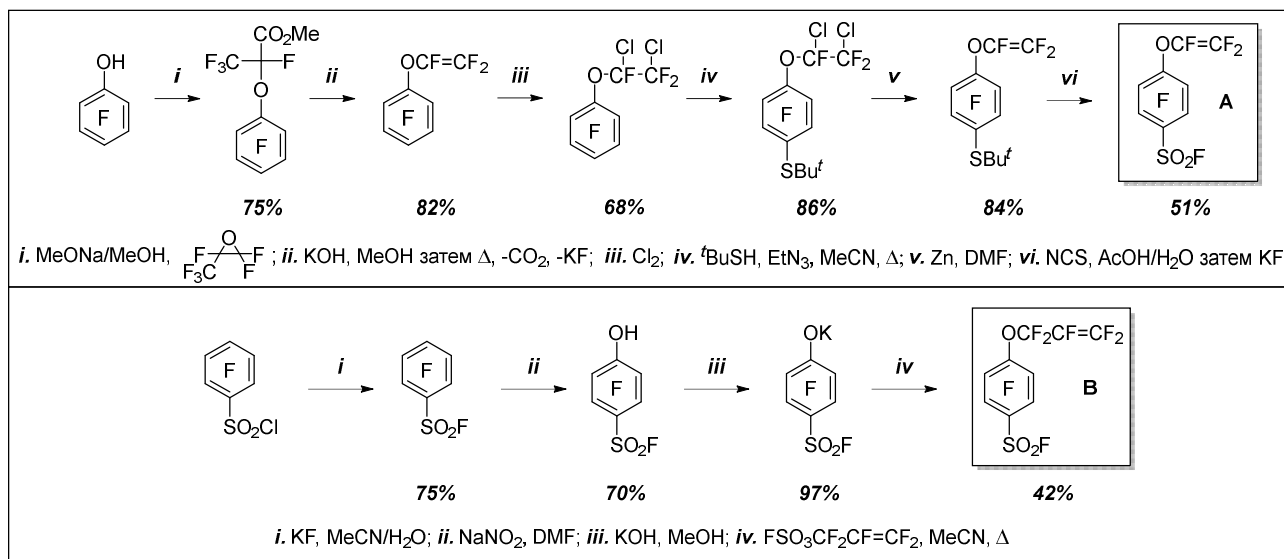


Схема 1. Синтез перфторароматических мономеров: перфтор-4-винилоксибензосульфонил фторида (А) и перфтор-4-аллилоксибензосульфонил фторида (В)

Автор: _____

асп. Хромов Г.А.

Руководитель: _____

к.х.н., с.н.с. Тютюнов А.А, (28.02.2025)

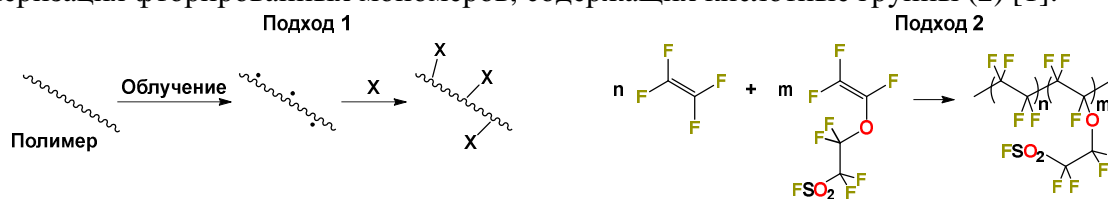
МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ФРОЛОВ Михаил Алексеевич
аспирант 3-го года обучения

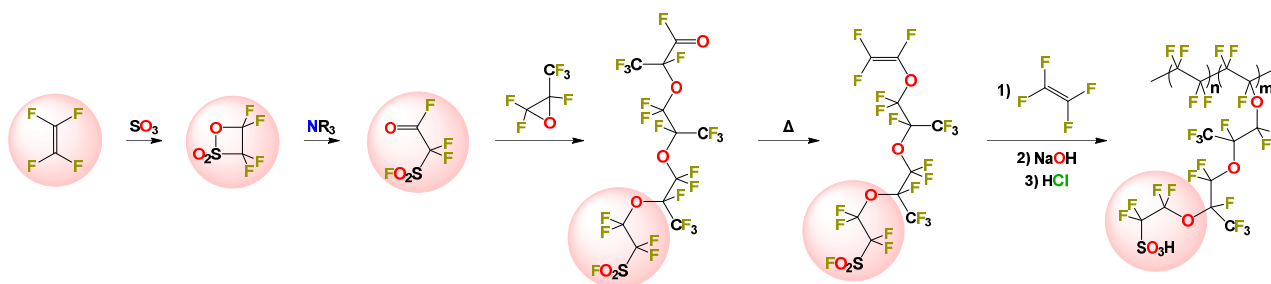
1.4.8 «Химия элементоорганических соединений», 1.4.3 «Органическая химия»
Содоклад к работе Хромова Георгия Алексеевича

В настоящее время значительная часть энергии производится за счет сжигания ископаемого топлива, что сопряжено с выбросами CO, CO₂ и, как следствие, с негативным влиянием на экологию. Альтернативой являются более чистые источники, такие как энергия ветра, течения рек и солнца. На фоне этого, большой интерес привлекают топливные элементы — электрохимические устройства, преобразующие энергию реакции водорода с кислородом в электричество, тепло и воду. Кроме того, топливные элементы имеют ряд других преимуществ перед традиционными источниками энергии, такие как небольшие размеры, компактность и малый вес.

Среди различных типов топливных элементов особенно перспективны элементы на основе протон-проводящих мембран ввиду упрощенной конструкции, отсутствия жидкого электролита и более предпочтительных условий эксплуатации. В качестве материалов для этих мембран используются фторированные сополимеры с боковыми кислотными группами (сульфоновыми, фосфоновыми, карбоксильными), обладающие повышенной термостойкостью, химической инертностью и низкой газопроницаемостью, что критически важно для эффективной работы топливного элемента. Можно выделить два основных подхода к получению подобных соединений: прививание боковых функционализированных цепей к начальному фторированному полимеру (1) и сополимеризация фторированных мономеров, содержащих кислотные группы (2) [1].



Для получения фторированных сополимеров большинство предприятий (DuPont [2], Dow Chemical [3], Solvay-Solexis [4], Asahi Glass Company [5], Ballard Power System [6]) руководствуется вторым подходом: ими разработаны методы синтеза фторированных мономеров из доступных реагентов, а также методы их сополимеризации.



Пример синтеза коммерческого фторированного полимера Nafion®

Список литературы:

1. R. Souzy, B. Ameduri, Prog. Polym. Sci., 2005, 6, 644-687.
2. D. J. Connolly, W.F. Gresham US Patent 3282875, 1966.
3. W. P. Carl, B. R. Ezzel, US Patent 4940525, 1990
4. V. Arcella, A. Ghielmi, G. Tommasi, Ann. N. Y. Acad. Sci., 2003, 984, 226-44.
5. M. Yamabe, H. Miyake, K. Arai, Japanese Patent 5228588, 1977.
6. C. Stone, A. E. Steck, R.D. Lousenberg, US Patent 5602185, 1997.

Автор:

Основной докладчик:

13.03.2025

Фролов М.А.
Хромов Г.А.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИЗОКУМАРИНОВ

АРСЕНОВ Михаил Анатольевич

аспирант 4-го года обучения

лаборатория **π-Комплексов переходных металлов, №102**

Катализируемая переходными металлами C-H активация за последние два десятилетия стала одним из наиболее широко применяемых методов органического синтеза благодаря своей эффективности, селективности и атом-экономичности. Эта методика позволяет создавать разнообразные полициклические и гетероциклические структуры (в том числе изокумарины), обладающие полезными оптическими и фотофизическими свойствами, из простых и легкодоступных исходных соединений всего за одну стадию [1].

В рамках данной работы было изучено влияние природы поддерживающего лиганда в структуре каталитического комплекса Rh(III) на направление реакции C-H активации/аннелирования арилкарбоновых кислот с алкинами. Так, в случае с донорным пентаметилированным лигандом преимущественным продуктом реакции оказываются производные изокумарины, а в случае акцепторного незамещенного Cp-лиганда основным продуктом являются нафталины, образующиеся в результате декарбоксилирования и дальнейшего внедрения второй молекулы алкина [2] (Схема 1). Кроме того, было изучено влияние природы субстратов на направление данной реакции, а также проведена оптимизация условий реакции для электронодефицитных субстратов [3]. При помощи постадийного подхода, основанного на двукратной C-H активации двухосновной терефталевой кислоты, удалось получить несимметричные окта-замещенные антрацены, а также недоступные другими путями пираноизокумарины [4].

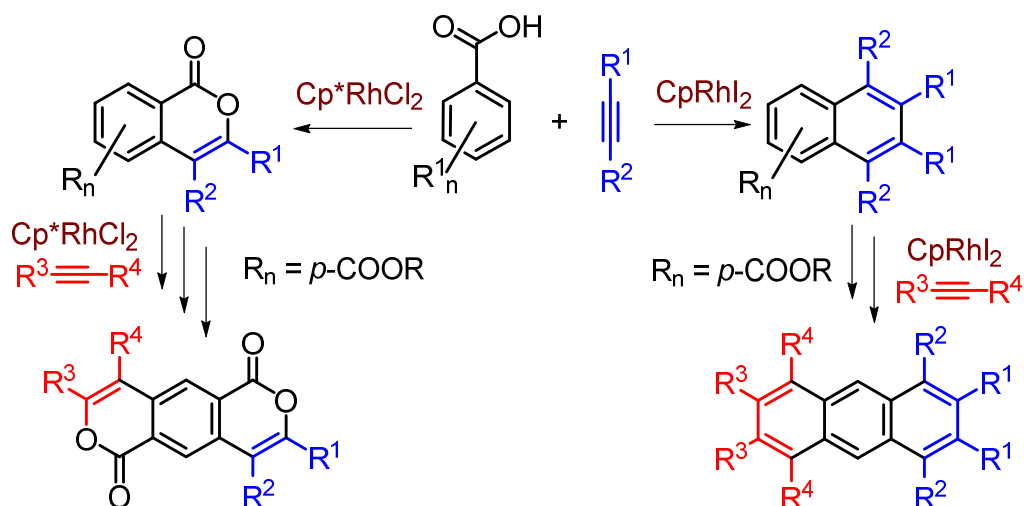


Схема 1. Синтез органических флуорофоров при помощи Rh(III)-катализируемых реакций C-H активации/аннелирования

С целью изучения фотофизических свойств полученных соединений для них были зарегистрированы спектры поглощения и испускания в УФ и видимой области. Было обнаружено, что простейшие замещенные изокумарины демонстрируют слабую флуоресценцию, что может быть вызвано безызлучательной потерей энергии в результате низкой стабильности первого синглетного возбужденного состояния S_1 , в то время как сопряженные или аминзамещенные производные (типа донор-акцептор (Д-А)) фотостабильны и проявляют более высокую эффективность люминесценции [2,5]. Также оказалось, что изокумарины способны проявлять эффект индуцированной агрегацией

излучения (AIE), в то время как нафталиновые производные наоборот характеризуются гашением люминесценции при агрегации [3].

С целью увеличения эффективности люминесценции получаемых соединений мы разработали подход к дальнейшей модификации изокумаринов с низкими квантовыми выходами, основанный на обработке последних формиатом аммония с получением соответствующих изохинолонов (Схема 2). Сравнительное исследование оптических свойств показало, что изохинолоны обладают более высокими квантовыми выходами люминесценции, чем изокумарины, что может также быть связано с большей стабильностью их первого возбужденного состояния S_1 [6].

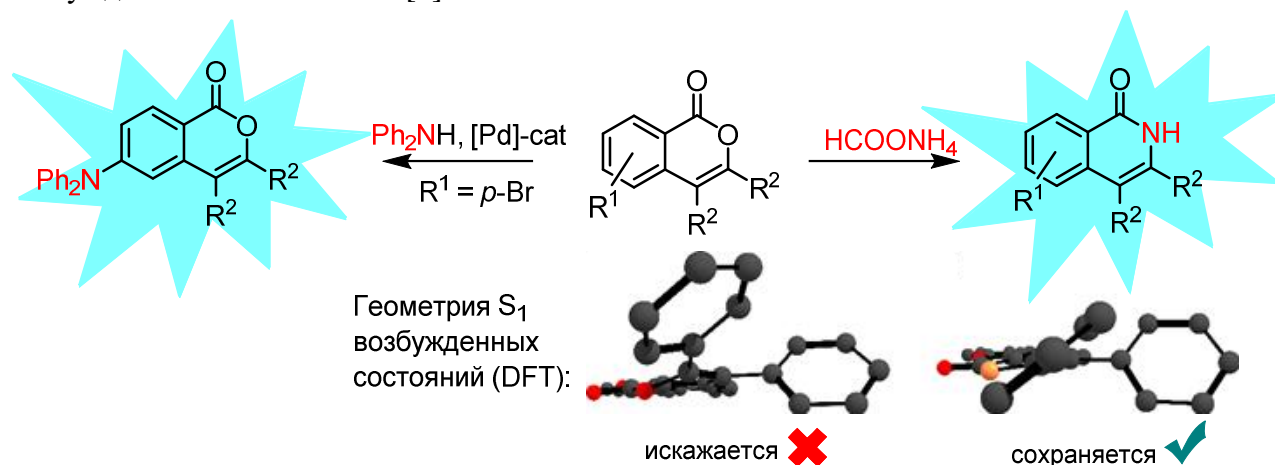


Схема 2. Постсинтетическая модификация изокумаринов со слабой люминесценцией

Кроме того, мы впервые предложили использовать изокумарины не только в качестве акцепторного блока в молекулах типа Д-А, но и как донорную группу, для чего был произведен синтез изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей по каскадной реакции С-Н активации/аннелирования *n*-аминобензойной кислоты и бензальдегидов с алкинами (Схема 3) [7]. Плоскости циклических фрагментов при атоме азота в данных структурах ортогональны, что препятствует прямому сопряжению между донором и акцептором и приводит к уменьшению разницы энергий между первыми триплетным и синглетным возбужденными состояниями до значений 0.1 эВ, что является ключевым требованием к компонентам ТАДФ-эмиттеров, которые являются одним из наиболее эффективных решений в задействовании триплетных состояний в излучательных процессах для OLED-устройств.

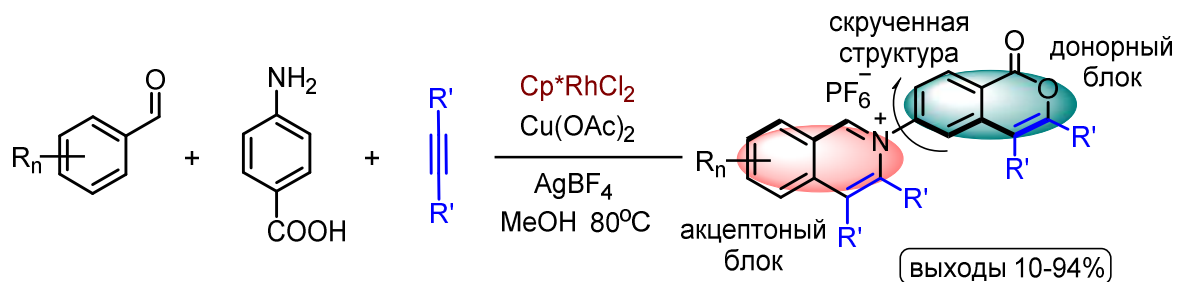


Схема 3. Синтез изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей

Список публикаций по теме диссертационного исследования:

- [1] M.A. Arsenov, D.A. Loginov, INEOS OPEN, 2021, 4, 133–139.
- [2] A.P. Molotov, M.A. Arsenov, D.A. Kapustin, D.V. Muratov, N.E. Shepel', Y.V. Fedorov, A.F. Smol'yakov, E.I. Knyazeva, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, A.E. Aleksandrov, E.I. Maltsev, D.A. Loginov, ChemPlusChem, 2020, 85(2), 334-345.
- [3] M.A. Arsenov, Y. V. Fedorov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, D. A. Loginov, Dyes and Pigments, 2022, 206, 110653.
- [4] M.A. Arsenov, A.V. Semenikhin, D.A. Loginov, INEOS OPEN, 2025, accepted
- [5] E.S. Fedina, M.A. Arsenov, K. L. Isakovskaya, D. V. Muratov, D. A. Loginov, Mendeleev Commun., 2024, 34(1), 107-109.
- [6] V.B. Kharitonov, M.A. Arsenov, A. A. Danshina, D. A. Loginov, INEOS OPEN, 2023, 6(1), 10–15.
- [7] M.A. Arsenov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, D. A. Loginov, J. Org. Chem., 2023, 88(13), 9360–9371.

Автор:

Арсенов М.А.

Руководитель:

Логинов Д.А.

28.02.2025

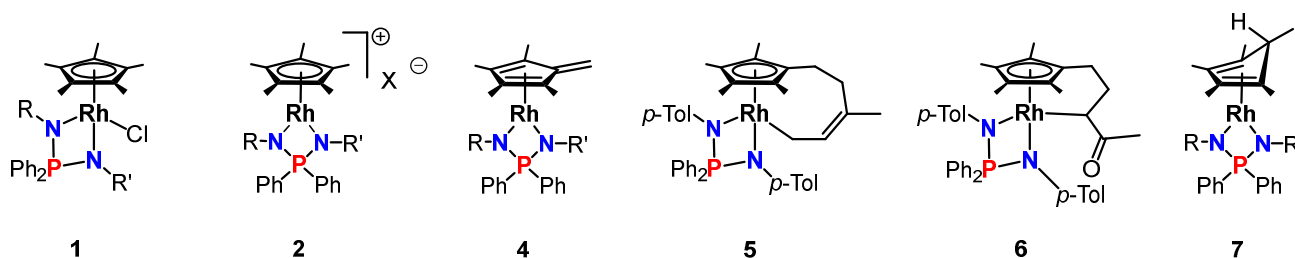
ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ С ИМИНОФОСФОНАМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

НЕКРАСОВ Роман Игоревич

аспирант 4-го года обучения

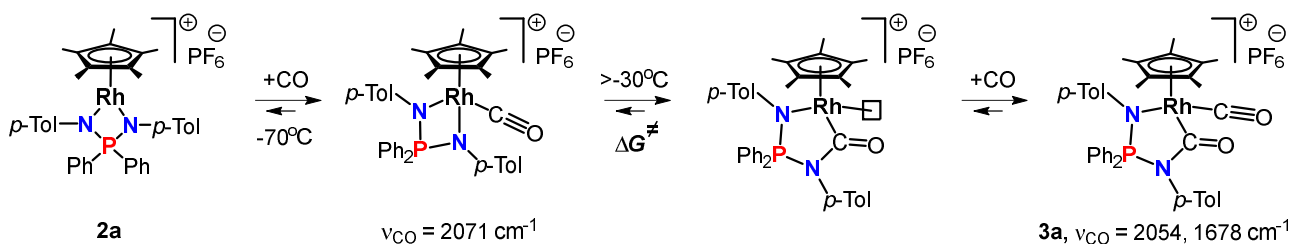
Лаборатория **Металлоорганических соединений**, №101

Комплексы переходных металлов с κ^2 -N,N хелатными гетероаллильными лигандами – амидинатными $RC(NR')_2^-$ (NCN) и иминофосфонамидными $R_2P(NR')_2^-$ (NPN) – нашли применение в качестве катализаторов различных органических превращений, например, полимеризации и олигомеризации олефинов и диенов, присоединения аминов к ненасыщенным субстратам, циклопропанирования алкенов. Уникальной особенностью иминофосфонамидного лиганда является его цвиттер-ионное строение, которое определяет его высокую σ, π -донорную способность. NPN-комплексы изучены фрагментарно, в основном, для ранних переходных металлов и лантанидов, а также металлов платиновой группы (Pd, Pt, Ru), исследованные ранее в нашей лаборатории. Целью настоящего исследования был синтез неизвестных ранее полусэндвичевых комплексов родия с иминофосфонамидными лигандами, изучение их реакционной способности физико-химическими методами, а также применения их в качестве катализаторов гидрирования карбонильных соединений и дегидрирования аминборанов.



1 $R = R' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$ **2** $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}, R' = \text{Me}$ **4** $R = R' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ **5** $R = R' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}$ **6** $R = R' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$

Была синтезирована серия новых $18e^-$ хлоридных комплексов родия(III) $[Cr^*RhCl\{Ph_2P(NR)_2\}]$ (1a-e, $R = p\text{-Tol}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{CO}_2\text{Et}$) из $[Cr^*RhCl_2]_2$ и соответствующего иминофосфонамина $Ph_2P(NHR)(NR)$ в присутствии основания. Хлоридный лиганд легко диссоциирует в растворе и может быть замещен на некоординирующий противоион (PF_6^-) с образованием устойчивых $16e^-$ комплексов **2**. Координационно-ненасыщенные комплексы **2** обратимо взаимодействуют даже с такими лигандами как Pu и CO , давая устойчивый аддукт только при низких температурах. Было найдено, что моно-карбонильный аддукт при повышении температуры дает устойчивый карбонил-карбамоильный комплекс **3**, кинетика образования которого была изучена методом ИК-спектроскопии в широком диапазоне температур.

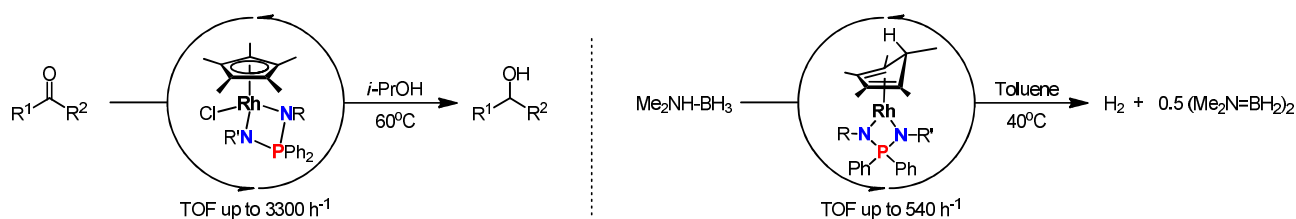


ХЭОС

Хлоридные комплексы 1 в присутствии сильного основания количественно превращаются в высокореакционные η^4 -тетраметилфульвеновые NPN-комплексы родия(I) 4, устойчивые в растворе непродолжительное время. Обнаружено, что эти комплексы способны взаимодействовать с некоторыми стерически незагруженными диенами (изопрен) и активированными алкенами (метилвинилкетон) с образованием 5 и 6 – продуктов неизвестного ранее межмолекулярного варианта 1,4- и 1,2-металлоциклоприсоединения соответственно.

Комплексы 1 активно катализируют трансферное гидрирование карбонильных субстратов, тогда как комплексы 2 на порядок менее активны. Было изучено влияние природы карбонильного субстрата (ациклические и циклические алкилкетоны, ароматические кетоны и альдегиды) и электронных свойств N-заместителей в NPN-лиганде на активность этих катализаторов. Кинетические исследования, включающие измерения кинетического изотопного эффекта и параметров активации, проведенные для двух модельных кетонов (ацетофенона и циклогексанона), а также модельные эксперименты в сочетании с DFT-расчетами позволили предложить необычный механизм трансферного гидрирования с участием хлорид-иона для объяснения повышенной активности 18 \bar{e} хлоридных комплексов 1.

Изучено дегидрирование диметиламин-борана (ДМАБ), катализируемое комплексами 1, а также образующимися из них *in situ* фульвеновыми (4) и диеновыми $[(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H})\text{Rh}(\text{NPN})]$ (7) комплексами родия(I). Комплексы 7 являются наиболее активными, демонстрируя в толуоле при 40 $^\circ\text{C}$ активность TOF 110 ч $^{-1}$ (7a) и 540 ч $^{-1}$ (7b), которая значительно снижается в более полярном ТГФ. В то же время скорость дегидрирования ДМАБ комплексами 1 в 10–30 раз ниже, а фульвеновые комплексы 4 после активного начального периода (<20% конверсии) быстро дезактивируются. Кинетические исследования показали, что реакция имеет первый порядок по субстрату и по катализатору. Модельные ЯМР ^{11}B эксперименты подтверждают, что реакция протекает через промежуточное образование мономера $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$, который быстро димеризуется в $(\text{Me}_2\text{N}-\text{BH}_2)_2$. На основании предварительных данных ЯМР ^{31}P и литературных сведений предположен механизм дегидрирования ДМАБ с образованием нестабильного гидридного интермедиата.



Список публикаций:

1. R. Nekrasov, T. Peganova, I. Fedyanin, et al. Inorg. Chem. 2022, 61, 40, 16081–16092
2. R. Nekrasov, T. Peganova, A. Kalsin, N. Belkova. Rus. J. Coord. Chem. 2024, 50, 5, 343-348.
3. R. Nekrasov, T. Peganova, T. Strelkova, et al. ChemCatChem. 2025, e202401692.

Автор

Некрасов Р.И.

Руководитель

к.х.н., с.н.с. Кальсин А.М.

28.02.2025

ИМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА, ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА SiO₂, КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА

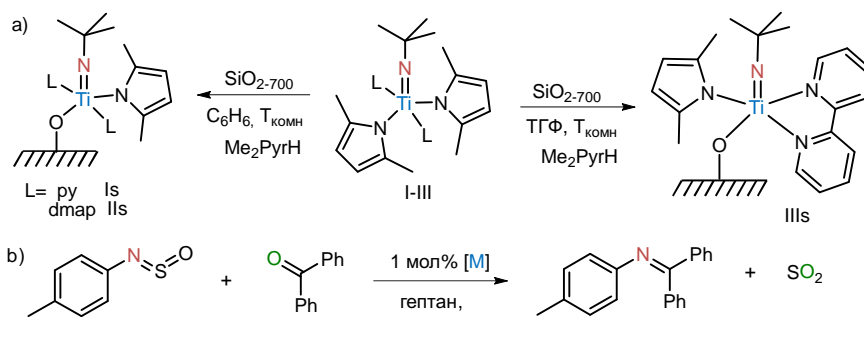
БУШКОВ Николай Сергеевич

аспирант 4 года обучения

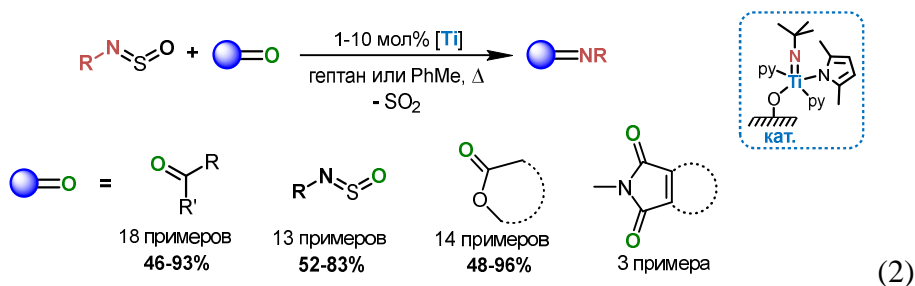
Группа гетерогенного металлокомплексного катализа, №137

Гетерометатезис (метатезис гетероолефинов и гетероалленов), реализуемый посредством металлокомплексного катализа – относительно молодая ветвь развития в области метатезиса непредельных соединений. В нашей группе систематически разрабатывается методология оксо-имидного гетерометатезиса как нового подхода к формированию кратных связей X=N (X = C, S, N) исходя из соответствующих оксо-субстратов. Переход от гомогенных систем к иммобилизованным на поверхности SiO₂ производным, полученным методом *графтинга* из арсенала SOMC (Surface Organometallic Chemistry), позволил создать катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса, превосходящие молекулярные предшественники по активности, стабильности и спектру приложений. В то же время, до настоящей работы не изучались гетерогенные катализаторы на основе комплексов металлов 4 группы, хотя их имиды отличаются наибольшей реакционной способностью в стехиометрических реакциях имидо-дезоксигенирования. С другой стороны, приготовление материалов в рамках подхода SOMC достаточно трудоемко, поэтому представляет интерес поиск альтернативных, более доступных катализаторов. Целью данного исследования являлось развитие прикладного потенциала реакции гетерометатезиса, как за счет разработки высокоактивных гетерогенных металлокомплексных катализаторов и расширения круга реакционноспособных субстратов, так и за счет применения более практичных каталитических систем.

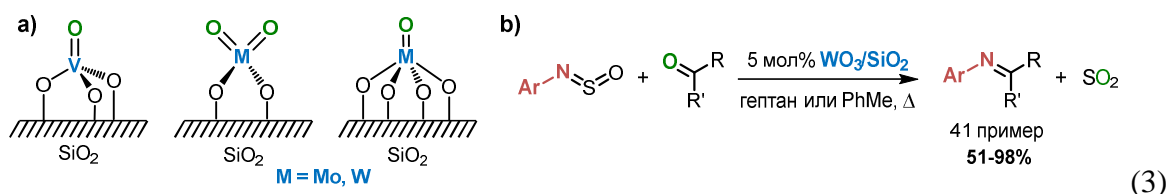
В работе синтезированы имидопирролидные комплексы титана I–III и изучено их взаимодействие с поверхностью SiO₂₋₇₀₀ (Схема 1а). Во всех случаях наблюдается ковалентная иммобилизация комплексов путем селективного протонлиза пирролидных лигандов без побочного протонирования имидной группы, что подтверждается данными комплекса физико-химических методов, включая ¹³C CP MAS ЯМР-спектроскопию. Полученные материалы Is–III_s являются первыми примерами полностью охарактеризованных имидных комплексов титана, монопривитых к поверхности твердого носителя. Апробация в модельной реакции (Схема 1б) показала их высокую активность, при этом Is с более лабильными L-лигандами, существенно превзошел как IIs и III_s, так и гетерогенизированные системы на основе других металлов, изучавшиеся ранее.



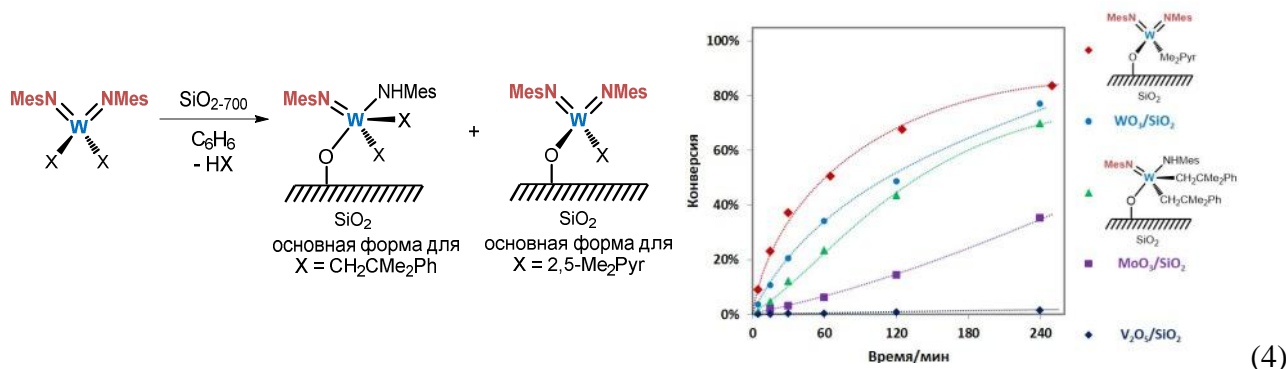
Продемонстрирован широкий диапазон синтетических приложений материала Is (Схема 2). Так, беспрецедентная активность в реакциях имидирования кетонов N-сульфиниламинами позволила снизить загрузку катализатора до 1 мол%. Высокая эффективность наблюдалась и в самоконденсации сульфиниламинов в диимиды серы. Кроме того, впервые показана возможность имидирования таких оксо-субстратов, как лактоны и циклические имиды дикарбоновых кислот. При этом в перечисленных реакциях наблюдалась толерантность ко многим функциональным группам.



На следующем этапе работы проведен поиск более простых каталитических систем, в частности, среди доступных промышленных материалов MO_x/SiO_2 (иммобилизованные оксиды V, Mo и W), содержащих в своей структуре ключевые для катализа терминальные оксо-фрагменты (Схема 3а). Тестирование показало, что все материалы активны в оксо-имидном метатезисе, при этом WO_3/SiO_2 оказался сопоставим с некоторыми системами, полученными в рамках подхода SOMC. Продемонстрирована перспективность применения вольфрамового катализатора в экспресс-синтезе широкого круга кетиминов, труднодоступных либо недоступных классическим способом (Схема 3б).



На заключительной стадии изучена гетерогенизация на SiO_2 имидных производных вольфрама в рамках подхода SOMC. Найдено, что в случае графтинга *бис*-имидов вольфрама 2,5-диметилпирролидные лиганды гораздо лучше подходят на роль уходящей группы нежели алкильные (Схема 4а). Показано, что каталитическая активность полученных материалов коррелирует с долей *бис*-имидной формы на поверхности. Примечательно, что WO_3/SiO_2 лишь незначительно уступает наиболее активным гетерогенизированным имидам вольфрама (Схема 4б).



Список публикаций:

1. P.A. Zhizhko, A.V. Pichugov, N.S. Bushkov, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 10879.
2. A.V. Pichugov, N.S. Bushkov, L.V. Erkhova, et al. *J. Organomet. Chem.* 2019, 887, 1.
3. A.V. Rumyantsev, A.V. Pichugov, N.S. Bushkov, et al. *Chem. Commun.* 2021, 57, 2625.
4. P.A. Zhizhko, N.S. Bushkov, A.V. Pichugov, D.N. Zarubin. *Coord. Chem. Rev.* 2021, 448, 214112.
5. N.S. Bushkov, A.V. Rumyantsev, A.A. Zhizhin, et al. *ChemPlusChem* 2024, 89, e202400029.
6. N.S. Bushkov, A.V. Rumyantsev, A.A. Zhizhin, et al. *Mendeleev Commun.* 2024, 34, 555.
7. N.S. Bushkov, A.V. Rumyantsev, A.V. Pichugov, et al. *Appl. Organomet. Chem.* 2024, 38, e7746.
8. N.S. Bushkov, P.A. Zhizhko, D.N. Zarubin. *INEOS OPEN* 2024, 7, 144.

Автор:

/Бушков Н.С.

Руководитель:

/Зарубин Д.Н.

28.02.2025

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ $Mn(I)$ И $Re(I)$ С ДИАЗАДИФОСФАЦИКЛООКТАНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

КОВАЛЕНКО Сергей Александрович
аспирант 2-го года обучения
лаборатория Гидридов металлов, №119

Важными направлениями в современном катализе являются активация гидридных E-H ($E = B, Si$) и восстановление двойных и тройных $C=X$ ($X = C, N, O$) связей в присутствии металлоорганических соединений. Ключевыми стадиями таких реакций являются процессы переноса ионов водорода (протона и/или гидрид-иона) и предшествующее им образование гидридных комплексов и нековалентно связанных аддуктов. В наших предыдущих исследованиях было продемонстрировано, что гидридность напрямую коррелирует с каталитической активностью в реакции гидросилилирования сложных эфиров [1, 2]. Таким образом, одним из путей увеличения эффективности каталитических превращений является целенаправленное усиление гидридности путем изменения электронных и стерических свойств лигандного окружения гидридных комплексов.

Принципиально другим путем при дизайне металлоорганических катализаторов является использование лигандов, содержащих дополнительные кислотные (OH, NH) или основные (NR_3, PR_3) центры. Такой подход приводит к возможности кооперативной активации малых молекул и субстратов по типу металл-лиганд.

В связи с этим в отчетном году целью работы являлось исследование реакционной способности трикарбонильных комплексов $Mn(I)$ и $Re(I)$ с бидентатными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми лигандами вида $(P_2^{Ph}N_2^R)M(CO)_3X$ (Схема 1). В докладе будут представлены оптимизация синтезов, условия стабилизации катионных продуктов и особенности взаимодействия бромидных и катионных комплексов с кислотами Льюиса (BF_3) и Брэнстеда ($CF_3COOH, TfOH$). Все новые соединения были охарактеризованы спектральными методами (ИК, ЯМР), а также с помощью РСА при наличии кристаллической фазы.

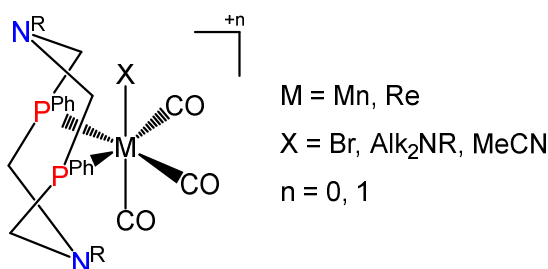


Схема 1. Объекты исследования.

Список публикаций:

1. E. S. Osipova, S. A. Kovalenko, E. S. Gulyaeva, N. V. Kireev, A. A. Pavlov, O. A. Filippov, A. A. Danshina, D. A. Valyaev, Y. Canac, E. S. Shubina, N. V. Belkova // *Molecules*, 2023, 28(8), 3368.
2. S. A. Kovalenko, E. S. Gulyaeva, E. S. Osipova, O. A. Filippov, A. A. Danshina, L. Vendier, N. V. Kireev, I. A. Godovikov, Y. Canac, D. A. Valyaev, N. V. Belkova, E. S. Shubina // *Dalton Transactions*, 2025, 54, 122-132.

Автор:

(м.н.с., Коваленко С.А.)

Руководители:

(проф., зав. лаб., д.х.н. Шубина Е.С.)

(д.х.н., в.н.с. Филиппов О.А.)

28.02.2025

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ (ДЕ)ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ $Mn(I)$ И $Re(I)$

САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна
аспирант 3-го года

1.4.4 «Физическая химия»

Содоклад к работе Коваленко Сергея Александровича

В течение последнего десятилетия параллельно с каталитическими системами на основе железа, кобальта, никеля и металлов платиновой группы активно изучаются комплексные соединения марганца, имеющие большой потенциал в процессах гидрирования, дегидрирования и гидрофункционализации. Начиная с 2016 г., когда Беллер и Мильштейн обнаружили высокую эффективность комплексов $Mn(I)$ с пинцетными лигандами в реакциях гидрирования различных нитрилов [1], было изучено большое количество каталитических систем на его основе. Как правило, это комплексы вида $M(CO)_n(L)(X)$, где L = три- или бидентатный лиганд, X = Br или Alk, n = 2-4 (Рисунок 1). Стоит отметить, что в случае бромидных комплексов требуется *in situ* активация прекатализатора основанием (tBuOK, KNMDS).

Среди описанных в литературе систем можно выделить т.н. бифункциональные катализаторы, которые благодаря кооперативности металл-лиганд [1-3] обеспечивают эффективный гетеролитический разрыв связи H-H и/или присоединение протона и гидрид-иона. Далее происходит гидрирование субстрата с образованием 16-электронного комплекса, способного замкнуть каталитический цикл. Важным условием для таких систем является наличие в координационной сфере лиганда с функциональными группами, способными к депротонированию: -OH, -NH, -NH₂ и -CH/-CH₂ в случае возможности стабилизации карбаниона соседними группами. Было показано, что при замене в лиганде N-H на N-Me эффективность катализатора значительно снижается [3].

Бифункциональным каталитическим системам на основе комплексов $Re(I)$ было посвящено довольно мало работ, однако они также имеют большой потенциал и иногда демонстрируют сравнимые или более высокие выходы в реакциях гидрирования [4].

Отражённые в немалом количестве публикаций результаты демонстрируют важность конструирования каталитических систем на основе таких металлов как Mn и Re, поскольку они могут стать достойной альтернативой более дорогим металлам платиновой группы.

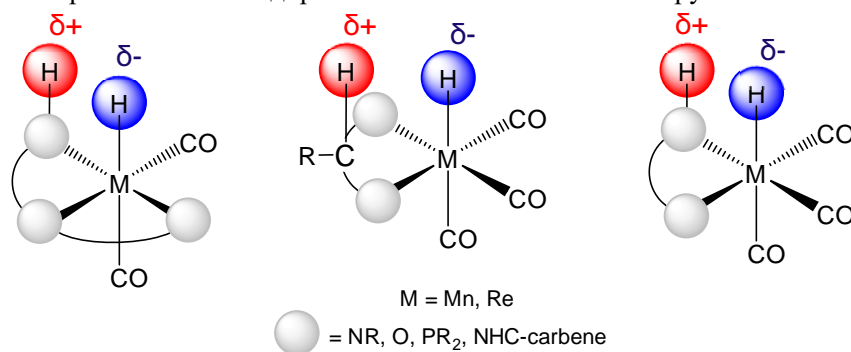


Рисунок 1. Общее строение бифункциональных катализаторов на основе $Mn(I)$ и $Re(I)$

Список литературы:

- 1) Elangovan et al, J. Am. Chem. Soc., 2016, 138 (28), 8809-8814.
- 2) M. R. Elsby, R. T. Baker, Chem. Soc. Rev., 2020, 49, 8933-8987.
- 3) Gulyaeva et al, Coord. Chem. Rev., 2022, 458, 214421.
- 4) Li et al, Organometallics, 2018, 37 (8), 1271-1279.

Автор:

Сафиуллина Э.С.

Основной докладчик:

Коваленко С.А.

14.03.2025

КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ НА ОСНОВЕ ГВАЙАЗУЛЕНА: СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

ВАСИЛЬЕВ Кирилл Александрович

аспирант 1-ого года

лаборатория π -Комплексов переходных металлов, №102

Каталитическая функционализация С–Н связей является эффективным и универсальным методом органического синтеза, в котором циклопентадиенильные (Ср) комплексы родия выступают в качестве катализаторов. Несмотря на значительные успехи в данной области для ахиральных систем, процессы асимметрической С–Н активации по-прежнему остаются малоизученными [1]. Основной метод наведения хиральности в катализе основан на использовании энантиомерно чистых полусэндвичевых Ср-комплексов. Не смотря на разнообразие и коммерческую доступность многих циклопентадиенов, получение на их основе хиральных комплексов остается крайне трудной задачей, так как требует большого числа стадий синтеза и дорогостоящих реактивов. Это побуждает химиков искать простые пути синтеза хиральных катализаторов [1,2].

Целями настоящей работы являются разработка простых подходов к созданию хиральных родиевых катализаторов для асимметричного катализа и проверка их каталитической активности в реакциях С–Н функционализации. На первом этапе мы разработали метод двухстадийного синтеза рацемических планарно хиральных комплексов родия(III) на основе природного сесквитерпена гвайазулена (Схема 1). Ключевой стадией этого подхода является окисление олефиновых комплексов галогенами (бромом, иодом) до соответствующих галогенидных производных.

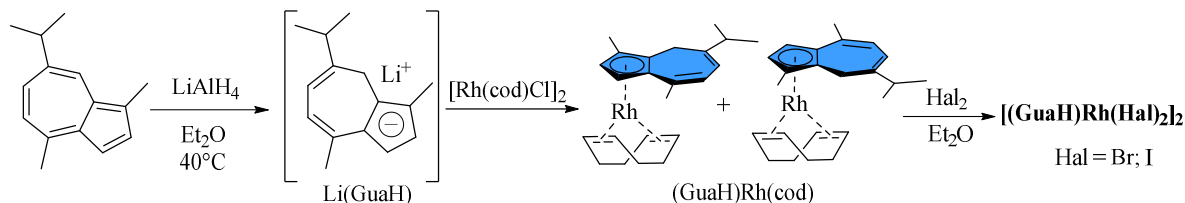


Схема 1. Синтез дигалогенидных комплексов родия(III).

В модельной реакции синтеза дигидроизохинолона из пивалата гидроксамовой кислоты и норборнена, полученные рацемические формы комплексов продемонстрировали высокую активность даже при загрузке в 1 мольный процент.

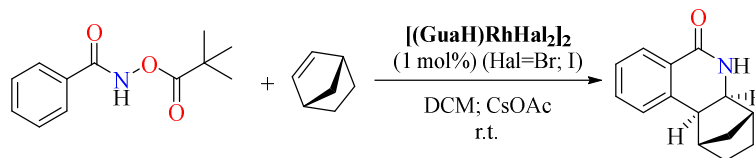


Схема 2. Модельная каталитическая реакция.

Таким образом, предложенные комплексы родия представляют интерес для получения планарно хиральных катализаторов при решении задачи разделения энантиомеров.

Ссылки

[1] Farr C.M.B. et al. J. Am. Chem. Soc., 2020. Vol. 142, № 32. P. 13996–14004

[2] V. B. Kharitonov, et al. Org. Lett. 2023. Vol. 25, № 49. P. 8906–8911.

Автор:

_____ Васильев К.А.

Руководитель:

_____ Логинов Д.А.
27.02.2025

ПОЛУЧЕНИЕ И МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ХИРАЛЬНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

ГАЗЕЕВ Сорол Тумэнович

аспирант 2-го года обучения

Секция 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Содоклад к работе Васильева Кирилла Александровича

За последнее десятилетие циклопентадиенильные (Cp) комплексы родия зарекомендовали себя превосходными катализаторами для направленной функционализации C-H связей. Для проведения асимметрических реакций C-H активации используются планарно хиральные комплексы родия или комплексы с хиральными Cp-лигандами.

Большинство хиральных комплексов, в частности комплексы с лигандами Крамера (Рис. 1а), лигандами Вальдмана (Рис. 1б) и т.д. синтезируются путем комплексообразования родия с энантиомерно чистыми Cp, давая один энантиомер комплекса. Несмотря на коммерческую доступность некоторых ахиральных циклопентадиенов, широкое исследование и применение комплексов родия с хиральными Cp ограничено их многостадийным синтезом с использованием дорогих исходных реагентов.

Более доступны планарно хиральные комплексы, получаемые при координации родия на ахиральные циклопентадиены (Рис. 1в), но значительной проблемой этих соединений является необходимость разделения пар энантиомеров, возникающих при комплексообразовании.

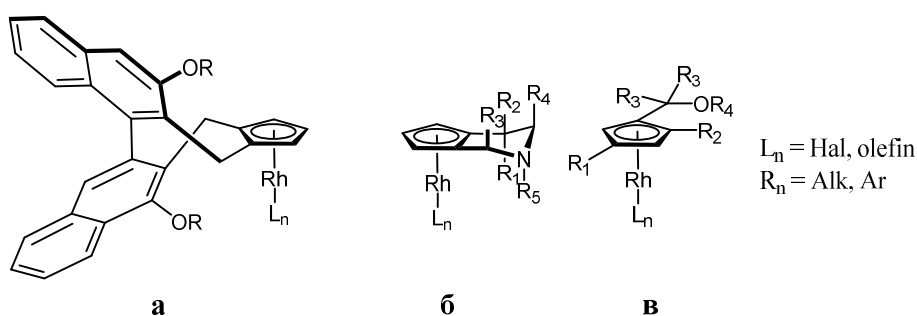


Рисунок 1. Виды хиральных комплексов родия

Основным методом выделения энантиомерно чистых комплексов родия является синтез их аддуктов с хиральными основаниями Льюиса. Помимо этого, применяются ресурсозатратная хиральная высокоэффективная жидкостная хроматография и другие варианты создания региоизомерных производных.

Список используемой литературы:

- а) B. Ye, N. Cramer, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 636.
- б) Z.-J. Jia, C. Merten, R. Gontla, C. G. Daniliuc, A. P. Antonchick, H. Waldmann, Angew Chem Int Ed Engl 2017, 56, 2429.
- в) E. A. Trifonova, N. M. Ankudinov, A. A. Mikhaylov, D. A. Chusov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin, Angew Chem Int Ed, 2018, 57, 7714.
- г) C. M. B. Farr, A. M. Kazerouni, B. Park, C. D. Poff, J. Won, K. R. Sharp, M.-H. Baik, S. B. Blakey, J. Am. Chem. Soc., 2020, 142, 13996.

Автор:

Гажеев С.Т. 14.03.25

Основной докладчик:

Васильев К.А. 14.03.25

БЕНЗИЛАМИНАТНЫЕ ДИМЕРНЫЕ С,N-ПАЛЛАДАЦИКЛЫ – ЭФФЕКТИВНЫЕ БЕСФОСФИНОВЫЕ (ПРЕ)КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРЫ

ТИМЕРКАЕВА *Маргарита Павловна*

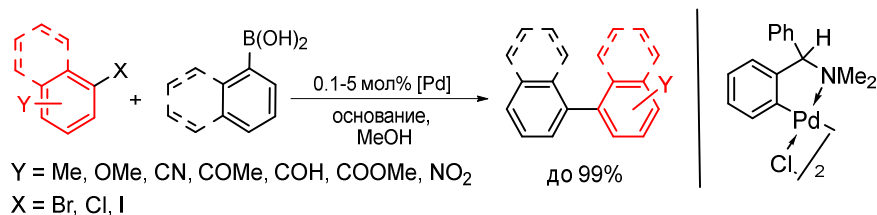
аспирант 1-го года обучения

лаборатория Гомолитических реакций элементоорганических соединений, №128

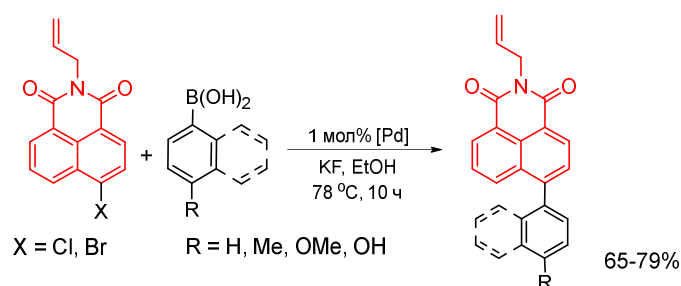
Реакция Сузуки-Мияуры (СМ), катализируемая палладием в присутствии фосфинов в качестве лигандов, — один из важнейших методов в современном органическом синтезе. Однако использование фосфиновых лигандов противоречит принципам «зеленой» химии и сопровождается рядом трудностей. Удачной альтернативой могут служить димерные С,N-палладациклы, которые активно применяются в качестве (пре)катализаторов кросс-сочетания по СМ [1,2]. При всем структурном разнообразии бензиламинатные димерные циклопалладированные комплексы (ЦПК) практически не применялись в этом процессе.

Цель работы – исследование каталитической активности серии бензиламинатных димерных С,N-палладациклов в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры.

В качестве модельных (пре)катализаторов была выбрана серия димерных ЦПК, отличающихся природой аминогруппы и объемом заместителя при α-атоме углерода. На примере реакции *para*-броманизола с фенилбороновой кислотой показано, что димер с Ph-заместителем при α-углеродном атоме наиболее активен [3].



Эффективность комплекса в качестве (пре)катализатора была продемонстрирована в синтезе замещенных биариллов, включая биологически активные соединения. Кроме того, димерный ЦПК был использован для получения 4-арилзамещенных 1,8-нафталимидов, обладающих ценными люминесцентными свойствами.



Список публикаций

1. М.Р. Тимеркаева, О.Н. Горунова, *ИИЭОС OPEN*, 2024, 6, 126-137.
2. М.Р. Тимеркаева, К.А. Кочетков, О.Н. Горунова, *ИИЭОС OPEN*, 2025, 8.
3. О.Н. Горунова, М.Р. Тимеркаева, К.А. Кочетков, V.V. Dunina, *Russ. Chem. Bull.*, 2024, 73, 733–737.

Автор:

Руководители:

/М.П. Тимеркаева /
/с.н.с., к.х.н. О.Н. Горунова/ 27.02.2025
/проф., д.х.н. К.А. Кочетков/ 27.02.2025

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ПАЛЛАДАЦИКЛОВ ДЛЯ КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРЫ

РОМАНЕНКО Александр Романович

аспирант 1-го года обучения

1.4.4 «Физическая химия»

Содоклад к работе Тимеркаевой Маргариты Павловны

Реакция Сузуки-Мияуры, открытая в 1979 г., является ключевым методом палладий-катализируемого кросс-сочетания для образования С–С связей между арилгалогенидами и борорганическими соединениями (схема 1). Использование низкотоксичных органоборанов и особенно стабильных и весьма доступных арилбороновых кислот, совместимых практически с любыми функциональными группами, возможность проведения реакции в разнообразных растворителях в сравнительно мягких условиях обусловили широкое развитие этого метода в органическом синтезе и промышленности [а].

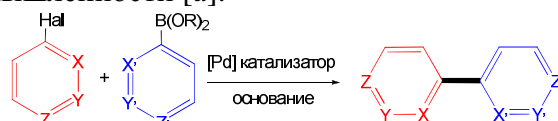


Схема 1. Общее уравнение реакции Сузуки-Мияуры.

Так, реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияуры активно используется для получения природных соединений, лекарственных и агрохимических препаратов [б]. Её применение позволяет сократить число стадий синтеза и повысить выход целевого продукта.

Уже на протяжении 30 лет циклопалладированные комплексы успешно применяются в качестве эффективных (пре)катализаторов реакции Сузуки-Мияуры [в]. Однако если первые успехи в этом процессе были связаны с использованием фосфаллладациклов (1, рис. 1)[г], то сейчас акцент сместился в сторону С,N-палладациклов. В качестве дополнительных лигандов в таких системах часто используют фосфины, которые стабилизируют активные частицы палладия (2, рис. 1).

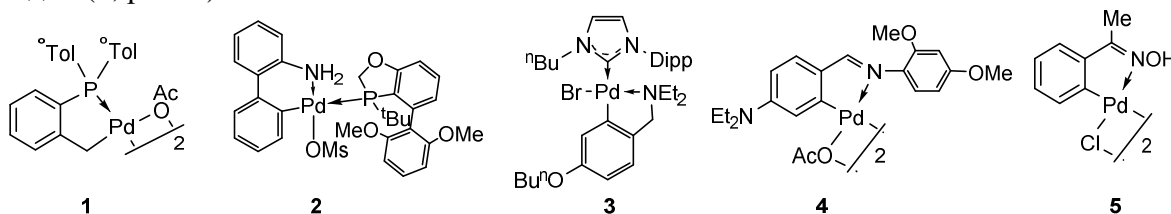


Рисунок 1. Некоторые примеры палладациклов для катализа реакции Сузуки-Мияуры.

С другой стороны, применение фосфиновых лигандов требует, как правило, инертной атмосферы, дополнительных затрат, связанных с синтезом сложных объемных фосфинов, а их токсичность хорошо известна. Поэтому поиск каталитических систем, лишенных этих недостатков, остается актуальной задачей.

Удачной альтернативой могут служить палладациклы с карбеновыми лигандами (3, рис. 1) или димерные С,N-палладациклы (4, 5, рис. 1). Димеры устойчивы к воздействию воздуха и влаги, дешевле, чем фосфинсодержащие комплексы, и легкодоступны из большого числа N-донорных лигандов.

Список литературы:

- Beletskaya I.P., Alonso F., Tyurin V., *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 385, 137–173.
- Takale B.S., Kong F.-Y., Thakore R.R., *Organics.*, 2022, 3, 1–21.
- Dupont J. *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*. 1st ed., Weinheim: John Wiley & Sons, Incorporated, 2008, 1.
- Herrmann W.A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1844–1848.

Автор: _____

Романенко А.Р., 12.03.2025

Основной докладчик: _____

Тимеркаева М.П., 12.03.2025

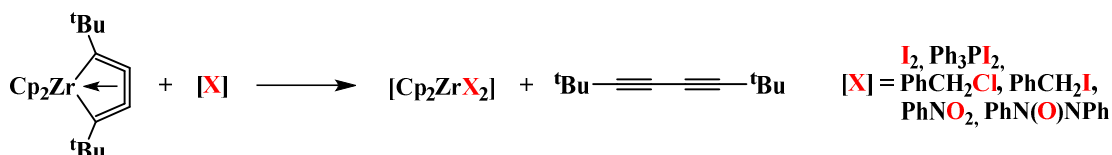
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЯТИЧЛЕННЫХ ЦИРКОНА- И ГАФНАЦИКЛОКУМУЛЕНОВ

ФРОЛОВ Михаил Алексеевич

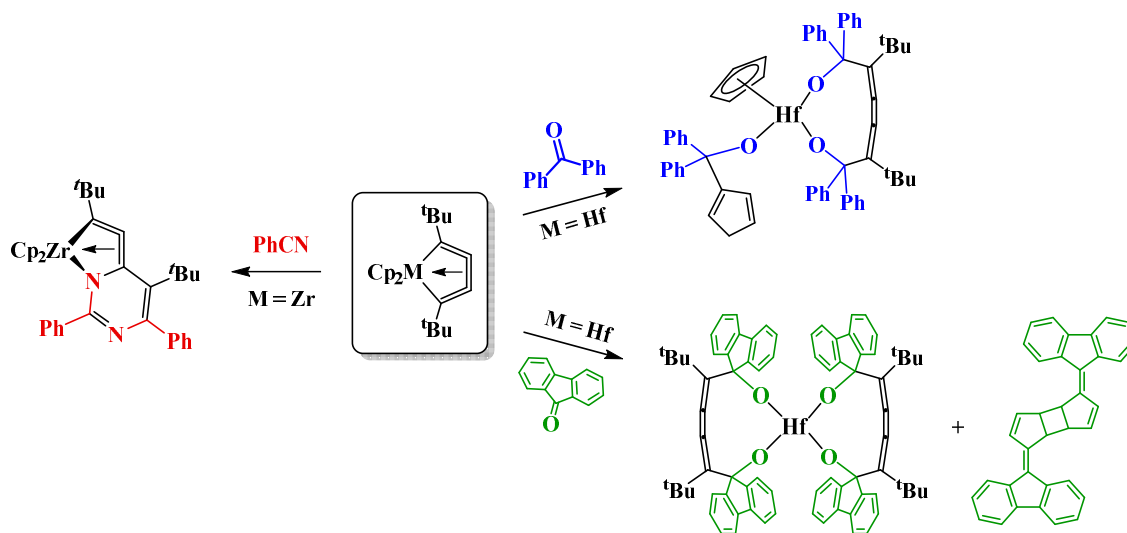
аспирант 3-го года обучения

лаборатория **Металлокомплексной активации малых молекул, №106**

В металлоорганической химии особое внимание приковывают к себе напряжённые металациклические системы, в частности, пятичленные металациклокумуленовые комплексы элементов 4 группы. Несмотря на наличие трёх кумулированных двойных связей в цикле, предполагающих необычное строение и уникальную реакционную способность, химические свойства этих соединений недостаточно исследованы. В отчётный период нашей задачей было детальное исследование химических свойств пятичленных циклокумуленовых комплексов. С целью получения еиновых продуктов, по аналогии с реакцией полупротолита [1, 2], была проведена серия опытов с различными электрофилами. Показано, что в этих случаях происходит восстановительное элиминирование ди-*tert*-бутилдиацетилена. Также обнаружено, что схожая реакция протекает при взаимодействии цирконациклокумулена с соединениями, содержащими связь N-O.



Кроме того, было продолжено исследование взаимодействий пятичленных металациклокумуленов с нитрилами и карбонильными соединениями. Найдено, что в случае циркония при реакции с бензонитрилом происходит сборка пиримидинового фрагмента и образование пятичленного цирконазаалленового комплекса, а при взаимодействии гафниевого аналога с бензофеноном или флуореноном протекает нехарактерное для металлов 4 группы внедрение карбонила по Cr-Hf связи, с образованием дизамещенных фульвенов.



Список публикаций:

1. M. V. Andreev, V. S. Bogdanov, M. A. Frolov, E. R. Nurzhanova, A. F. Smol'yakov, V. V. Burlakov. *Mendeleev Commun.*, 2023, 33, 6, 750–752.
2. K. I. Tugashov, M. V. Andreev, M. A. Frolov, V. S. Bogdanov, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, V. V. Burlakov. *Mendeleev Commun.*, 2024, 34, 2, 188–191.

Автор:

Руководители:

Фролов М.А.
д.х.н. Бурлаков В.В.
к.х.н. Андреев М.В.
27.02.2025

СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛАЦИКЛОКУМУЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕМЕНТОВ 4 ГРУППЫ

БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна

аспирант 3-го года обучения

1.4.3. Органическая химия

Содоклад к работе Фролова Михаила Алексеевича

В химии элементов 4 группы активно исследуются свойства напряженных металлациклокумуленовых систем. Рентгеноструктурные исследования этих комплексов показали, что кольцевая система является плоской и содержит три двойные связи С-С, причем центральная связь координирована к металлическому центру. В отличие от органических циклических кумуленов, металлациклокумулены обладают неожиданно высокой термической стабильностью, а необычные химические свойства позволяют с широкой вариативностью модифицировать структуру кумуленового лиганда.

Ключевую роль в реакционной способности этих соединений играет равновесное образование реакционноспособных металлациклопропенных комплексов^[1] (Схема 1). Такие соединения могут вступать в реакцию с различными электрофилами. Так, при реакции металлациклокумуленов с нитрилами и карбонильными соединениями образуются пятичленные металлациклы со связью металл-гетероатом. Взаимодействие с избытком кетона приводит к образованию девятичленных диоксаметаллациклокумуленов^[2], а в случае CO_2 , в зависимости от атома металла, пятичленные металлациклокумулены способны внедрять как одну, так и две молекулы с образованием металафуранонов или кумуленовых дикарбоксилатов, соответственно^[3]. Избыток нитрила приводит к образованию металлоамиднатных комплексов^[4], а взаимодействие с другими электрофилами (HNaI , Ph_2PCl , PhPCl_2 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) происходит с образованием ениновых продуктов^[5].

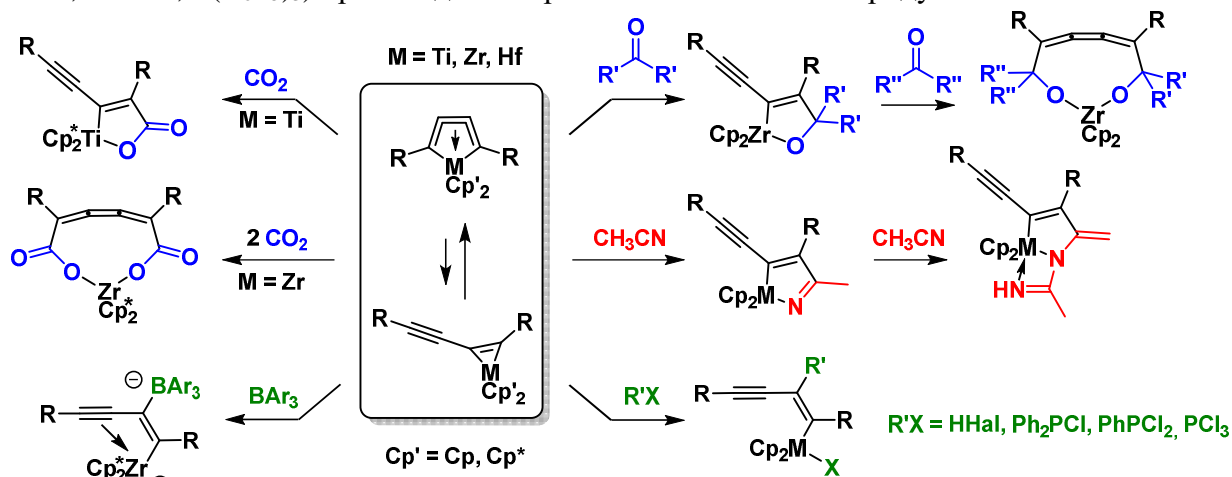


Схема 1. Реакции металлациклокумуленов с электрофилами.

Список литературы

- [1] M. V. Andreev, V. S. Bogdanov, R. R. Aysin, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, V. V. Burlakov, *Organometallics* 2022, 41, 1631–1639.
- [2] X. Fu, S. Yu, G. Fan, Y. Liu, Y. Li, *Organometallics* 2012, 31, 531–534.
- [3] P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8313–8323.
- [4] M. V. Andreev, I. A. Akishkina, V. S. Bogdanov, R. R. Aysin, F. M. Dolgushin, V. V. Burlakov, *Organometallics* 2023, 42, 1115–1124.
- [5] V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* 2004, 23, 5188–5192.

Автор:

(Балалаева А.И.), 14.03.2025

Основной докладчик:

(Фролов М.А.), 14.03.2025

НОВЫЕ β-ДИКЕТОНАТНЫЕ И АЛКОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

ГОГОЛЕВ Илья Александрович

аспирант 3-го года обучения

лаборатория **Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений, №136**

Уникальные люминесцентные характеристики комплексов лантаноидов – большой стоксов сдвиг, узкие полосы испускания и долгое время затухания флуоресценции – обусловлены запретом f-f электронных переходов, а также эффективным экранированием 4f электронного уровня. Комплексы лантаноидов нашли широкое применение в оптоэлектронике, спинтронике и медицине.

В ходе данной работы нами было получено две серии комплексов: чувствительные к кислороду и влаге воздуха алкоксидные соединения тербия 1-4 и стабильные β-дикетонатные комплексы с 2-(3,4-диметоксифенил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролином, изучена их структура, люминесцентные свойства.

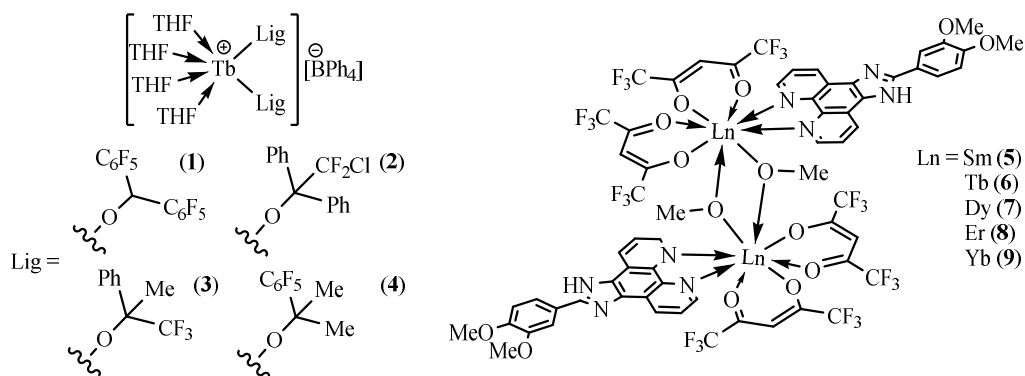


Рисунок 1. Структура комплексов 1-9.

Катионные комплексы 1-4 являются октаэдрическими, алкоксидные лиганды расположены в *цис*-конфигурации, вне зависимости от стерической загруженности исходных спиртов. Соединения 5-9 являются димерными, два иона металла связаны через две μ-OMe группы, при этом координационный полиэдр представляет собой квадратную антипризму. Важно отметить, что π-σ-экинговые взаимодействия фенантролиновых лигандов приводят к образованию одномерного металл-органического каркаса.

Список литературы:

1. Long, J., Lyubov, D. M., Kissel, A. A., Gogolev, I. A., Tyutyunov, A. A., Nelyubina, Y. V., Salles, F., Guari, Y., Cherkasov, A.V., Larionova, J. & Trifonov, A. A. Effect on the geometry over the slow relaxation of the magnetization in a series of erbium (iii) complexes based on halogenated ligands, *CrystEngComm*, 2022, 24, 39, 6953-6963.
2. Félix, G., Tolpygin, A. O., Larquey, A., Gogolev, I. A., Nelyubina, Y. V., Guari, Y., ... & Trifonov, A. A. Multifunctional Dy³⁺ Complexes with Triphenylmethanolates: Structural Diversity, Luminescence, and Magnetic Relaxation. *Molecules*, 2024, 29(22), 5343.

Автор:

Руководитель:

Гоголев И.А.

Трифонов А.А.

02.03.2025

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

СТУКАЛОВА Мария Петровна

аспирант 3-го года обучения

1.4.3 «Органическая химия»

Содоклад к работе Гоголева Ильи Александровича

Известно, что запрет по четности $f-f^*$ переходов в ионах лантаноидов приводит к низким собственным коэффициентам поглощения таких ионов. Для лантаноидных комплексов с металл-центрированной люминесценцией используют так называемые лиганды-«антенны», строение электронных уровней которых способствует безызлучательному переносу энергии на ион металла (Рисунок 1). Лучше всех зарекомендовали себя в этой роли хелатные лиганды, способные образовывать прочные связи с центральным ионом, обладающие высоким сечением фотопоглощения и коэффициентами экстинкции за счет наличия в структуре ароматических фрагментов или цепей сопряжения: фенантролины, β -дикетоны, производные циклена, порфирина или фталоцианина. В последнее время проводятся исследования по возможности применения фторированных алкоксидных лигандов в качестве «антенн». Введение донорных или акцепторных групп в сопряженную систему лиганда позволяет осуществлять тонкую настройку положения его энергетических уровней, увеличивая эффективность передачи энергии на центральный ион, а замещение атомов водорода на более тяжелые (например, галогены), существенно снижает потери энергии через колебательную релаксацию.

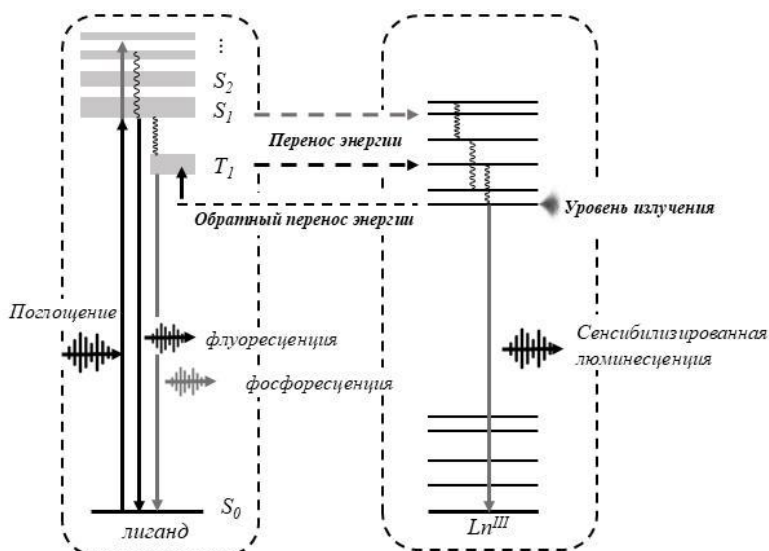


Рисунок 1. Схематическое изображение энергетических переходов в комплексе лантаноида.

Таким образом, для создания эффективных люминесцентных комплексов на основе редкоземельных металлов необходимо учитывать как физико-химические свойства самих лигандов, так и их способность к взаимодействию с центральными ионами. Также важно проводить исследования, направленные на оптимизацию структуры лигандов, чтобы улучшить их свойства фотопоглощения и обеспечить более эффективную передачу энергии к центральному иону.

Список литературы:

1. R. Marin, G. Brunet, and M. Murugesu, *Angew. Chem.*, 2021, 60(4), 1728-1746;
2. L. Armelao et al., *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254, 487-505;
3. J.-C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 293-294, 19-47.

Автор:

(Стукалова М.П.) 14.03.2025

Основной докладчик:

(Гоголев И.А.) 14.03.2025

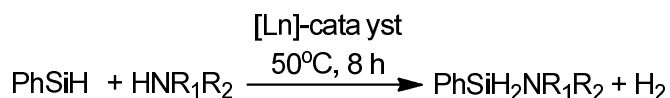
АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С НОВЫМ N,N,O-ГЕТЕРОСКОРПИОНАТНЫМ ЛИГАНДОМ [(3,5-(CF₃)₂- Pz)₂CP(O)iPr₂] В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕГИДРОКАПЛИНГЕ ГИДРОСИЛАНОВ С АМИНАМИ

БАБКИН Александр Игоревич

аспирант 2-го года обучения

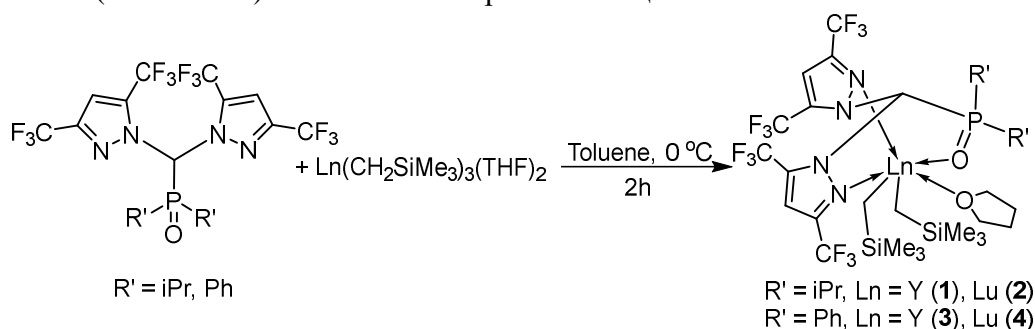
лаборатория **Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений, №136**

Алкильные производные редкоземельных элементов зарекомендовали себя в качестве эффективных катализаторов широкого круга превращений, включая реакции гидрофункционализации олефинов и диенов, активации связи С-Н, а также межмолекулярное дегидросочетание гидросиланов с аминами и аренами, которое является эффективным, экологичным и атом-экономным методом получения кремнийорганических соединений, нашедших разнообразные применения в различных сферах человеческой деятельности. В этой связи разработка новых стабильных катализаторов на основе алкильных производных лантаноидов для реакций дегидрокаплинга силанов с аминами представляет собой актуальную задачу.



Целью работы является получение новых алкильных комплексов редкоземельных элементов, стабилизированных N,N,O-гетероскорпионатными лигандами, изучение их строения, стабильности и каталитической активности в реакциях дегидросочетания силанов с аминами.

Ранее неизвестные $\text{Pz}^{(\text{CF}_3)_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{iPr}_2$ и $\text{Pz}^{(\text{CF}_3)_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ($\text{Pz}^{(\text{CF}_3)_2}$ – 3,5-бис(трифторметил)пиразол) были успешно использованы в качестве лигандного окружения для синтеза бис(алкильных) комплексов иттрия и лютеция.



Полученные бис(алкильные) производные 1-4 продемонстрировали активность в катализе реакции дегидросочетания гидросиланов с аминами с селективным образованием силанов.

Автор:

Бабкин А.И.

Руководитель:

чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифионов А.А.

28.02.2025

КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СКОРПИОНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ШИРОКОГО СПЕКТРА РЕАКЦИЙ

БОТЕЗАТУ Анатолий

аспирант 3-го года обучения

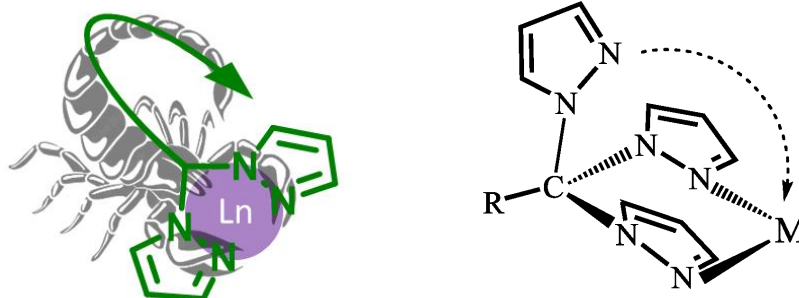
1.4.3 «Органическая химия», 1.4.4 «Физическая химия»

Содоклад к работе Бабкина Александра Игоревича

Комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) привлекают значительный интерес исследователей благодаря их высокой каталитической активности в широком ряде превращений, таких как гидрофункционализация олефинов и диенов (аминирование, фосфинирование, силилирование, тиолирование), полимеризация, а также активация связи С-Н [а]. Однако синтез и выделение производных лантаноидов ввиду их низкой стабильности и высокой чувствительности к кислороду и влаге воздуха представляет собой трудоёмкую и требующую определённых условий задачу. Одним из ключевых способов контроля стабильности, реакционной способности и каталитической активности органических производных РЗЭ является рациональный дизайн окружения центрального атома металла [б].

В последние годы скорпионатные лиганды приобретают все большую популярность в химии лантаноидов благодаря своей характерной «клешнеобразной» структуре (Схема 1), обеспечивающей прочное связывание с металлическим центром, а также универсальности и легкости в использовании благодаря тонкой настройке их стерических и электронных свойств, что позволяет синтезировать металлокомплексы, обладающие специфической реакционной способностью и высокой селективностью в каталитических реакциях [в].

Схема 1



В частности, в недавних работах было показано, что комплексы редкоземельных элементов, стабилизированные скорпионатными лигандами, проявляют значительную каталитическую активность в реакциях гидроаминирования, полимеризации гас-лактида, фиксации CO₂ и др.[г]. Одним из новых направлений в химии скорпионатных комплексов редкоземельных элементов является изучение их каталитической активности в реакциях межмолекулярного дегидросочетания гидросиланов с аренами и аминами.

Список литературы: а) Otero A. et al., *New J. Chem.*, 2015, 39, 7672. б) J. Martínez, A. Otero, A. Lara-Sánchez, J. A. Castro-Osma, J. Fernández-Baeza, L. F. Sánchez-Barba, A. M. Rodríguez, *Organometallics*, 2016, 35, 11, 1802–1812. в) A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Lara-Sánchez, L. F. Sánchez-Barba, *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, 257, 11–12, 1806–1868. г) la Cruz-Martínez F. et al., *Organometallics*, 2021, 40, 1503–1514.

Автор:

Основной докладчик:

Ботезату А.

Бабкин А.И.

14.03.25

СИНТЕЗ 1,12-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

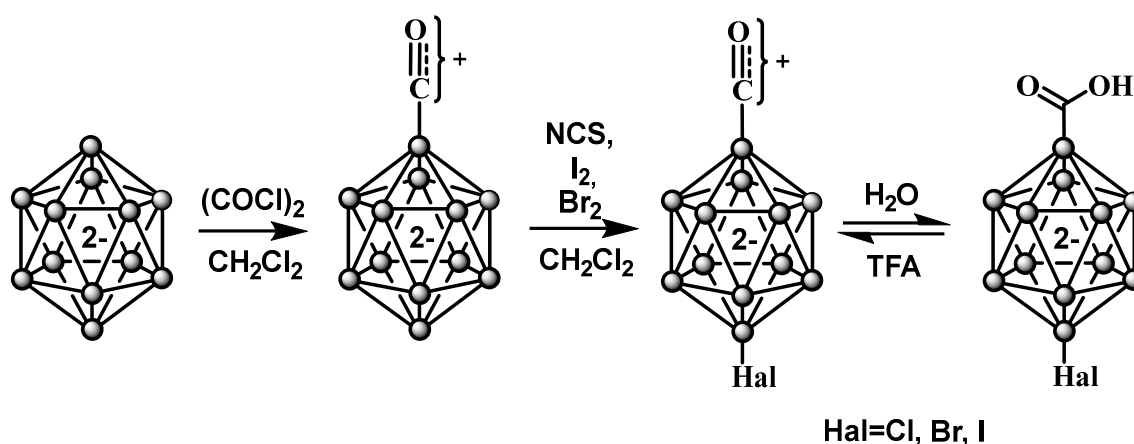
СЕРДЮКОВ Александр Андреевич

аспирант 2-го года обучения

лаборатория Аллюминий- и борорганических соединений, №104

Химия полиэдрических гидридов бора берет свое начало в сороковых годах XX века. С тех пор получено множество соединений данного класса, и одно из центральных мест среди них принадлежит додекагидро-клозо-додекаборатному аниону $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, имеющему структуру правильного икосаэдра. Данный анион проявляет высокую стабильность, которая может быть объяснена трехмерным ароматическим характером связи в борном кластере. В следствии чего для данного кластера характерны в основном реакции ароматического замещения.

На данном этапе работы нами была отработана методика получения и выделения карбонильного производного клозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{11}CO]^-$. Карбонильная группа является сильным акцептором электронов, что приводит к перераспределению электронной плотности в икосаэдрическом кластере и способствует направлению атаки электрофильного агента в противоположное к карбонильной группе положение, в результате чего образуется 1,12-дизамещенное производное клозо-додекаборатного аниона. Данный подход был продемонстрирован нами на примере реакций галогенирования карбонильного производного N-хлорсукцинимидом, бромом и иодом.



Автор:

Руководитель:

_____ А.А. Сердюков

_____ И.Б. Сиваев

28.02.2025

СИНТЕЗ МОНОЗАМЕЩЁННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТ АНИОНА

БУГЕРЯ Алексей Александрович

аспирант 1-го года обучения,

1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Сердюкова Александра Андреевича

Додекагидро-клозо-додекаборат анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ — один из наиболее изученных представителей полиэдрических гидридов бора. Производные данного аниона широко используются в материаловедении, катализе и медицине [1]. Одним из перспективных направлений применения $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в медицине является метод бор-нейтронозахватной терапии рака (БНЗТ). Например, меркапто-клозо-додекаборат натрия ($B_{12}H_{11}SH$, сокращённо BSH) является производным $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, который применялся в медицине с 1987 года. Недостатком BSH является низкая селективность накопления в опухоли и недостаточная для проникновения через клеточную мембрану липофильность [2]. Поэтому развитие метода БНЗТ требует разработку и синтез новых более эффективных соединений на основе $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, способных накапливаться в опухоли и проникать через клеточные мембраны.

Для синтеза различных производных $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ необходимо на первой стадии ввести в структуру борного остова первичный заместитель с возможностью его последующей модификации. С момента открытия $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ было описано множество подходов для введения заместителей путем образования связей B–N, B–O, B–S и B–Hal (рис. 1) [3]. Полученные монозамещённые производные $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ способны к дальнейшей модификации, что открывает широкие возможности для получения соединений со структурой, перспективной для использования в качестве биологически активных агентов [4].

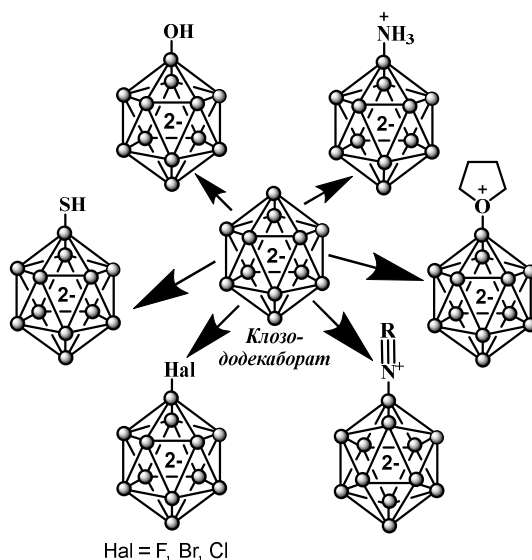


Рис 1. Представители монозамещённых производных клозо-додекаборат аниона.

Список литературы:

1. А.А. Semioshkin, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, Dalton Trans., 2008, 8, 977-992.
2. Bregadze V.I., Sivaev I.B., Glazun S.A. Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry, 2006, 6, 75-109.
3. J. Laskova, I. Ananiev, I. Kosenko, A. Serdyukov, M. Stogniy, I. Sivaev, M. Grin, A. Semioshkina and V. I. Bregadze Dalton Trans., 2022, 51, 3051–3059.
4. I. Kosenko, J. Laskova, A. Semioshkin, A. Kozlova, V. Bregadze, J. Organomet. Chem., 2020, 921, 1-29.

Автор:

Бугеря А.А.

Основной докладчик:

Сердюков А.А.

14.03.2025

СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ ДИЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДОПОЛНИТЕЛЬНУЮ КООРДИНИРУЮЩУЮ ГРУППУ

ПЕТРУШИНА Татьяна Новрузовна

аспирант 1-ого года обучения

лаборатория π -Комплексов переходных металлов, № 102

Диеновые комплексы родия активно применяются в асимметрическом катализе. Однако синтез хиральных диеновых лигандов часто является многостадийным и иногда требует разделения энантиомеров с помощью препаративной хиральной ВЭЖХ, что делает их недоступными для широкого использования. В данном контексте выглядит перспективной задача синтеза комплексов с диенами, доступными из природного сырья в энантиомерно чистой форме. Одним из подобных соединений является терпен карвон: (R)-карвон выделяется из мяты колосистой, (S)-карвон – из семян тмина. Но проблема использования карвона в качестве лиганда заключается в его слабой координации с металлом, что препятствует применению подобных комплексов в асимметрическом катализе. Мы предположили, что прочность связывания карвона с металлом можно повысить с помощью введения в его структуру дополнительной координирующей группы.

Руководствуясь данной целью, мы синтезировали новые лиганды на основе карвона, содержащие пиразолильную, фталимидную и диметилфосфонатную координирующие группы [1]. С данными лигандами были получены комплексы родия через вытеснение этилена из молекулы $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$. Для комплексов, содержащих пиразолильную и фталимидную группу, было экспериментально доказано увеличение прочности связи с металлом с помощью исследования положения равновесия в реакции замещения лигандов. Также нами была исследована каталитическая активность комплекса с пиразолильной группой в реакциях циклопропанирования алкенов и внедрения карбенов по связи В–Н.

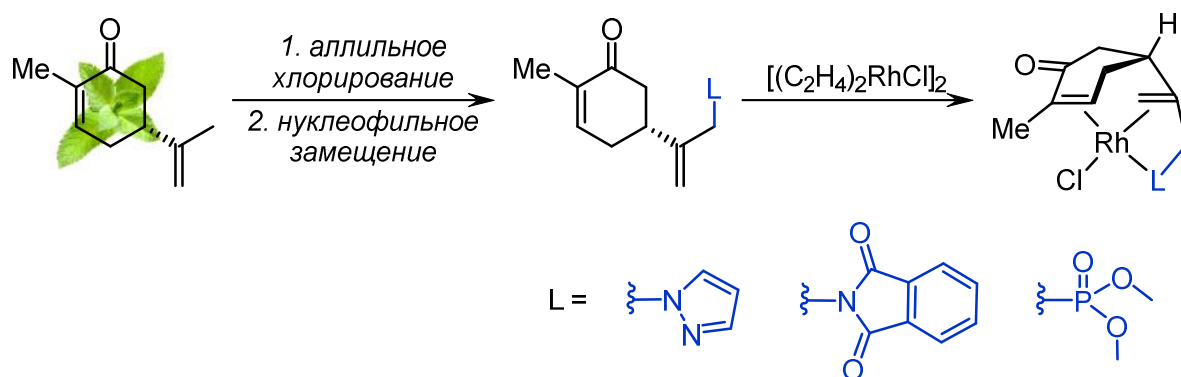


Рисунок 1. Синтез хиральных диеновых комплексов родия с лигандами на основе (R)-карвона.

Список литературы

[1] T.N. Petrushina, A.N. Rodionov, Y.V. Nelyubina, D.S. Perekalin J. Organomet. Chem., 2025, 1029, 123554.

Автор: _____ /Петрушина Т.Н./

Руководитель: _____ /д.х.н., зав. лаб. Перекалин Д.С./

28.02.2025

ЖУКОВ Рустам Олегович

аспирант 1-го года обучения

1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Петрушиной Татьяны Новрузовны

В настоящее время многие исследователи разрабатывают способы получения веществ в энантиомерно чистой форме, что крайне важно для фармацевтики и биохимии, так как правильное протекание большей части ферментативных процессов зависит от конфигурации молекул фермента и субстрата. Оптически активные вещества, как правило, получают из ахиральных реагентов в виде рацемической смеси. Разделение рацемата крайне ресурсозатратно, и даже теоретически не может дать выход более 50%, потому основное внимание исследователей направлено на получение нужного энантиомера непосредственно в синтезе. Для этой цели активно применяется асимметрический металлокомплексный катализ. Одним из распространённых типов катализаторов являются хиральные диеновые комплексы родия^а.

Принципиально существует несколько подходов к получению хиральных диенов. В первом случае исходят из соединений, доступных в энантиомерно чистой форме из природных источников. С помощью данного подхода группами Каррейры^б и Хаяши^в были получены новые бициклооктадиеновые лиганды (рис.1). При получении лиганда из ахиральных исходных веществ, в таком случае синтез обязательно включает стадию препаративного разделения энантиомеров с помощью хиральной ВЭЖХ. Подобным способом группой Хаяши были получены хиральные норборнадиеновые^г и тетрафторбензобарреленовые^д лиганды.

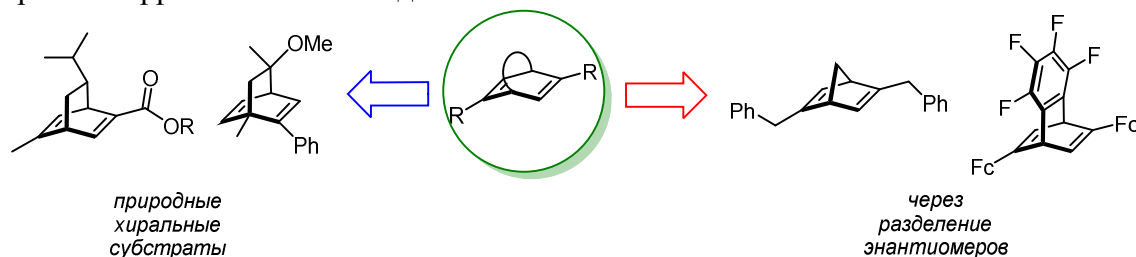


Рисунок 2. Подходы к синтезу хиральных диеновых лигандов.

Перечисленные выше способы синтеза хиральных диенов протекают в большое количество стадий, а необходимость препаративного разделения энантиомеров делает их недоступными для широкого применения. Из этого следует, что разработка более удобных и селективных методов является важной задачей для современной химии.

Список литературы:

- Y. Huang, T. Hayashi, Chem. Rev. 2022, 122, 18, 14346–14404.
- C. Fischer, C. Defieber, T. Suzuki, E.M. Carreira, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 6, 1628–1629.
- K. Okamoto, T. Hayashi, V.H. Rawal, Org. Lett. 2008, 10, 19, 4387–4389.
- T. Hayashi, K. Ueyama, N. Tokunaga, K. Yoshida, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 38, 11508–11509.
- T. Nishimura, H. Kumamoto, M. Nagaosa, T. Hayashi, Chem. Comm. 2009, 5713–5715.

Автор:

Основной докладчик:

/Жуков. Р.О./ 14.03.2025

/Петрушина Т.Н./ 14.03.2025

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТРЕТ-БУТИЛИМИДНЫХ ПИРРОЛИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА НА СИЛИКАГЕЛЕ

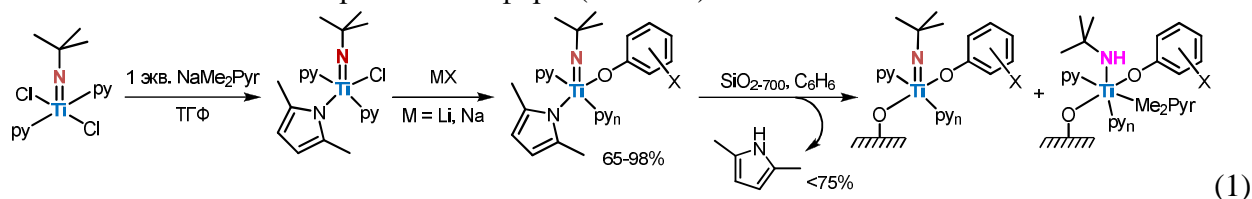
РУМЯНЦЕВ Андрей Вячеславович

аспирант 1-го года обучения

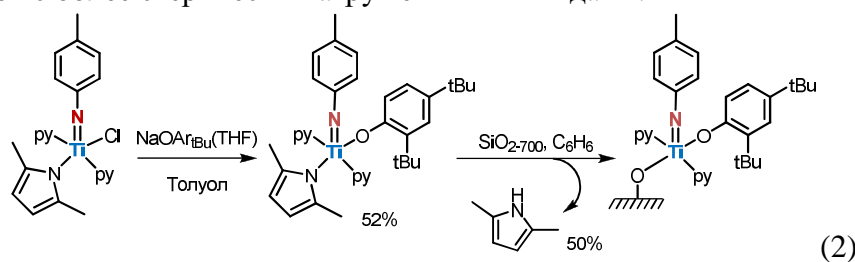
лаборатория Гетерогенного металлокомплексного катализа, №137

Настоящая работа посвящена исследованиям в области имидных комплексов ранних переходных металлов, являющихся основой для получения новых каталитических систем для различных реакций, в частности реакций оксо-имидного гетерометатезиса. Приоритетными задачами в текущем отчетном периоде были: 1) синтез новых *трет*-бутилимидных пирролидных комплексов титана и 2) изучение их взаимодействия с SiO₂.

Ранее нами было установлено, что наиболее активными являются каталитические системы на основе иммобилизованных имидов титана, содержащих донорные X-лиганды [1], а также что присутствие в структуре молекулярного предшественника диметилпирролидного лиганда обеспечивает высокую селективность графтинга на SiO₂ [2]. Однако при иммобилизации полученной нами в данной работе серии новых *трет*-бутилимидных пирролидо-ароксидных комплексов титана была выявлена ограниченность подхода с использованием диметилпирролидного лиганда и образование в ряде случаев значительных количеств побочных поверхностных форм (Схема 1).



Решение данной проблемы может заключаться в замене реакционноспособной *трет*-бутилимидной группы на менее нуклеофильные арилимидные группы [3]. Однако первые результаты в данном направлении показали, что при переходе к толилимидной группе селективность реакции иммобилизации уменьшается (Схема 2), что вероятно связано с ее меньшей стерической нагрузкой, поэтому дальнейшие исследования будут посвящены синтезу аналогов с более стерически нагруженными имидами.



Список публикаций:

1. P. A. Zhizhko, A. V. Pichugov, N. S. Bushkov, A. V. Rumyantsev, K. I. Utegenov, V. N. Talanova, T. V. Strelkova, D. Lebedev, D. Mance, D. N. Zarubin. *Organometallics* 2020, 39 (7), 1014.

2. A. V. Pichugov, N. S. Bushkov, A. V. Rumyantsev, A. A. Zhizhin, D. Y. Aleshin, T. V. Strelkova, V. N. Talanova, R. U. Takazova, D. Mance, F. Allouche, V. Mougel, F. M. Dolgushin, N. A. Ustynyuk, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin. *Helv. Chim. Acta* 2022, 105 (6), e202200030.

3. A. V. Pichugov, A. V. Rumyantsev, N. S. Bushkov, A. A. Zhizhin, D. Y. Aleshin, V. N. Talanova, R. U. Takazova, D. Trummer, D. Mance, P. A. Zhizhko, D. N. Zarubin. *Inorg. Chem. Front.* 2023, 10 (18), 5357.

Автор:

/Румянцев А.В.

Руководитель:

/Жижко П.А.

28.02.2025

РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ИМИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ РАННИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

ВИХРОВ Антон Олегович

аспирант 1 года обучения

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Румянцева Андрея Вячеславовича

Катализируемые имидами комплексами реакции имидо-переноса являются относительно новым направлением, которое обрело популярность в современной металлоорганической химии в последние 30 лет. Эти каталитические реакции основаны, в частности, на реакции [2+2]-циклоприсоединения субстратов с ненасыщенными связями (углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом) с металлофрагментами $M=X$ ($X = O, NR, PR, CHR$ и др.) [1]. В качестве M в таких процессах могут выступать различные переходные металлы 4-6 групп.

Как показано на схеме 1, последовательное циклоприсоединение имидо-фрагмента с ненасыщенными органическими молекулами, такими как алкины, алкены [2], имины, карбонильные соединения [3], органические азиды, и последующее протонирование первичными аминами открывает доступ к широкому спектру синтетических превращений, продуктом которых являются разнообразные азотсодержащие молекулы. В то же время использование имидо-комплексов ранних переходных металлов в реакциях гетерометатезиса привлекло значительное внимание в области координационной химии.

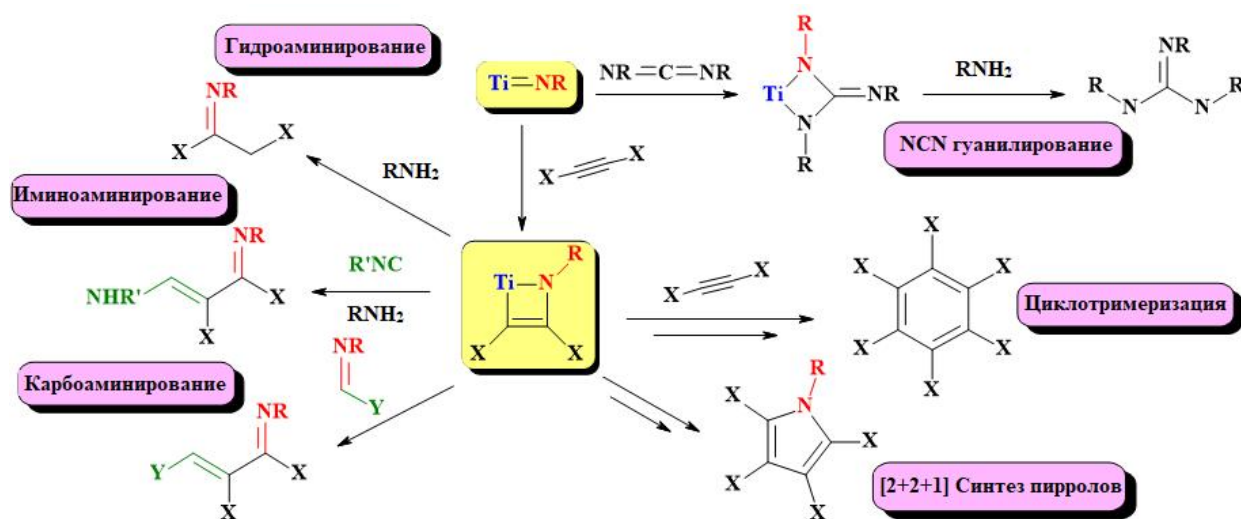


Схема 1. Основные типы реакции циклоприсоединения и последующих реакций, катализируемых имидо-комплексами титана

Список литературы:

1. Kawakita, K., Parker, B. F., Kakiuchi, Y., Tsurugi, H., Mashima, K., Arnold, J., & Tonks, I. A. Coordination chemistry reviews. – 2020. – Т. 407. – С. 213118.
2. Odom A. L. Dalton Transactions. – 2005. – №. 2. – С. 225-233.
3. Odom A. L. Dalton Transactions. – 2011. – Т. 40. – №. 12. – С. 2689-2695.

Автор:

/Вихров А.О./ 14.03.2025

Основной докладчик:

/Румянцев А.В./ 14.03.2025

МОНТМОРИЛЛОНИТ КАК СТИМУЛЯТОР РОСТА И АНТИДОТ ДЛЯ КУЛЬТУРНЫХ РАСТЕНИЙ

ХАЛИКОВ Марат Салаватович

аспирант 1-го года обучения

лаборатория **Физиологически активных фторорганических соединений, №115**

В последние годы сотрудниками нашей лаборатории, в сотрудничестве с ВНИИФ (г.Голицыно, Московской области), проводится комплекс исследований по разработке методов снятия фитотоксического действия почвенных остатков гербицидов с применением ряда природных сорбентов. Была продемонстрирована стимулирующая активность низких доз монтмориллонита в посевах ярового рапса и кукурузы в почвах с содержанием остатков сульфонилмочевин. Заменяя сухое внесение бентонитовой глины в почву, на закладку в зараженную гербицидом почву суспензии МРТ, было показано, что в водных суспензиях кислотно-активированных алюмосиликатов сульфонилмочевины гидролизуются с достаточно высокой скоростью. Наибольшую эффективность продемонстрировал кислотно-активированный монтмориллонит, который практически полностью гидролизует метсульфурон-метил за 20 сут. Однако все эти результаты были достигнуты при достаточно высокой норме расхода МРТ (100-200кг/га).

С целью снижения норм расхода МРТ, нами исследована возможность его применения в виде суспензионных препаративных форм для предпосевной обработки семян [1]. Проведенные исследования показали, что такая увлажненная обработка суспензией МРТ приводила к существенному увеличению урожая зеленой массы и початков.

Принимая во внимание дороговизну и импорт МРТ, нами решалась задача поиска более дешевых источников монтмориллонитов на основе отечественных и более дешевых природных бентонитовых глин. Для получения таких модифицированных глин нами проведены исследования по кислотной активации бентонитовой глины Необент К1 с высоким содержанием нативной МРТ. При этом был получен образец глины (Глина МХ), который по коэффициенту набухания был близок к коммерческому образцу МРТ, ранее показавшему стимулирующее действие развития растений в почве, загрязненной метсульфурон-метилом. Следовало ожидать подобный положительный биологический эффект образца Глины МХ за счет стимулирующего действия монокремниевых кислот в его составе. Исследования влияния на урожай зеленой массы и початков кукурузы двумя вариантами бентонитовой глины Необент К1: природная (Глина 0) и ее кислотно-активированная (Глина МХ) формы путем предпосевной обработки семян кукурузы сорта Краснодарский 201 АМВ, показали значительное увеличение урожая зеленой массы, включая початки, во всех вариантах обработки [2]. Полученные результаты создают перспективу широкого использования монтмориллонита для предпосевной обработки семян зерновых культур.

Список литературы

[1] В.А. Абубикеров, Г.С. Босак, М.С. Халиков, и др., *Агрохимия*, 2025, 2, 56-59.

[2] М.С. Халиков, В.А. Абубикеров, И.В. Мальгин и др., *Агрохимия*, 2025 (в печати).

Автор:

Халиков М.С.

Руководитель:

д.х.н. Чкаников Н.Д.

Секция
«Физическая химия»

IN SITU СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ СО СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна

Аспирант 3-го года

лаборатория «Группа исследования молекулярных материалов», №210

Комплексы d-металлов, способные обратимо переключаться между разными спиновыми состояниями под действием внешних факторов (т.е. претерпевать спиновый переход), представляют интерес исследователей благодаря множеству их потенциальных применений. Среди таких применений можно выделить использование комплексов в качестве молекулярных «термометров» или pH-чувствительных зондов для локализации очагов различных заболеваний методами магнитно-резонансной томографии, которые отличаются меньшей токсичностью по сравнению с применяемыми сейчас аналогами с ионами лантаноидов. Для анализа спинового состояния соединений со спиновым переходом в растворе наиболее подходящим методом является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Благодаря различным подходам, индифферентным к наличию в образце примесей, спектроскопия ЯМР позволяет изучать воздействие внешних факторов (изменение температуры, pH среды и т.д.), влияющих на спиновое равновесие комплексов, непосредственно в ампуле (in situ), например, после получения их простым смешением выбранных лигандов и солей металлов.

С помощью указанных подходов в отчетном периоде нами синтезированы и проанализированы новые комплексы железа(II) и кобальта(II) с лигандами бис(пиразол-3-ил)пиридинового ряда, содержащими amino- и/или иминогруппы, способные к обратимому (де-)протонированию (Рис. 1). Они включают как гомолептические комплексы $[M(L)_2](ClO_4)_2$ ($M = Fe, Co$), так и гетеролептические комплексы $[Co(L)(tpy)](ClO_4)_2$, в которых роль солиганда выполняет терпиридин (tpy). Во втором случае сочетание двух типов лигандов, стабилизирующих разные спиновые состояния иона кобальта(II), вместе с потенциальной возможностью изменять силу одного из них за счёт селективного (де)протонирования amino- и/или иминогрупп может позволить «настраивать» в широком диапазоне параметры спинового перехода в таких комплексах.

С помощью in situ спектроскопии ЯМР оценено влияние обратимого (де)протонирования бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда на спиновое состояние соответствующих комплексов, полученных непосредственно в ампуле для спектроскопии ЯМР, и их способность к температурно-индуцированному спиновому переходу [1].

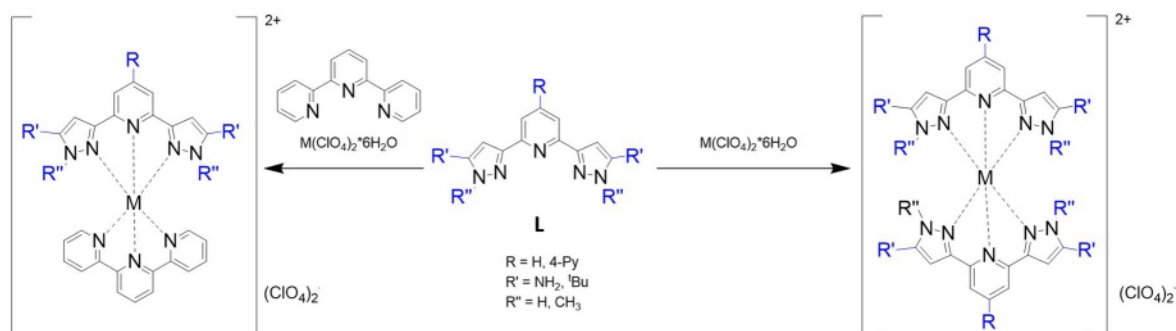


Рисунок 1. Схема получения комплексов железа(II) и кобальта(II) с выбранными лигандами.

Список публикаций:

1. Сафиуллина Э.С., Никовский И.А., Даньшина А.А., Нелюбина Ю.В. *Коорд. Хим.* 2025 (в печати)

Автор:

Руководитель:

Сафиуллина Э.С.

д.х.н., в.н.с. Нелюбина Ю.В.

26.02.2025

МЕХАНИЗМЫ КОНТРАСТИРОВАНИЯ В МРТ: СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

ГОГОЛЕВ Илья Александрович

аспирант 3-го года обучения

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Сафиуллиной Эльнары Саяровны

Магнитно-резонансная томография (МРТ) – это трёхмерный метод неинвазивной визуализации мягких тканей, широко использующийся в современной медицине. Одним из способов повысить качество изображений, получаемых таким методом, является использование парамагнитных контрастных агентов – в основном комплексных соединений лантаноидов (например, Gd(III)). Распределяясь по тканям и накапливаясь в патологических областях (например, в опухолях), такие вещества ускоряют релаксацию протонов воды, входящей в состав тканей [1], что является основным принципом создания контраста, применяемым в медицинской практике.

В последние годы всё больше внимания уделяется исследованиям альтернативных путей контрастирования, которые позволяют извлечь больше информации и дополнительно «картировать» температуру или pH в тканях: так называемых методов Parashift и ParaCEST. В первом случае предлагается использовать хорошо изученное явление парамагнитного сдвига – смещение сигналов ядер, связанных с парамагнитным центром, – для непосредственного наблюдения отклика от целевых протонов в парамагнитной области спектра. Метод ParaCEST, заключается в продолжительной передаче резонансного насыщения через обменные взаимодействия комплекса металла с протонами воды в близлежащей области, что приводит к локальному ослаблению сигнала, которое можно зарегистрировать [3]. Эти методики пока находятся на стадии разработки, поскольку для используемых в клинической практике приборов существует ряд проблем, связанных с чувствительностью (допустимые концентрации ввиду возможной токсичности контрастного агента невелики, что затрудняет накопление сигнала и создаёт риск нагрева тканей при подаче насыщающего излучения). Одним из вариантов решения проблемы наряду с оптимизацией параметров съёмки может быть использование соединений металлов переходного ряда как менее токсичных аналогов контрастных соединений на основе лантаноидов [3].

Среди таких соединений на основе переходных металлов отдельно выделяют комплексы, способные претерпевать спиновый переход со значительными изменениями магнитных свойств в ответ на изменения параметров среды (температура, pH и т.д.) [4], что может позволить добиться более высокой чувствительности при правильном подборе координационного окружения. Исследование влияния структуры лиганда и его функциональных групп на спиновое состояние иона металла и, следовательно, физико-химические свойства контрастного агента в различных условиях является важнейшим этапом на пути к клиническому применению новых методов контрастирования.

Список литературы:

- 1) Lauffer, R. B., Chem. Rev., 1987, 87, 901-927.
- 2) Henoumont, C., Devreux, M., & Laurent, S., Molecules, 2023, 28, 7275.
- 3) Slade, F., Collingwood, J. F., & Rogers, N., J. Coord. Chem. Rev., 2024, 516, 215940.
- 4) Jeon, I-R., Park, J.G., Haney, C.R., & Harris, T.D., Chem. Sci., 2014, 5, 2461-2465.

Автор:

Гоголев И.А.

Основной докладчик:

Сафиуллина Э.С.

14.03.2025

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПОДХОДА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

РОМАНЕНКО Александр Романович

аспирант 1-го года обучения

лаборатория рентгеноструктурных исследований, №201

Целью данной работы является разработка методики квантовохимических расчетов позволяющей определить энергию кристаллической решетки (E_{latt}) на заданном уровне теории и визуализировать результаты. Для достижения поставленной задачи был выбран метод парных взаимодействий, где искомая энергия кристаллической решетки является суммой энергий взаимодействия молекулярных димеров, каждый из которых состоит из центральной молекулы и молекулы в ее непосредственном окружении. Точность величины E_{latt} зависит от метода квантовохимического расчета, при этом, наилучшим выбором считаются постхартрифовские методы.

За отчетный период нами был разработан протокол квантовохимических расчетов, который был встроен в ранее созданный нами программный комплекс ASID (<https://github.com/ASID-Production>). Квантовохимический расчет может быть запущен из графического интерфейса пользователя и по желанию пользователя может быть включен учет суперпозиционной ошибки базиса (BSSE). Результаты расчетов энергии кристаллической решетки могут быть визуализированы в виде диаграмм (рис. 1). Для апробации созданной методики проведен расчет энергий кристаллической решетки методами GFN2-xTB, B3LYP, r2SCAN-3c, DLPNO-CCSD(T) на примере 4-х ранее не изученных кристаллических структур: транс-3,4-дифторбензальдегида оксима, транс-2,4,6-триметилбензальдегида оксима и двух фторпроизводных противоопухолевого препарата эстрона. Учет BSSE оказывает заметное влияние на величину E_{latt} , изменения достигают величины 50%. Результаты расчетов величин E_{latt} были сопоставлены с исследованиями расчетной электронной плотности димеров для выявления наиболее прочных межмолекулярных взаимодействий (рис. 1б).

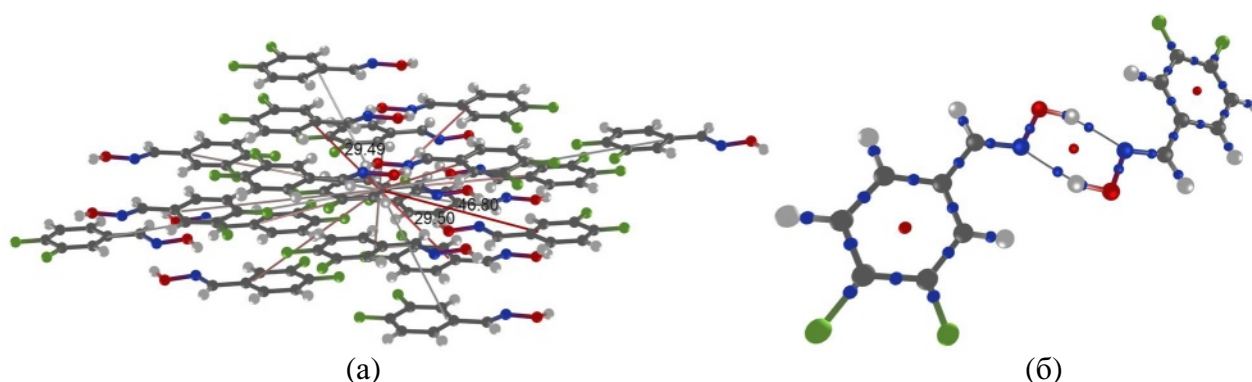


Рисунок 1. (а) Визуализация кластера кристалла транс-3,4-дифторбензальдегида оксима и энергий взаимодействия в нём (кДж/моль), (б) критические точки и связевые пути димера с самой сильной энергией взаимодействия.

Список публикаций:

Автор: _____

Романенко А.Р.

Руководитель: _____

в.н.с., д.х.н., проф. РАН Корлюков А.А.

28.02.2025

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И МЕТОДЫ ЕЁ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ПАШАНОВА Анна Вячеславовна

Аспирант 3-го года обучения

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Романенко Александра Романовича

Энергия кристаллической решетки (E_{latt}) — это энергия образования кристалла из изолированных молекул. Она отражает взаимодействия между частицами в кристалле, включая электростатические, Ван-дер-Ваальсовы. Эта энергия также коррелирует с растворимостью, температурой плавления и другими термодинамическими характеристиками и позволяет предсказывать, какие структуры будут стабильны при определенных условиях, что особенно важно для материаловедения и фармацевтики [а]. Существуют как экспериментальные, так и расчетные методы определения энергии кристаллической решетки. Значения «экспериментальных» энергий обычно основаны на измеренных энтальпиях сублимации и для органических молекулярных кристаллов имеют погрешность [б]. Одним из методов расчета энергии кристаллической решетки является метод парных взаимодействий (Схема 1) [в]. Для расчета методом парных взаимодействий используются различные уровни теории: Hartree-Fock (HF), Density Functional Theory (DFT), Møller-Plesset perturbation theory (MP2), Coupled Cluster (CC).

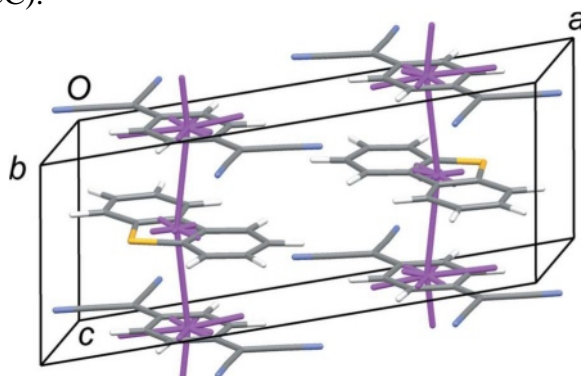


Схема 1. Кристаллическая структура сокристалла DBT и TCNQ с наложенной моделью вектора энергии, рассчитанного методом парных взаимодействий

Наиболее дешевым и простым является метод HF, но его недостатки, особенно отсутствие электронной корреляции, делают его неточным для многих приложений. Метод DFT является хорошим компромиссом между вычислительными затратами и точностью, на которую влияет выбор функционала (LDA, GGA, гибридные). Альтернатива DFT – метод MP2, самый дешевый после HF. CC (CCSD(T)) является наиболее точным, но самым дорогим методом [г]. Таким образом в зависимости от желаемой точности и имеющихся ресурсов можно подобрать подходящий для расчета метод.

Список литературы

- а) S. P. Thomas et al. J. Chem. Theory Comput., 2018, 14, 1614–1623.
- б) M. V. Rouxa et al. J. Phys. Chem. Ref. Data., 2008, 37, 1855-1991.
- в) O. V. Shishkin et al. CrystEngComm., 2012, 14, 1795.
- г) M.K. Singh, Journal of Crystal Growth, 2014, 396, 14-23.

Автор:

Основной докладчик:

Пашанова А.В., 14.03.25

Романенко А.Р., 14.03.25

*Секция
«Органическая и биоорганическая
химия»*

ОБОХ

КОМПЛЕКСЫ Ni(II) С ТЕТРАПОДНЫМИ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ NNNX-ЛИГАНДАМИ — ПРЕКАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

САРАЧЕНО Даниэле

аспирант 4-го года обучения

лаборатория Асимметрического катализа, №116

Исследования никель-катализируемой реакции олигомеризации этилена насчитывают уже более 75 лет. С момента первых наблюдений «эффекта никеля» группой К. Циглера стремительное развитие данной области привело к тому, что никелевые катализаторы заняли ключевые позиции в современных крупнотоннажных процессах синтеза линейных α -олефинов, разветвлённых полиэтиленов, диметилбутенов, изооктенов и других ценных соединений, получаемых напрямую из этилена, пропилена или бутиленов. Развитие этих процессов стало возможным благодаря уникальным каталитическим свойствам соединений никеля, что обуславливает постоянный интерес к их дальнейшему изучению и модификации.

Одними из перспективных прекатализаторов реакции олигомеризации этилена являются комплексы бромид никеля(II) с лигандами на основе пиразольных фрагментов, которые находят широкое применение в координационной химии. Эти комплексы обладают преимуществом в виде простоты синтеза и возможности гибкой настройки стерических и электронных эффектов. За годы исследований прекатализаторов на основе нейтральных галогенидных комплексов никеля(II) был выработан научный консенсус, согласно которому наиболее активными системами являются те, которые содержат бидентатные лиганды. Введение тридентатных лигандов снижает каталитическую активность, но может повысить селективность реакции.

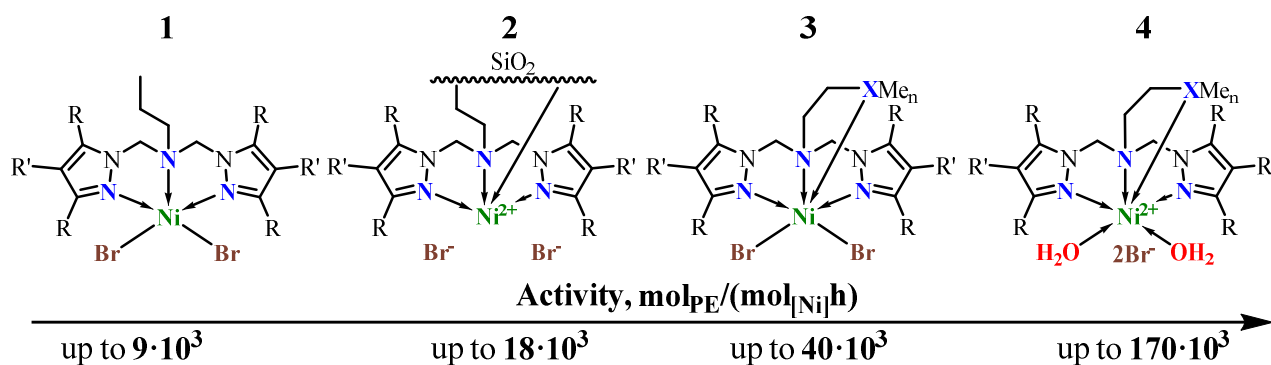


Схема 1. Полученные никелевые прекатализаторы реакции олигомеризации этилена

Однако в ходе наших исследований комплексов бромид никеля(II) с тридентатными пиразолсодержащими лигандами, иммобилизованных на поверхности силикагеля, был выявлен неожиданный рост каталитической активности в гетерогенной системе по сравнению с её гомогенным аналогом (комплексы никеля(II) 1 и 2 на схеме 1). Для объяснения этого эффекта был использован метод EXAFS/XANES, который позволил предположить, что увеличение активности может быть связано с дополнительной координацией атома никеля к поверхности силикагеля через силанольные группы, а также с миграцией бромид-анионов во внешнюю координационную сферу и формированием ионной структуры комплекса.^[1]

Поэтому целью настоящей работы стало исследование комплексов никеля(II) с тетраподными пиразолсодержащими NNNX-лигандами в качестве прекатализаторов олигомеризации этилена.

В ходе работы была синтезирована и детально исследована серия новых тетрадентатных комплексов бромид никеля(II) (3 на Схеме 1), которые использовались в реакциях олигомеризации этилена при активации диэтилалюминийхлоридом (ДЭАХ) или этилалюминий-

ОБОХ

сесквихлоридом (ЭАСХ). Эти каталитические системы продемонстрировали двукратный рост активности по сравнению с аналогами, содержащими тридентатные лиганды, а также высокую стабильность работы каталитической системы. Результаты показали, что активность повышается за счёт дополнительного донорного атома в лиганде. Основными продуктами олигомеризации стала смесь бутенов и гексенов (81–96% и 15–4% соответственно), а также незначительное количество октенов. Тип лиганда оказал влияние на селективность реакции: комплексы, содержащие 3,5-диметилпиразолильные фрагменты, преимущественно образовывали транс-бутен, в то время как лиганды с пиразолильными или 4-бром-3,5-диметилпиразолильными фрагментами приводили к образованию 1-бутена.

Для исследования влияния перемещения бромид-анионов во внешнюю координационную сферу были синтезированы водные аналоги комплексов, содержащие две молекулы воды в координационной сфере металла (4 на схеме 1). Переход от молекулярных комплексов к ионным структурам привёл к увеличению активности в 5,5 раз. Активность и селективность каталитической системы в этих комплексах зависели от типа и количества используемой алюминиевой органики в качестве активатора.

При низком соотношении $[Al]/[Ni]$ (40–100 экв.) каталитические системы демонстрировали короткий индукционный период и высокую активность (до $196 \cdot 10^3$ моль_{PE}/(моль_[Ni]ч)) с преобладанием бутенов (75–97%) и меньшей долей гексенов (25–3%). Добавление трифенилфосфина вызывало быстрое снижение каталитической активности. При использовании более кислых активаторов, таких как ЭАСХ, активность системы увеличивалась в два раза без значительной деградации.

При высоком соотношении $[Al]/[Ni]$ (150–300 экв.) максимальная активность наблюдалась после двух часов работы (до $166 \cdot 10^3$ моль_{PE}/(моль_[Ni]ч)), при этом системы оставались устойчивыми к трифенилфосфину. Более кислые активаторы способствовали увеличению активности до двух раз, при этом состав олигомерной смеси смещался в сторону гексенов (36–58%) с заметной долей октенов (5–17%).

Список публикаций:

1. Tuskaev, V. A., Zubkevich, S. V., Saracheno, D., Gagieva, S. C., Dorovatovskii, P. V., Kononova, E. G. Kissin, Y. V. (2019). Nickel(II) complexes with tripodal NNN ligands as homogenous and supported catalysts for ethylene oligomerization. *Molecular Catalysis*, 464.

Автор:
Руководитель:

Д. Сарачено
д.х.н., проф. В.И. Малеев

01.03.2024

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛИГАНДОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ

БИРЮКОВ Клим Олегович

аспирант 4-го года обучения

лаборатория Эффективного катализа, №103

Каталитические процессы играют важную роль в современной химии, поэтому постоянно идет разработка новых катализаторов. На данный момент активно развивается подход к дизайну каталитических систем, основанный на тонкой настройке лигандного окружения путем значительного усложнения и модификации лигандов. В предельном случае примером такого пути могут служить ферменты, которые обладают крайне сложными структурами наряду с крайне узкой субстратной специфичностью, что затрудняет адаптацию таких систем к существующим промышленным процессам, поэтому мы решили выбрать иной подход, основанный на упрощении каталитических систем путем использования простых добавок для повышения активности различных доступных комплексов (Схема 1).

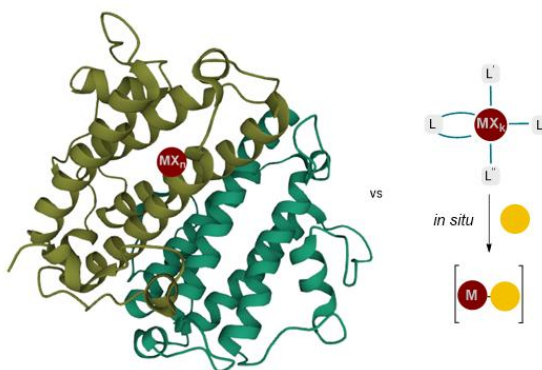


Схема 1 Общая идея

Ранее в нашей лаборатории была продемонстрирована возможность фторидной активации фталоцианинового комплекса алюминия в реакции образования циклических органических карбонатов. Мы решили проверить, возможна ли подобная активация для более тяжелых 4d и 5d металлов (Схема 2). [1]

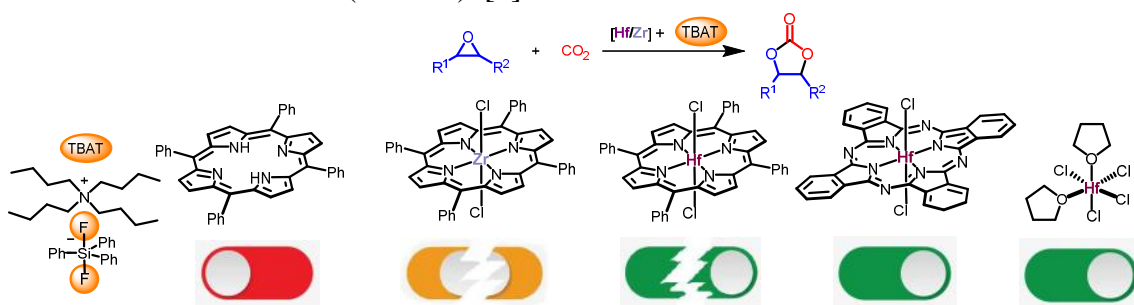


Схема 2 Демонстрация фторидной активации тяжелых металлов на примере реакции образования циклических карбонатов

Нам удалось показать, что соединения тяжелых металлов таких, как цирконий и гафний также можно активировать при помощи фторид-иона, а также удалось выяснить разницу в стабильности порфириновых и фталоцианиновых комплексов в условиях реакции. Более того, нам удалось показать, что простейший источник гафния, тетрагидрид гафния, в условиях фторидной активации не уступает более сложным комплексам.

ОБОХ

Если посмотреть на фторидную активацию гафния в более общем виде, можно сказать, что лиганды с 2p элементами в качестве координирующих центров оказывают положительное влияние на катализаторы на основе 5d металлов. Мы решили изучить, насколько общим может являться данный подход, или его можно применять только для редокс-нейтральных превращений. В качестве подобного примера мы решили взять реакцию восстановительного аминирования в присутствии монооксида углерода, так как данный процесс довольно широко исследован в нашей лаборатории. В качестве тяжелого металла был выбран осмий, так как его соединения являются удобными для различных модификаций (Схема 3). [2,3]

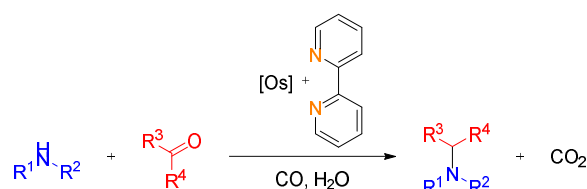


Схема 3 Изучения влияния лигандов на осмий-катализируемое восстановительное аминирование

Нам удалось показать, что на реакцию осмий-катализируемого восстановительного аминирования положительное влияние оказывают исключительно азотные бидентатные лиганды, например, бипиридин, тогда как бидентатные фосфиновые лиганды практически полностью ингибируют процесс, что показывает применимость нашей концепции и для восстановительных процессов с участием тяжелых металлов.

Нашей целью является создание более простых систем, а одним из вариантов упрощения является отказ от дорогостоящего катализатора, поэтому, когда в ходе исследования субстратной специфичности реакции осмий-катализируемого восстановительного аминирования мы обнаружили, что для некоторых процессов с участием формалина наличие не только бипиридинового лиганда, комплекса осмия, но и монооксида углерода не обязательно, мы решили более внимательно изучить эти превращения (Схема 4). [4]

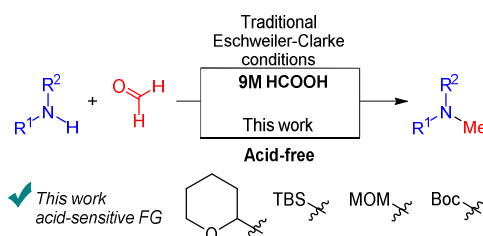


Схема 4 Упрощенная версия реакции Эшвайлера-Кларка

Список литературы

- [1] Biriukov K.O.; Belova S.A.; Dudkin S.V.; Afanasyev O.I.; Godovikova M.; Chusov D.; Mol. Catal. 2023, 549, 113432.
- [2] Biriukov, K. O.; Vinogradov, M. M.; Afanasyev, O. I.; Vasilyev, D. V.; Tsygankov, A. A.; Godovikova, M. I.; Nelyubina, Y. V.; Loginov, D. A.; Chusov, D. Catal. Sci. Technol. 2021, 11 (14), 4922–4930.
- [3] Biriukov, K. O.; Afanasyev, O. I.; Godovikova, M. I.; Loginov, D. A.; Chusov, D. A.; Russ. Chem. Rev., 2022, 91 (9), RCR5045
- [4] Biriukov, K. O.; Podyacheva, E.; Tarabrin, I.; Afanasyev, O. I.; Chusov, D.; J. Org. Chem. 2024, 89, 3580-3584

Автор

К.О. Бирюков

Руководитель

г.н.с., д.х.н. Д.А. Чусов

28.02.2025

ОБОХ РАЗРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СИДНОНИМИНОВ

КАЛГАНОВА Наталья Владимировна

аспирант 4-го года обучения

лаборатория Тонкого органического синтеза, №109

Одним из приоритетных направлений органической химии является разработка методов синтеза биологически активных соединений заданного фармакологического профиля. Среди гетероциклических систем особое место занимают мезоионные 1,2,3-оксадиазол-3-ий-5-аминиды, более известные как сиднонимины. Высокая биодоступность, низкая токсичность и способность взаимодействовать с различными биомолекулами обуславливает проявляемую ими физиологическую активность. По фармакологическому действию выделяют сиднонимины NO-донорного типа, обладающие выраженными антиангинальными и сосудорасширяющими свойствами (Молсидомин, Пирсидомин); а также соединения, оказывающие влияние на работу центральной нервной системы – антидепрессанты (Фепрозиднин) и психостимуляторы (Мезокарб). Кроме того, были выявлены сиднонимины с антимикробными, противовоспалительными, фунгицидными свойствами и способные влиять на развитие растений [1-4].

Структурные особенности сиднониминнов определяют профиль их биологической активности, поэтому разработка методов модификации данных мезоионных соединений, а также способов введения фармакофорных сиднониминных фрагментов в различные биомолекулы и системы доставки лекарств является актуальной задачей. В настоящей работе освещены разработанные нами синтетические подходы получения сиднониминнов, содержащих азидные и терминальные ацетиленовые группы – синтоны для реакции азид-алкинового циклоприсоединения; бициклических сиднониминнов нового мезоионного типа; а также ферроценсодержащих сиднониминнов, обладающих росторегулирующей активностью.

Метод региоселективного азид-алкинового циклоприсоединения (Copper-catalysed azide-alkyne cycloadditions, CuAAC) широко используется для конструирования сложных биологических молекул и позволяет соединять исходные молекулы друг с другом через 1,2,3-триазольные мостики. Необходимым условием для проведения CuAAC является наличие в соединении азидной или терминальной ацетиленовой функциональной группы, однако до недавнего времени были описаны единичные примеры сиднониминнов, содержащих азидную группу в заместителе у N3 мезоионного кольца. В рамках данной работы впервые были синтезированы N₆-α-азидацетиленовые сиднонимины 1 и 4-(пропинилтио)-сиднонимины 2, а также продукты их сочетания – триазолсодержащие 4,6'-биссиднонимины 3, в которых два NO-донорных сиднониминных фрагмента (Схема 1).

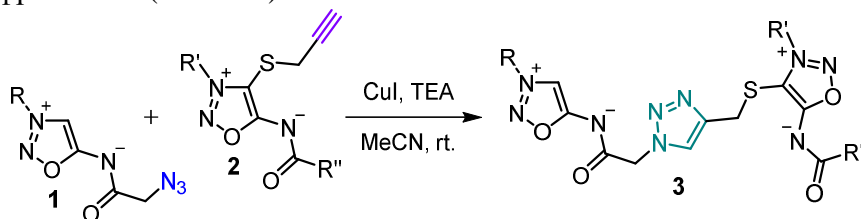
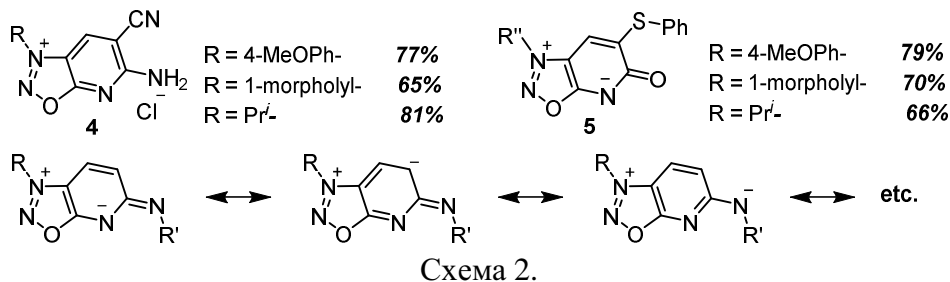


Схема 1.

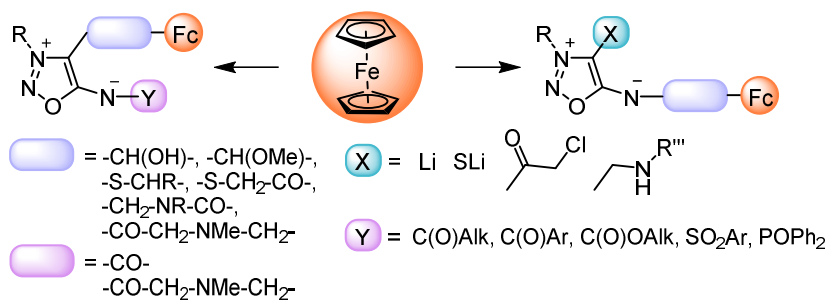
Вторым направлением работы является разработка методов получения бициклических сиднониминнов. Включение гетероциклических соединений в поликонденсированные системы существенным образом может менять профиль их биологической активности. Несмотря на то, что в литературе описан синтез более 2000 самых разнообразных по строению сиднониминнов, известно лишь несколько примеров получения их аннелированных структур. В данной работе мы демонстрируем два подхода к синтезу бициклических сиднониминнов 4, 5, конденсированных по ребру [4,5] оксадиазольного кольца (Схема 2) [5]. Первый – использование в качестве нуклеофильной компоненты в реакции циклизации свободного N₆-экзоциклического атома азота. Второй заключается в реакции Кнёвенагеля – Дёбнера между α-мети-

ОБОХ

леновой группой N₆-ацетильного заместителя и альдегидной группой в положении С4 мезоионного кольца. Принципиальной особенностью полученных бициклических сиднониминов 4 является возможность мезомерной делокализации бетайновых зарядов по двум сопряжённым кольцам.



Заключительной частью работы является синтез ферроценосодержащих сиднониминов. Известно, что введение ферроценильного фрагмента в биологически активные соединения в ряде случаев оказывает положительное влияние на их свойства, в частности, повышает устойчивость в биологических средах, улучшает проницаемость через мембраны и снижает токсичность. Однако на сегодняшний день мезоионных соединений, содержащих ферроценильный фрагмент, описано не было. В настоящей работе сообщается о подходах к синтезу ферроценильных мезоионных соединений, содержащих два биологически активных фрагмента – сиднонима и ферроцена, связанных между собой разнообразными линкерами (Схема 3) [6-9].



Ферроценильные сиднонимины были исследованы в вегетационных испытаниях на семенах важнейших сельскохозяйственных культур. Среди них выявлены соединения, проявляющие росторегулирующую (как ростостимулирующую, так и гербицидную), а также антидотную к гербициду метсульфурон-метил активности.

Список публикаций:

1. Y.Y. Spiridonov, I.A. Cherepanov, V.A. Abubikerov, I.Y. Spiridonova, N.V. Kalganova, et al. Russ. Agric. Sci. 2022, 48(Suppl 1), S63–S68.
2. И.А. Черепанов, Ю.Я. Спиридонов, В.А. Абубикеров, И.Ю. Спиридонова, Н.В. Калганова и др. *Агрохимия*. 2022, 4, 36–45.
3. A.S. Lukatkin, A.S. Sokolova, A.A. Lukatkin, I.A. Cherepanov, N.V. Kalganova, S.K. Moiseev. *Agrochemicals*. 2023, 2(2), 203–219.
4. M. Cherevatskaya, I. Cherepanov, N.V. Kalganova, et al. *Stresses*. 2024, 4(1), 133–154.
5. I.A. Cherepanov, N.V. Kalganova, I.A. Godovikov, A. Soboleva, M. Brode, T. Bilova, D. Meshalkina, M. Cherevatskaya, A. Frolov, L. Weissjohan. 2025. – в печати
6. E.V. Shevaldina, V.A. Tsyganov, N.V. Kalganova, et al. *Appl. Organomet. Chem.* 2023, 37(3), e6981.
7. N.V. Kalganova, A.F. Smolyakov, S.K. Moiseev, et al. *Russ. Chem. Bull.* 2023, 72(7), 1688–1700.
8. N.V. Kalganova, N.G. Frolova, I.A. Godovikov, et al. *J. Organomet. Chem.* 2024, 1005, 122975.
9. N.V. Kalganova, N.G. Frolova, I.A. Godovikov, A.F. Smol'yakov, E.G. Kononova, I.A. Cherepanov. *Appl. Organometal. Chem.* 2024, e7471.

Автор:

Н. В. Калганова

Руководитель:

И. А. Черепанов 28.02.2025

СИНТЕЗ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ [3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

СТУКАЛОВА Мария Петровна

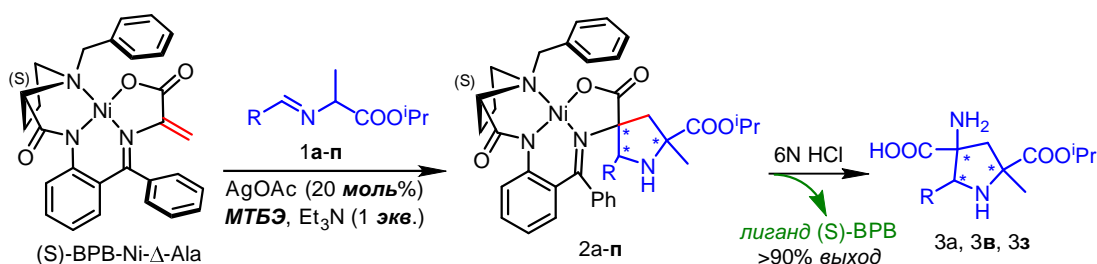
аспирант 3-го года обучения

лаборатория Асимметрического катализа, №116

Одной из острых проблем в области фармпроизводства и медицины является поиск и разработка дешевых и эффективных методов синтеза хиральных лекарственных субстанций. В случае энантимерно чистых небелковых α -аминокислот (АК) – возможно использование их ещё и в качестве хиральных катализаторов. Распространенным и эффективным методом получения таких α -аминокислот является энантиоселективный стехиометрический синтез, и настоящая работа является продолжением развития этого подхода.

В ходе работы была получена библиотека оснований Шиффа изопропилового эфира аланина с различными бензальдегидами с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в ароматическом кольце **1а-п**: 4-Ме, 4-ⁱPr, 4-ОМе и 2-Ф, 2-Сl, 4-Br, 3,5-диФ, 3-NO₂, 4-CF₃, 4-CN; 3-NO₂, 4-Cl соответственно, а так же стерически нагруженными альдегидами – 9-антрацен- и 1-,2-нафталиальдегидами. Далее была исследована реакция [3+2] циклоприсоединения полученных оснований Шиффа **2а-п** с дегидроаланиновым фрагментом комплекса (S)-BPB-Ni- Δ -Ala с образованием пирролидинового фрагмента с тремя стереоцентрами с высокой диастереоселективностью (*dr*>20:1) и выходами соответствующих комплексов **2а-п** от 52 до 94%. После разложения в кислой среде комплексов Ni (II) **2а**, **2в** и **2з** были выделены соответствующие аминокислоты **3а**, **3в** и **3з** с выходами 92-98%.

Каталитическая активность и стереодифференцирующая способность полученных α -аминокислот **3а**, **3в** и **3з** была исследована на модельной реакции альдольной конденсации циклогексанона с *n*-NO₂-бензальдегидом. Полученные результаты показывают высокую эффективность использования данных α -АК, как хиральных органокатализаторов, и демонстрирует перспективу разработанного в данной работе метода.



R: **а** Ph (91%); **б** 2-F-Ph (65%); **в** 3,5-диФ-Ph (85%); **г** 2-Cl-Ph (88%); **д** 4-Br-Ph (82%); **е** 3-NO₂-Ph (83%); **ж** 4-Ме-Ph (84%); **з** 4-ОМе-Ph (61%); **и** 4-CN-Ph (76%); **к** 3-NO₂,4-Cl-Ph (94%); **л** 4-ⁱPr-Ph (75%); **м** 4-CF₃-Ph (88%); **н** 9-антральдегид (52%); **о** 1-нафтил (71%); **п** 2-нафтил (63%)

Схема 1. Получение хиральных комплексов Ni (II) **2а-п** с последующим выделением α -аминокислот **3а**, **3в** и **3з**.

Список публикаций:

- [1] Z.T. Gugkaeva, M.P. Stukalova, A.F. Smol'yakov, A.T. Tsaloev, V.I. Maleev, V.A. Larionov, Adv. Syn. Cat. 2023, DOI: 10.1002/adsc.202301214;
- [2] Gugkaeva Z.T., Stukalova M.P., Savelyeva T.F., Tsaloev A.T., Smolyakov A.F., Larionov V.A., Maleev V.I., Rus. J. Gen. Chem, 2024, DOI: 10.1134/S1070363224120132

Автор:

(Стукалова М.П.)

Руководитель:

(д.х.н., зав. лаб. Малеев В.И.)

28.02.2025

ПРОЛИН – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОР В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ШАКУРОВ Иван Иванович

аспирант 3-го года обучения

1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Стукаловой Марии Петровне

Область применения пролина в качестве органокатализатора является одной из наиболее мощных и быстро развивающихся областей органического синтеза в течение последних десятилетий, в основном из-за его невероятного потенциала для применения в чрезвычайно сложных, специфических асимметрических превращениях. Каталитические свойства этой аминокислоты нашли применение в большом списке реакций, таких как: альдольная конденсация, реакция Манниха, присоединение Михаэля, конденсация Кновенагеля, реакция Ханцша, реакция Ульмана, синтез кетонов по Виланду-Мишеру, α-аминирование и многих других. Также он является важным катализатором для синтеза гетероциклических каркасов, таких как кумарины, спирооксиндолы, имидазолы, бензимидазолы, хиноксалины, подофиллотоксин, бензотиазолы, изоксазолидины, фенотиазины, азиридины, индолы, 1,5-бензодиазепины, пиридины и хиназолины.

Гетероциклическая природа пролина позволяет получать промежуточные соединения иминов и енаминов, характерные для ковалентного органокатализа (Рис. 1). Его высокая селективность в реакциях обусловлена карбоксильной группой, за счет которой образуется переходное состояние, стабилизированное несколькими водородными связями. За счет этого, пролин считается бифункциональным катализатором - проявляет свойства как кислоты, так и основания Бренстеда. Близкое расположение карбоксильной и аминогрупп дает хелатирующий эффект, тем самым позволяя пролину участвовать в реакциях, катализируемых металлами. К достоинствам пролина также можно отнести низкую стоимость, нетоксичность, многие катализируемые им реакции не требуют особых условий проведения (могут протекать при комнатной температуре).

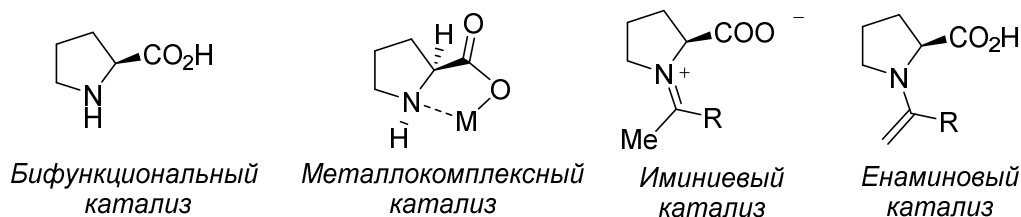


Рис 1. Пример использования пролина в различных типах катализа.

Список литературы:

1. A. Sapkal, R. Kumar, A. Purude, Int. Adv. Res. J. Sci. Eng. Technol., 2023, 10, 117-124;
2. B.P. Thorat, S.N. Mali, S.S. Wavhal, D.S. Bhagat, R.M. Borade, A. Chapolikar, A. Gandhi, P. Shinde, Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening, 2023, 26, 11, 1108–1140;
3. B. S. Vachan, M. Karuppasamy, P. Vinoth, S. Vivek Kumar, S. Perumal, V. Sridharan, J.C. Menendez, Adv. Synth. Catal., 2020, 362, 87-110.

Автор:

Шакуров И.И. 14.03.2025

Основной докладчик:

Стукалова М.П. 14.03.2025

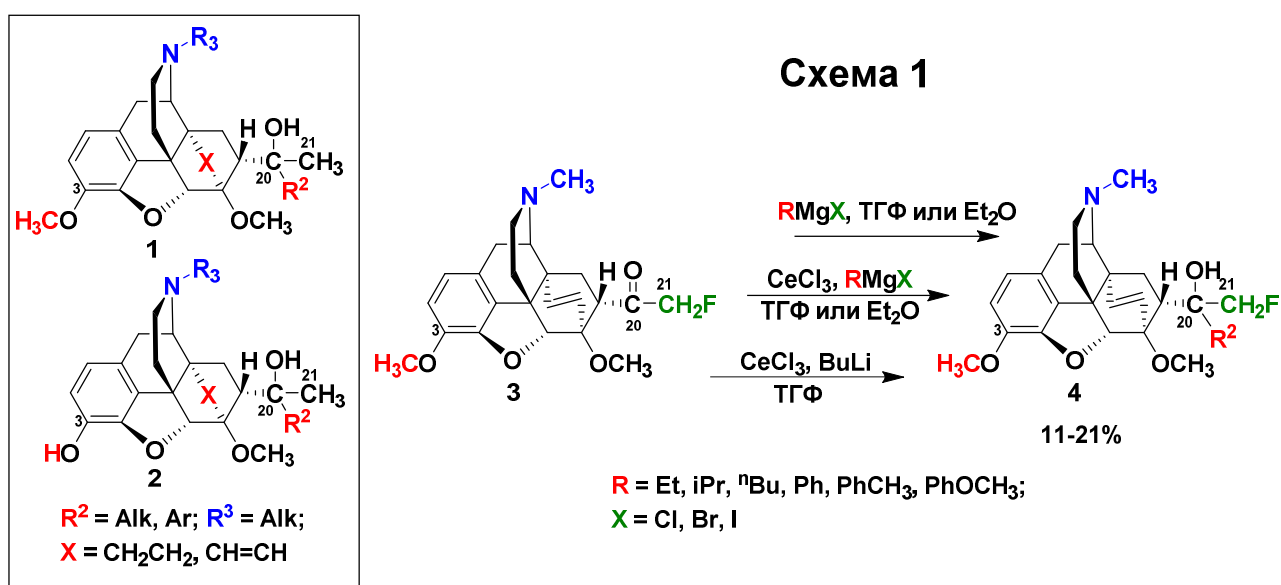
СИНТЕЗ С(21)-МОНОФТОРТЕВИНОЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

БИЛЬ Игорь Витальевич

аспирант 2-го года обучения

лаборатория Тонкого органического синтеза, №109

Среди существующих классов анальгезирующих препаратов важную роль играют опиоидные анальгетики, которые являются незаменимыми при выраженной боли (послеоперационной и онкологической), а также возникающей в результате серьезных травм. Однако применению опиоидных анальгетиков сопутствует ряд нежелательных побочных эффектов, в связи с чем в настоящее время ведется поиск более безопасных препаратов. В нашем исследовании такой поиск ведется среди фторированных производных природного алкалоида тебаина - тевинолов (1) и их 3-*O*-деметилованных аналогов орвинолов (2).



В отчетный период был синтезирован ряд С(21)-монофторированных третичных спиртов (4) взаимодействием С(21)-монофтортевинона с алифатическими и ароматическими реактивами Гриньяра (Схема 1). Присоединение *n*-бутильного фрагмента к кетону осуществить не удалось, поэтому в поисках альтернативного пути синтеза была отработана методика с использованием реактива Имамото - BuCeCl_2 . Установлено, что применение алифатических реактивов Гриньяра в диэтиловом эфире обеспечивает наибольший выход целевого продукта, в то время как при использовании ароматических реактивов Гриньяра оптимальные выходы достигаются в ТГФ. Реакция С(21)-монофтортевинона с BuCeCl_2 протекает исключительно в ТГФ при температурах от -50 до -40°C при выдерживании кетона с безводным CeCl_3 с последующим добавлением BuMgBr . Реагент Имамото, полученный из BuLi при -78°C в ТГФ в этих условиях не реагирует с кетоном (3), однако применение чистого BuLi приводит к образованию целевого продукта с низким выходом.

Автор:

Биль И.В.

Руководитель:

д.х.н., г.н.с. Моисеев С.К. 28.02.2025

ОБОХ

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕВИНОЛОВ И ОРВИНОЛОВ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ БЕЗОПАСНЫХ ОПИОИДНЫХ АНАЛЬГЕТИКОВ

ХРОМОВ Георгий Алексеевич

аспирант 2-го года обучения

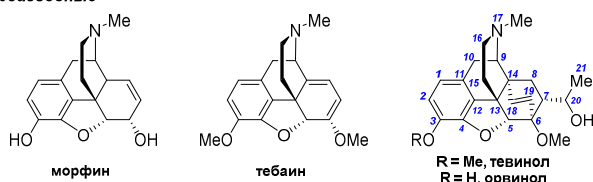
1.4.3. «Органическая химия»

1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

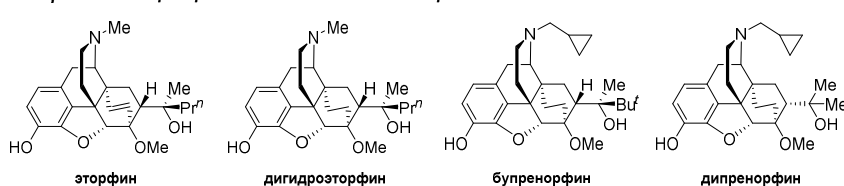
Содоклад к работе Биля Игоря Витальевича

Опиоидные рецепторы (ОР) играют важную роль в передаче болевых сигналов и регуляции физиологических функций. Широко используемые морфин и его производные, воздействуя на ОР, обладают анальгетическим эффектом, однако их применение ограничено серьезными побочными эффектами, такими как зависимость, запоры и угнетение дыхания, что может привести к летальному исходу. Тевинолы и орвинолы, синтетические производные тебаина, также воздействуют на ОР, но в отличие от морфина, как предполагается, обладают более благоприятным профилем безопасности. Например, на их основе разработаны такие лекарственные препараты, как эторфин, дигидроэторфин, бупренорфин и дипренорфин, успешно применяемые в медицине и ветеринарии [а]. Тем не менее, поиск более селективных и безопасных лигандов ОР на основе тевинолов и орвинолов остается актуальной задачей.

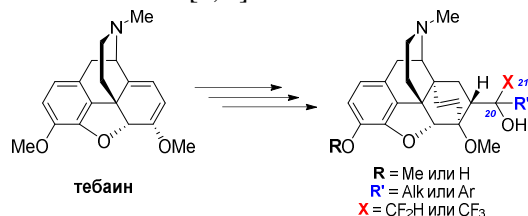
Морфин и его производные



Лекарственные препараты на основе тевинола и орвинола



Одним из распространенных подходов к модификации структур лекарственных соединений, в том числе тевинолов и орвинолов, является введение атомов фтора. Благодаря своим уникальным свойствам атом фтора оказывает существенное влияние на конформацию, липофильность и способность к образованию водородных связей молекулы, что активно используется в фармацевтической химии для улучшения биодоступности, метаболической стабильности и сродства к целевым белкам [б]. В сочетании со структурными особенностями тевинолов и орвинолов, допускающими различные модификации их жесткого каркаса, этот подход позволяет тонко настраивать фармакологические свойства получаемых соединений. Особое внимание при этом уделяется модификации атома С(20) и его окружения, поскольку именно этот фармакофор в значительной степени определяет связывание с ОР. В данном докладе будут представлены разработанные подходы к синтезу структур, содержащих два или три атома фтора в этом ключевом положении [в, г].



Список литературы:

- J. W. Lewis, S. M. Husbands, *Curr. Pharm. Design*, 2004, 10, 717–732.
- S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow and V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 320-330.
- I. Sandulenko, E. Kovaleva, A. Peregodov, V. Kalinin, S. Moiseev, *ChemistrySelect*, 2016, 1(5), 1004-1005.
- V. Zelentsova, I. Sandulenko, A. Ambartsumyan, A. Danshina, S. Moiseev, *Org. Biomol. Chem.*, 2023, 21, 9091-9100.

Автор:

Хромов Г.А. 14.03.2025

Основной докладчик:

Биль И.В. 14.03.2025

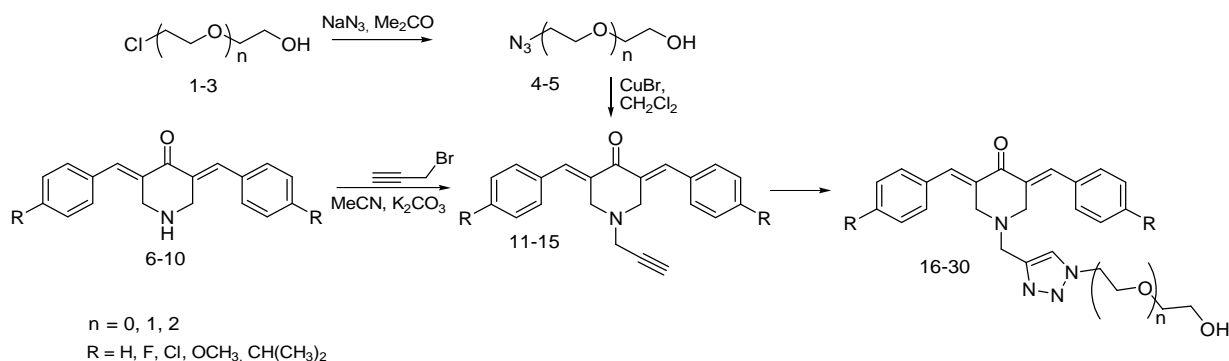
3,5-БИС(АРИЛИДЕН)-4-ПИПЕРИДОНЫ В СКАФФОЛД ОРИЕНТИРОВАННОМ СИНТЕЗЕ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ С ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ

КОЛЕСНИКОВ Алексей Сергеевич

аспирант 1-го года обучения

лаборатория **Фосфорорганических соединений**, №112

Органические субстраты, выделенные из растительного сырья, остаются неисчерпаемым источником соединений с широким фармакологическим профилем, активно используются в клинической практике. К соединениям данного типа относится куркумин, выделенный из корней растения *Curcuma longa* и заслуживший высокую репутацию благодаря широкому спектру биологической активности. Однако клинический потенциал куркумина существенно ограничен из-за его низких фармакодинамических и фармакокинетических свойств (таких, как низкая растворимость, плохая абсорбция в кровотоке и быстрое выведение из организма). Скаффолды на основе 3,5-бис(арилиден)-4-пиперидона считаются структурными монокарбонильными аналогами куркумина, которые обладают широким спектром разнообразных биологических свойств, включая высокую цитотоксичность по отношению к различным линиям раковых клеток. Целью данной работы является разработка новых производных 3,5-бис(арилиден)-4-пиперидонов с цитотоксичными свойствами и повышенной растворимостью. Для реализации поставленной задачи была применена методология «клик»-химии. В качестве азидных блоков были синтезированы азиды 4-5 с различной длиной полиэфирной цепи. Ацетиленовые блоки 11-15 синтезированы путём N-пропаргилирования 3,5-бис(арилиден)-4-пиперидонов бромистым пропаргиллом. Аддукты медь катализируемой реакции [2+3]-циклоприсоединения 16-30 выделены с удовлетворительными выходами методом колоночной хроматографии.



Биологическое тестирование на различных линиях раковых клеток показало, что с увеличением длины полиэфирной цепи цитотоксичность возрастает. Наибольшую активность показал циклоаддукт с $R = F$.

Автор:

Колесников А. С.

Руководитель:

проф., д.х.н. Брель В.К.

28.02.2025

МОНОКАРБОНИЛЬНЫЕ АНАЛОГИ КУРКУМИНА

БАРАННИКОВА Лада Владимировна
аспирант 1-ого года

1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»
Содоклад к работе Колесникова Алексея Сергеевича

Рак остается одной из ведущих причин смертности во всем мире. Разработка противоопухолевых препаратов имеет решающее значение для повышения выживаемости, уменьшения побочных эффектов и преодоления резистентности к существующим методам лечения. Куркумин (рисунок 1 а) — это природное полифенольное соединение, содержащееся в корневищах *Curcuma longa*. Он хорошо известен своей разнообразной биологической активностью, включая противоопухолевое действие, и был изучен на предмет его потенциального терапевтического применения к злокачественным опухолям. Однако куркумин плохо растворяется в воде, быстро метаболизируется в организме и имеет низкую биодоступность [а]. Для решения этих задач куркумин химически модифицировали, например, переводили в форму пролекарства, сшивали с полимерами и наночастицами, связывали в комплексы с металлами (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}), гликозилировали и дериватизировали. Большой интерес представляют монокарбонильные аналоги куркумина (МАК) (рисунок 1 б, в) – синтетические производные, в которых β-дикетонная часть куркумина заменена на монокарбонильную структуру [б].

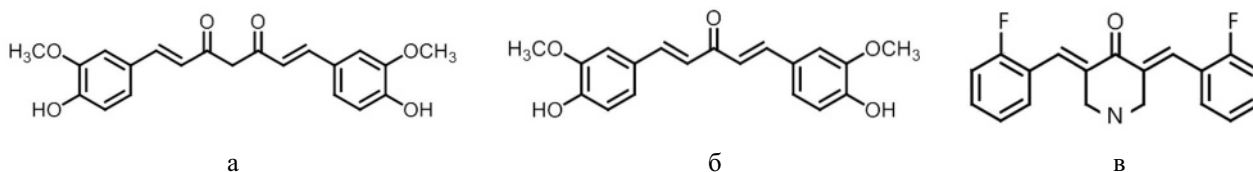


Рисунок 1. Куркумин (а), его монокарбонильный аналог (б) и 3,5-бис(2-фторбензилидин)-4-пиперидон (в).

МАК медленнее метаболизируются, обладают большей химической стабильностью, биодоступностью и противоопухолевой биологической активностью, чем исходный куркумин. Но недостатками таких модификаций являются усложнение синтеза лекарственного препарата и увеличение его стоимости, невозможность предсказать фармакокинетику и фармакодинамику МАК, а также изменение биологических свойств [б].

Одни из наиболее перспективных МАК – 3,5-бис(арилиден)-4-пиперидоны (рисунок 1 в). Они обладают высокой противоопухолевой активностью и обладают металло-хелатирующей способностью для лечения заболеваний, связанных с окислительным стрессом и ростом опухолей. Однако, некоторые соединения этого класса обладают повышенной токсичностью и ограниченной растворимостью [в].

3,5-бис(арилиден)-4-пиперидоны представляют собой перспективный класс биологически активных соединений, но требуют дальнейших исследований для оптимизации их свойств и минимизации побочных эффектов.

Список литературы

- A.S. Girgis et al. RSC Adv., 2012. Vol. 12. 31102–31123.
- A.A. Nagargoje et al. Arch. Pharm., 2024. Vol. 357, № 9. 1–28.
- I. Sazdova et al. Cancers. 2023, Vol. 15. 5478–5509.

Автор:

_____ Баранникова Л.В.

Основной докладчик:

_____ Колесников А.С.

11.03.2025

ПЕРЕХОД ОТ НЕКЛАССИЧЕСКИХ ДОНОРОВ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ К АСИММЕТРИЧЕСКИМ КИСЛОТАМ ЛЬЮИСА

КУАНДЫКОВ Дмитрий Максимович

аспирант 1-го года обучения

лаборатория **Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений, №136**

Эффективные методы создания хиральных соединений являются одной из активно развивающихся направлений в современной органической химии. Катализаторы на основе Со(III) активно используются для проведения энантиоселективных реакций. Одним из перспективных семейств катализаторов являются октаэдрические комплексы Со(III) с основаниями Шиффа в координационной сфере металла. Ранее такие комплексы показали свою эффективность в качестве хиральных доноров водородных связей в различных асимметрических реакциях.

Целью работы является разработка нового подхода к эффективным мультифункциональным катализаторам на основе хиральных комплексов Со(III), сочетающим в себе как функции доноров водородных связей, так и кислот Льюиса в одной системе.

В качестве новых потенциальных катализаторов были выбраны комплексы, представленные на Рис. 1. Отличительной особенностью данных комплексов является наличие монодентатного лиганда X, который может быть лабильным и тем самым металлокомплекс будет дополнительно проявлять свойства кислоты Льюиса.

Для получения комплексов Со(III) была разработана и оптимизирована методика темплатного синтеза (Рис. 1). В результате была получена серия комплексов Со(III), содержащая различные диаминовые фрагменты, а также анион хлора или нитро-группу, связанную непосредственно с атомом металла. Полученные соединения были охарактеризованы физико-химическими методами, в том числе методом РСА.

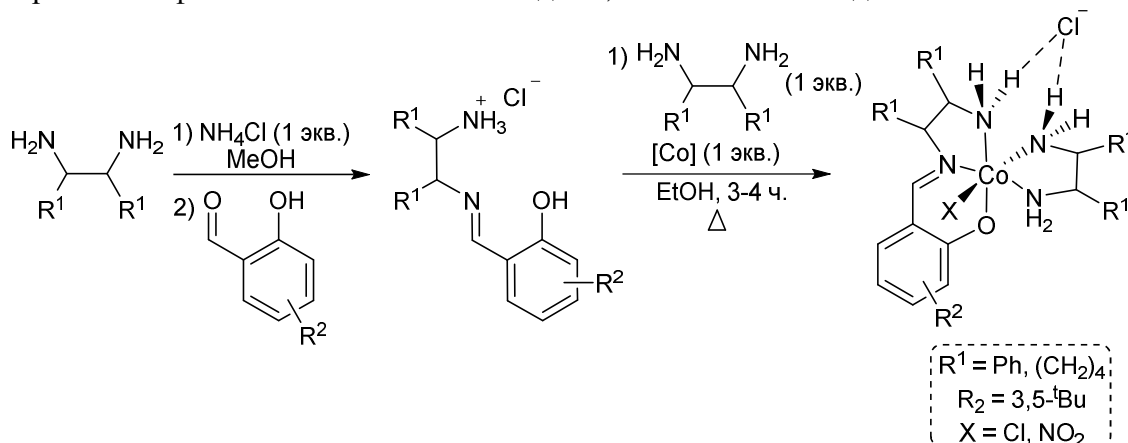


Рис. 1. Синтез октаэдрических комплексов Со(III) на основе несимметричных лигандов.

Для оценки каталитической активности полученных катализаторов были изучены модельные реакции, включающие реакции восстановления карбонильной группы и реакции раскрытия эпоксидов и азиридинов.

Автор:

асп. 1 г.о. Куандыков Д.М.

Руководитель:

д.х.н., зав. лаб. Ларионов В.А.

28.02.2025

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ХИРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co(III) И ИХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

КОНОВАЛОВ Александр Васильевич

Аспирант 2 года обучения

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Куандыкова Дмитрия Максимовича

Октаэдрические хиральные комплексы кобальта(III), впервые полученные Альфредом Вернером в 1911 году [а], в последние годы нашли применение в качестве доступных катализаторов асимметрических реакций. В таких системах активация субстрата осуществляется за счет лигандной сферы металлокомплекса посредством нековалентных взаимодействий, тогда как сам металл играет роль структурного центра или служит источником хиральности. За последние годы было продемонстрировано, что эти металлокомплексы проявляют каталитическую активность и обеспечивают высокий уровень стереоселективного контроля в широком спектре асимметрических реакций [б].

Благодаря способности к образованию устойчивых нековалентных связей октаэдрические комплексы кобальта(III) находят новые приложения. Так, в работе [в] продемонстрирована возможность использования хиральных октаэдрических комплексов кобальта в качестве хиральных дериватизирующих агентов в ¹H ЯМР-спектроскопии с карбонильными соединениями. В работе [г] показано, что хиральные металлокомплексы кобальта могут действовать как стереорегуляторы в реакции полимеризации ДНК посредством координации к заряженным хелатным фрагментам. Также в работе [д] были созданы модифицированные электродные сенсоры, в которых хиральные комплексы кобальта(III), иммобилизованные на электродах, выступали в качестве модификаторов. Полученный сенсор эффективно распознает энантиомеры триптофана, что делает его перспективным кандидатом для разработки энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (EVS).

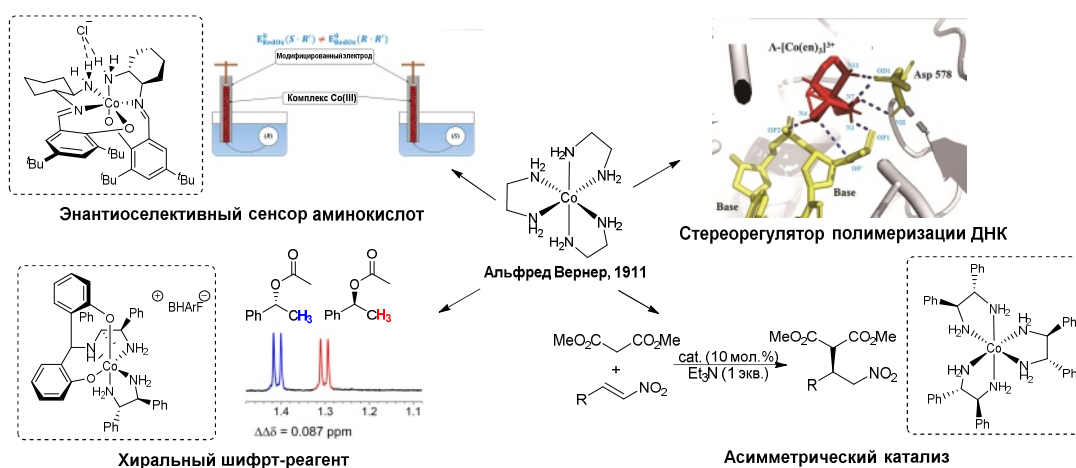


Рис 1. Потенциальные возможности октаэдрических комплексов Co(III)

Список литературы

- Larionov V. A., Feringa B. L., Belokon Y. N., Chem. Soc. Rev. 2021, 50, 9715-9740
- Jang S., Kim H., Org. Let., 2020, 22, 4185-4189.
- Wu Y. et al., Adv. Synth. & Cat. 2022, 364, 2760-2771.
- Zilberg R. A. et al. Electrochim. Acta, 2024. 492, 144334.

Автор:

Основной докладчик:

Коновалов А.В. 13.03.2025

Куандыков Д.М. 13.03.2025

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ МЕТАЛЛ-ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ТРУДНОДОСТУПНЫХ АМИНОКИСЛОТ С ИЗОКУМАРИНОВЫМ ЯДРОМ

ЗАВАЛЮЕВ Владислав Юрьевич

Аспирант 1-го года

лаборатория **Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений, №136**

Производные изокумаринов являются ключевыми структурными элементами множества биологических и фармацевтических продуктов. Это делает перспективным направление поиска новых лекарственных препаратов на основе производных α -аминокислот (АК), содержащих в своей структуре изокумариновое ядро.

Известные своей стабильностью и простотой получения хиральные комплексы никеля(II) (S)-BPB-Ni-АК, получаемые металл-темплатным синтезом (Схема 1) уже долгое время используются как надёжные субстраты для получения новых неперидных α -АК.

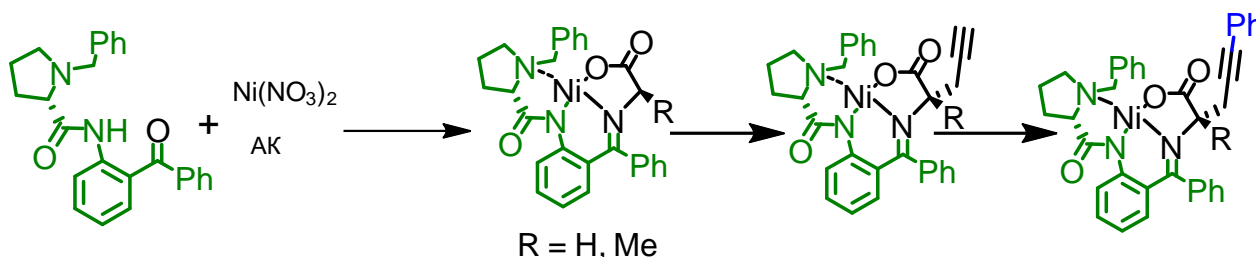


Схема 1. Синтез хиральных комплексов (S)-BPB-Ni-АК.

Широко используемым методом синтеза изокумаринов является C-H активируемая реакция окислительного сочетания ацетиленов с ароматическими карбоновыми кислотами, катализируемая комплексами родия. Целью данной работы является совершенствование металл-катализируемого подхода для синтеза энантиомерно обогащённых АК с изокумариновым ядром, используя металл-темплатный подход (Схема 2).

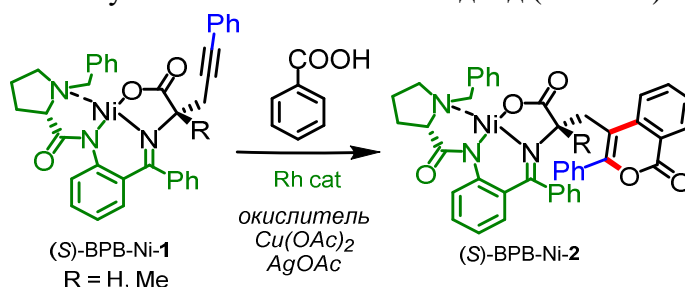


Схема 2. Реакция присоединения бензойной кислоты к хиральному комплексу никеля(II).

В работе проведена оптимизация условий синтеза комплексов (2) с изокумариновым фрагментом. При использовании в качестве окислителя $Cu(OAc)_2$ и метанола в качестве растворителя продукт 2 образовался с выходом 93% и диастереомерное соотношение (dr) составило 5:1. Полученные комплексы охарактеризованы с помощью методов ЯМР и РСА.

Автор: _____

асп. 1 г.о. В.Ю. Завалюев

Руководитель: _____

д.х.н., зав. лаб. В.А. Ларионов

28.02.2025

ОБОХ

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ С ИЗОКУМАРИНОВЫМ ЯДРОМ

КОВАЛЕВА Мария Алексеевна

аспирант первого года обучения

1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Завалюева Владислава Юрьевича

Аминокислоты играют важную роль в живых организмах, что вылилось в широкомасштабное их изучение. Среди аминокислот особый интерес вызывают α -аминокислоты, которые содержат флуоресцентные кумариновый (А) и изокумариновый (В) фрагменты. Изокумарины представляют собой важный класс природных лактонов, которые широко распространены в природных источниках и извлекаются из различных штаммов бактерий, плесени, лишайников и растений. [1]

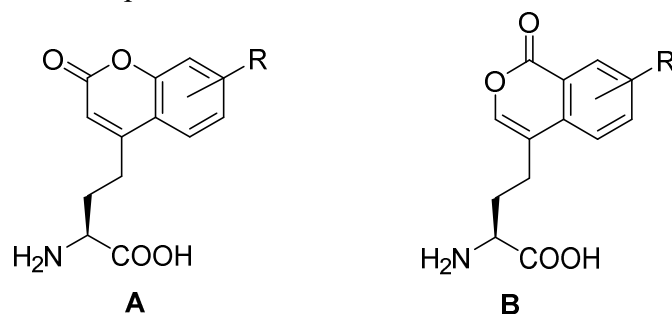


Рисунок 1. Структуры α -аминокислоты, содержащие кумариновый фрагмент А, α -аминокислоты, содержащие изокумариновый фрагмент В.

Введение таких аминокислот в структуру белков превратилось в мощный инструмент для исследования белков с точки зрения их структуры, функций и применения. [1]. Так же данные аминокислоты используются в роли флуоресцентных меток. Эти метки прикрепляются к реактивным боковым цепям или к N- или C-концу, что может существенно повлиять на характеристики пептида или белка. Фрагмент А является хромофором, широко используется в оптических изображениях из-за того, что эта кольцевая система имеет высокие квантовые выходы, расширенный спектроскопический диапазон, фотостабильность и высокую растворимость в широком диапазоне растворителей. Кроме того, производные кумарина и изокумарина проявляют широкий спектр биологической активности и обладают ценными фармакологическими свойствами.[2]

Изокумарины могут быть синтезированы как из дешевых хиральных реагентов - защищенных аспарагиновой и глутаминовой кислотами, так и с помощью модификации природного соединения [3,4]. Последний путь обладает широким спектром возможностей получения новых не природных аминокислот вводя в их структуру изокумариновое ядро.

Список литературы.

1. A. R. Katritzky and T. Narindoshvili, Org. Biomol. Chem., 2009, 7, 627.
2. M. Noden and Sc. D. Taylor, Org.Lett., 2017, 19, 2797
3. M. Breuer, K. Dittrich, T. Habicher, and et. al., Angew.Chem. Int. Ed., 2004, 43, 3432
4. M. Braun and T. Dittrich, Beilstein J. Org. Chem.,2010, 6, 69.

Автор:

Основной докладчик:

Ковалева М. А., 14.03.2025

Завалюев В. Ю., 14.03.2025

НОВЫЕ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРЫ С КОМБИНИРОВАННЫМИ ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ГРУППАМИ: СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

ПАШАНОВА Анна Вячеславовна

аспирант 3-го года обучения

Лаборатория по разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов №135

Комплексообразующие свойства азкараун-соединений вызывают большой интерес у современных исследователей. Известно, что для создания комплексонов, способных эффективно связывать катионы металлов, необходимо введение дополнительных хелатирующих групп [1]. Наиболее широко используются карбоксильные, пиколиновые и пиридинные группы. Комбинируя разные типы координирующих групп в одной структуре, можно настраивать свойства лиганда под конкретный катион металла. В связи с этим, целью данной работы является разработка подхода к получению нового типа бензоазакраун-соединений, содержащих комбинацию двух различных типов хелатирующих групп в макроцикле и изучение влияния этих групп на комплексообразование полученных лигандов с медицинскими катионами Pb^{2+} и Lu^{3+} (Схема 1).

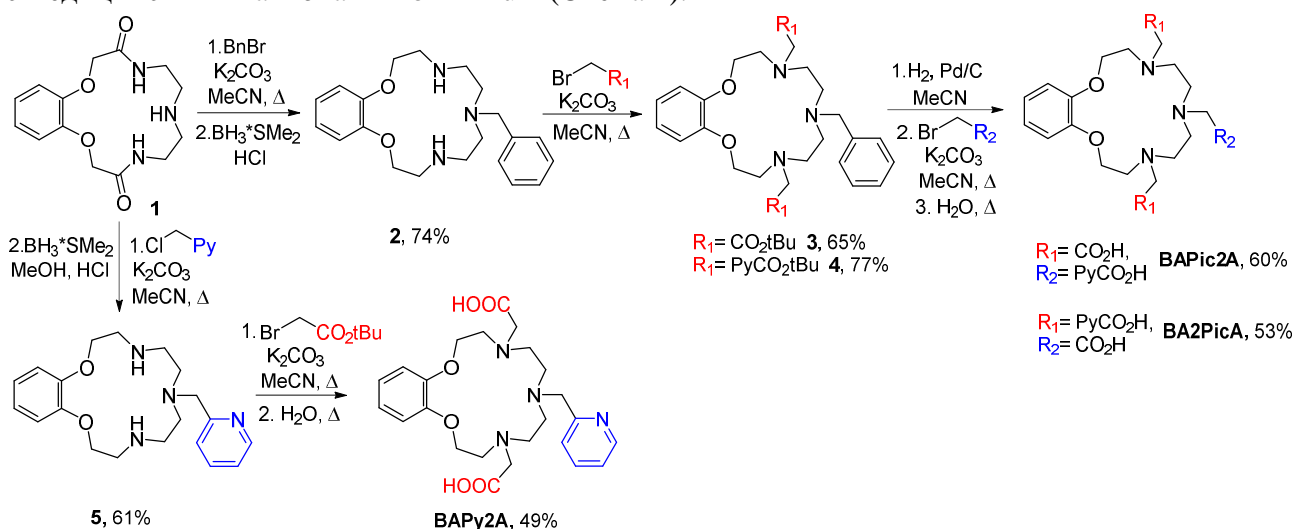


Схема 1. Синтез бензоазакраун-эфиров.

Установлено, что все полученные соединения эффективно связывают изученные катионы металлов в водном растворе. Для комплекса ^{210}Pb -BAPy2A была проведена серия радиохимических исследований. Показано, что $>95\%$ катиона связывается менее чем за минуту при комнатной температуре. В исследованиях меченых соединений *in vitro* установлена устойчивость комплексов к перехелатированию и переметаллированию.

Список публикаций

1. Novel hybrid benzoazacrown ligand as a chelator for copper and lead cations: What difference does pyridine make / B. V. Egorova et al. // *Molecules*. — 2022. — Vol. 27. — P. 3115.

Автор:

Руководитель:

Пашанова А.В.

д.х.н., проф. Федорова О.А., 28.02.25

ОБОХ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЕЛАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВА РАЗНЫХ ТИПА ХЕЛАТИРУЮЩИХ ГРУПП В МАКРОЦИКЛЕ

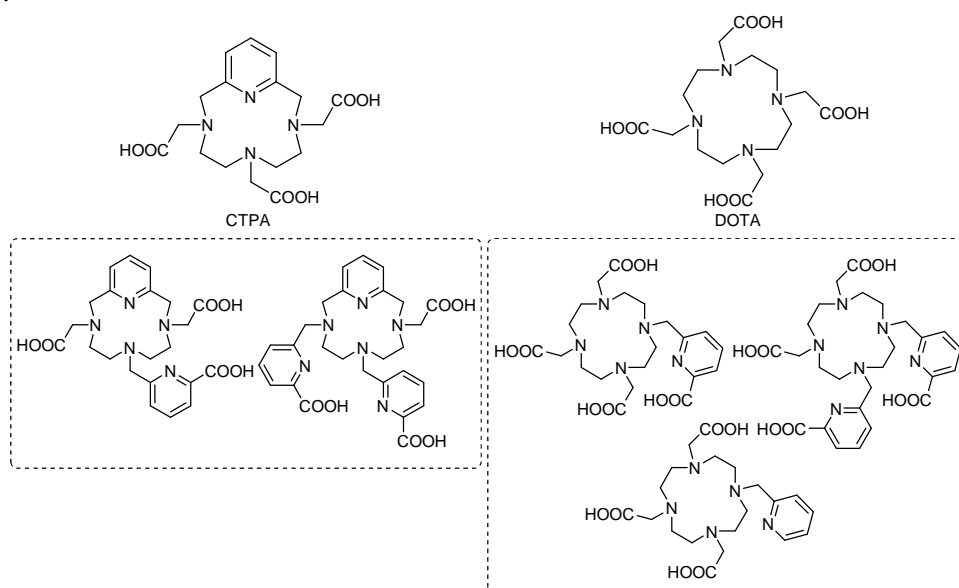
СПИРИДОНОВ Александр Анатольевич

Аспирант 2-го года обучения

1.4.8. «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Пашановой Анны Вячеславовны

В последние десятилетия особое внимание в координационной химии привлекают комплексы на основе хелатных производных азакраун-соединений. В недавнее время многими исследовательскими группами было показано, что введение двух разных хелатирующих групп в макроцикл позволяет добиться интересных свойств лигандов. Так, комплексы лантаноидов и тяжелых металлов с хелаторами на основе аналогов DOTA с одной и более бидентантной пиколинатной группой имеют высокий уровень стабильности [1]. Введение же пиридиновых групп в структуру позволило существенно повысить сродство к ионам меди [2]. Было показано, что производные аминокислоты пиклена с одной и двумя пиколинатной донорной группой в разных положениях также обладают отличными комплексообразующими свойствами по отношению к радиоизотопу $^{90}\text{Y}^{3+}$ [3,4].



Все упомянутые исследования позволяют предположить, что макроциклические лиганды с двумя разными типами хелатирующих групп являются перспективным классом соединений и нуждаются в дальнейшем изучении.

Список литературы:

- [1] M. Regueiro-Figueroa, E. Ruscsák, L. Fra et al. Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 6165–6173
- [2] H. Yang, FB.L. Gao, McNeil et al. EJNMMI radiopharm. chem. 2021, 6, 3.
- [3] G. Nizou, E. Molnár, N. Hamon, F.K. Kálmán et al. Inorg. Chem. 2021, 60, 4, 2390–2405
- [4] M. Le Fur, M. Beyler, E. Molnár et al. Inorg. Chem. 2018, 57, 4, 2051–2063.

Автор:
Основной докладчик:

А. А. Спиридонов
А. В. Пашанова
13.03.2025

КОБАЛЬТ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНАМИ

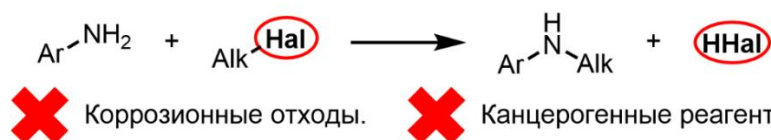
БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна

аспирант 3-го года обучения

лаборатория **Эффективного катализа**, №103

Поиск эффективных методов, позволяющих применять реагенты из возобновляемых источников, является важной синтетической задачей современной органической химии. Тетрагидрофуран (ТГФ) и 2-метил-тетрагидрофуран (2-Ме-ТГФ) известны, прежде всего, как растворители, однако, в то же время, потенциально, они могут выступать доступными источниками C-4 и C-5 фрагментов. Производные N-бутил- и N-пентиланилинов используются в качестве лекарственных препаратов, флуоресцирующих красителей, биологически активных субстанций. Для получения таких соединений часто используют алкилгалогениды, которые канцерогенны, приводят к образованию коррозионных побочных продуктов (Схема 1, а). Поэтому поиск новых алкилирующих агентов и эффективных методов их применения для «зеленого» синтеза аминов остается актуальным.

а) Классический подход: использование алкилгалогенидов



б) Новый подход: "зеленые" растворители в качестве алкилирующих агентов

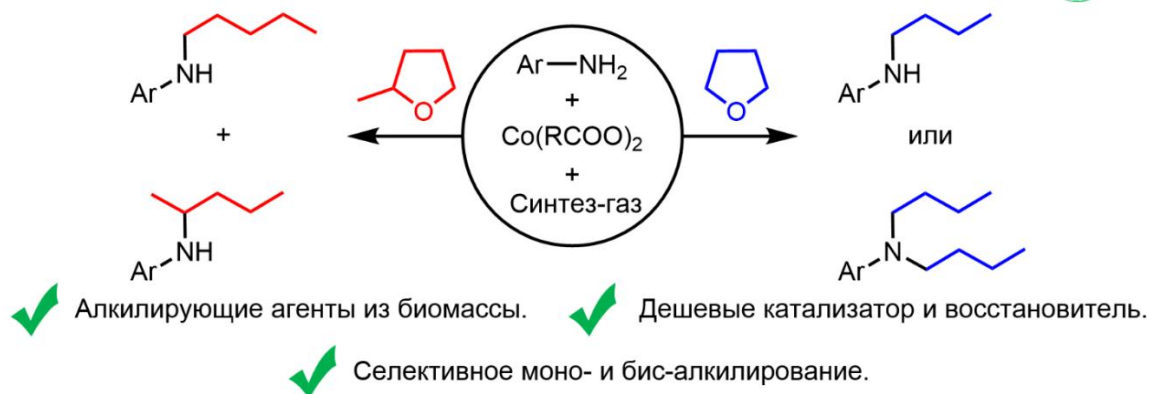


Схема 1. Новый метод алкилирования анилинов.

В данной работе показано, что различные производные анилинов могут быть алкилированы с помощью ТГФ и 2-Ме-ТГФ с применением в качестве катализатора доступных и простых солей кобальта (Схема 1, б). В качестве восстановителя используется доступная промышленная газовая смесь – синтез-газ (соотношение CO:H₂ 1:1 и 1:3). Оптимизированные условия позволяют селективно получать моно- и бис-N-бутильные производные анилинов при использовании ТГФ, а также моно-N-пентиланилины при использовании 2-Ме-ТГФ.

Автор:

/Балалаева А.И.

Руководитель:

/г.н.с., д.х.н. Чусов Д.А.

28.02.2025

ПЕТРУШИНА Татьяна Новрузовна

аспирант 1-ого года обучения

1.4.8. «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Балалаевой Александры Игоревны

Соединения, содержащие в своей структуре, моно- или дибутиламиногруппу имеют широкое применение в качестве лекарственных препаратов (например, местный анестетик тетракаин), флуоресцентных красителей (соединения типа 1, рис. 1)^[1] и фотосенсибилизаторов (соединение типа 2, рис. 1)^[2].

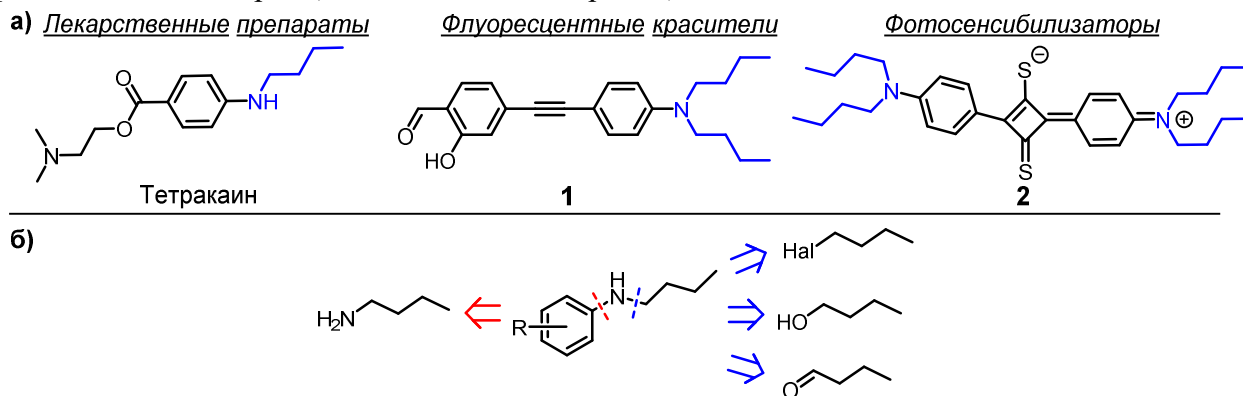


Рисунок 1. а) Применение моно- и дибутиланилинов.

б) Классические подходы к их получению.

Основными исходными веществами для введения н-бутильной группы в структуру анилинов являются бутилгалогениды, бутанол, бутаналь и бутиламин. Каждый метод синтеза имеет значимые недостатки. Так, во избежание переалкилирования, реакцию с бутилгалогенидами проводят с использованием избытка амина и больших количеств неорганических оснований, увеличивая объемы остающихся побочных продуктов^[3]. Применение бутанола подразумевает *in situ* превращение -ОН-группы в более реакционноспособную группу с использованием дополнительных реагентов^[4], что противоречит принципу атом-экономичности. В случае получения бутиламинов из бутанала используется реакция восстановительного аминирования, что часто требует применения сильных восстановителей и негативно сказывается на толерантности к функциональным группам^[5]. Бутиланилины также можно получать непосредственно из бутиламина по реакции Чана-Лама^[6]. Для успешного протекания реакции требуется тонкая настройка каталитической системы, также выход продукта сильно зависит от субстрата.

Приведённые выше факты говорят о необходимости разработки удобного и селективного метода получения моно- и диалкилбутиланилинов из доступного сырья и в соответствии с принципами зелёной химии.

Список литературы

- [1] T. Stoerkler, D. Frath, D. Jacquemin, J. Massue, G. Ulrich, *Eur. J. Org. Chem.* 2021, 3726–3736.
- [2] S. R. Pristash, K. L. Corp, E. J. Rabe, C. W. Schlenker, *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 19–28.
- [3] Z. Hang, X. Tong, Z. Li, Z. Wang, W. Xue, *Tetrahedron Lett.* 2022, 88, 153564.
- [4] T. Cui, C. Ye, J. Thelemann, D. Jenisch, E. Meggers, *Chin. J. Chem.* 2023, 41, 2065–2070.
- [5] D. Zhao, Z. Zhang, Z. Wei, J. Zhao, T. Li, X. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 136, e202402394.
- [6] T. D. Quach, R. A. Batey, *Org. Lett.* 2003, 5, 4397–4400.

Автор:

(Петрушина Т.Н.), 14.03.2025

Основной докладчик:

(Балалаева А.И.), 14.03.2025

НОВЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II)

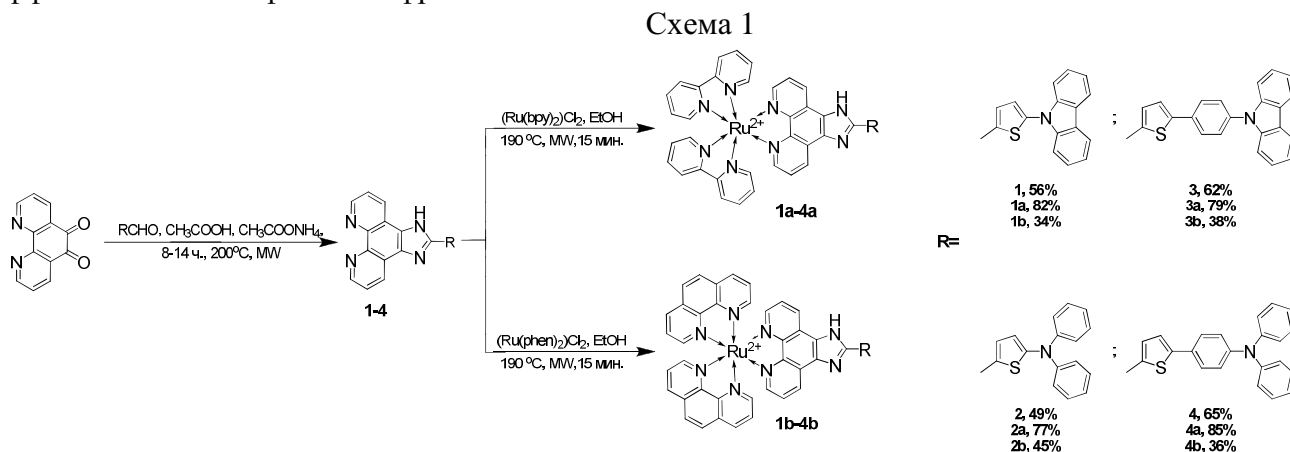
БОТЕЗАТУ Анатолий

аспирант 3-го года обучения

лаборатория По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов, №135

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является клинически одобренным методом лечения различных злокачественных новообразований, однако возможности применения данного метода ограничены. Фотосенсибилизаторы, используемые в клинической практике, имеют ряд недостатков: вызывают побочные эффекты, характеризуются плохой фотостабильностью, плохо растворяются в воде и обладают недостаточной способностью к генерации активных форм кислорода. Таким образом, существует необходимость разработки новых фотосенсибилизаторов с улучшенными химическими, физическими и биологическими свойствами.

В текущей работе была получена новая серия гетеролиптических полипиридиновых комплексов рутения(II), в которой варьировалась донорная природа заместителей в имидазо[4,5f][1,10]фенантролиновом фрагменте, а также жесткость ароматического скелета хелатных колигандов (Схема 1). Методами УФ-видимой спектроскопии, время-разрешённой фотолуминесцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии были исследованы физико-химические свойства полученных соединений. Установлено, что фотосенсибилизирующие свойства комплекса в значительной степени определяются его ближайшим лигандным окружением. Влияние заместителя в 2-положении имидазола проявляется только для 1a,b-2a,b, вероятно, вследствие более выраженных электронных эффектов аминотиофенового фрагмента.



Список публикаций:

1. S. D. Tokarev, A. Botezatu, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova // Russian Chemical Bulletin, 2025, 73, 11, 3291–3303.
2. Botezatu, A., Tokarev, S. D., Fedorov, Y. V., & Fedorova, O. A. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2024, 1-8.
3. Khoroshutin, A., Martynov, L., Yaltseva, P., Kostenko, E., Cheshkov, D., Botezatu, A., Fedorova, O. // New Journal of Chemistry, 2024, 48(31), 13927-13936.

Автор:

Руководители:

Ботезату А.
к.х.н. Токарев С.Д.
д.х.н. Федорова О.А.
28.02.2025

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

ВТЮРИНА *Елизавета Сергеевна*

аспирант 3-го года обучения

лаборатория Синтеза гетероциклических полимеров, №308

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Ботезату Анатолия

Фотодинамическая терапия (ФДТ) основана на локальной активации видимым светом накопившегося в опухолевой ткани фотосенсибилизатора (ФС), приводящей к развитию фотохимической реакции и разрушению опухолевых клеток (Рис.1). Идеальный ФС должен отвечать следующим ключевым требованиям: иметь высокий квантовый выход $^1\text{O}_2$; быть химически чистым и стабильным при хранении; иметь максимум поглощения в красной или ближней инфракрасной области спектра; иметь минимальную цитотоксичность в отсутствие света. При этом технология получения ФС должна быть доступной и простой [а].

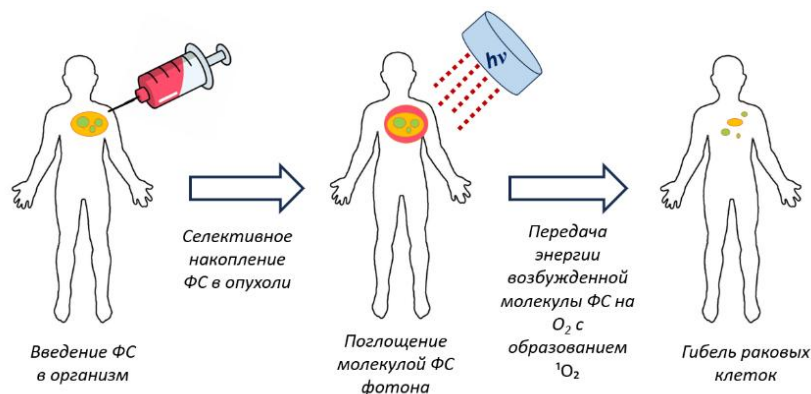


Рис.1. Принцип работы ФС в ФДТ

Различают три поколения ФС. Первое поколение представлено производным гематопорфирина (HrD, Фотофрин®) – первым клинически одобренным ФС [б]. Несмотря на эффективность при лечении ряда онкологических заболеваний (рак пищевода, желудка, мочевого пузыря и бронхов), Фотофрин® имеет ряд недостатков: низкая селективность, неопределенный состав (смесь димеров и тримеров), длительное выведение из организма, ограниченная глубина проникновения света и низкий квантовый выход $^1\text{O}_2$. ФС второго поколения включают оптимизированные структуры порфирина и его аналогов (хлорины, бактериохлорины, фталоцианины). Они характеризуются поглощением в более длинноволновой области. Однако многие из них плохо растворимы в воде, что затрудняет внутривенное введение и способствует агрегации ФС [в]. Среди ФС третьего поколения выделяются полипиридиновые комплексы рутения(II). Благодаря высокой фотохимической стабильности и повышенной растворимости рутениевые комплексы превосходят ФС на основе порфирина и его производных. К тому же за счёт подбора соответствующих лигандов в координационной сфере металла можно тонко регулировать физико-химические свойства комплекса. Несмотря на высокий квантовый выход $^1\text{O}_2$, длительное время жизни в возбужденном состоянии и низкую цитотоксичность в отсутствие света, большинство комплексов рутения (II) имеют максимум поглощения в области 400 - 500 нм, что ограничивает область их применения [г].

Список литературы: а) M. Lan, S. Zhao, W. Liu, C. Lee, W. Zhang and P. Wang, *Adv. Healthcare Mater.*, 2019, 8, 1900132. б) Q. Zhang, J. He, W. Yu, Y. Li, Z. Liu, B. Zhou and Y. Liu, *RSC Med. Chem.*, 2020, 11, 427–437. в) S. Kwiatkowski, B. Knap, D. Przystupski, J. Saczko, E. Kędzierska, K. Knap-Czop, J. Kotlińska, O. Michel, K. Kotowski and J. Kulbacka, *Biomed. Pharmacother.*, 2018, 106, 1098–1107. г) Z.-Y. Liu, J. Zhang, Y.-M. Sun, C.-F. Zhu, Y.-N. Lu, J.-Z. Wu, J. Li, H.-Y. Liu and Y. Ye, *J. Mater. Chem. B*, 2020, 8, 438–446.

Автор:

Основной докладчик:

(Втюрина Е.С.), 14.03.2025

(Ботезату А.), 14.03.2025

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ХЕЛАТОРОВ

МЕНЬШИКОВ-ТОНЯН Михаил Андреевич

аспирант 2-го года обучения

лаборатория по Разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов для ядерной медицины, №135

Разработка новых хелаторов для радиофармацевтики играет важную роль в развитии методов диагностики и терапии онкологических заболеваний. Преимущество хелаторов ациклического строения заключается в быстрой кинетике комплексообразования, что критически важно при использовании короткоживущих радионуклидов и термочувствительных векторных биомолекул в составе радиофармпрепаратов. Один из ключевых недостатков ациклических комплексонов – невысокая устойчивость образуемых комплексов в биологических средах, приводящая к высвобождению и накоплению радионуклида в органах и тканях. В связи с чем актуальной задачей является создание более эффективных и безопасных хелатирующих агентов для диагностических и терапевтических радионуклидов.

Нами были синтезированы два типа ациклических комплексонов, содержащие в своем составе комбинацию пиридинных и карбоксильных групп: decaPyAc, dodecaPyAc и aPyha (Рисунок 1). Для хелатора aPyha был разработан метод синтеза бифункционального производного aPyha-OBn для последующего конъюгирования с векторной биомолекулой. С помощью масс-спектрометрии было показано, что полученные хелаторы образуют моно- и биядерные комплексы с катионами Cu^{2+} и Pb^{2+} . При помощи потенциометрического и спектрофотометрического титрования были определены константы устойчивости комплексов. Для изучения строения комплексов были использованы методы спектроскопии ядерно-магнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты позволяют охарактеризовать влияние особенностей строения ациклических хелаторов на термодинамическую устойчивость образующихся комплексов.

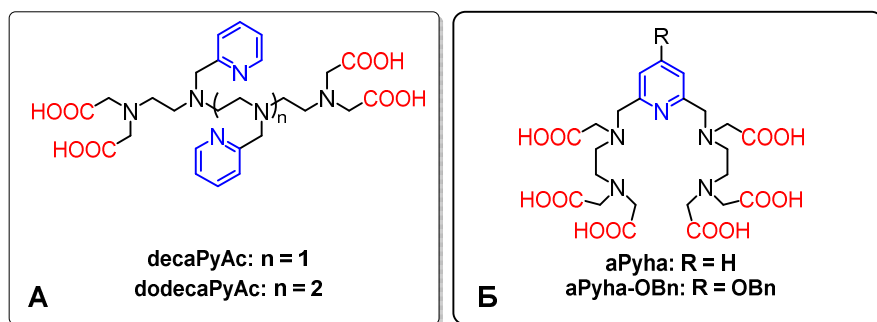


Рисунок 1. Структуры синтезированных ациклических хелаторов

Автор:
Руководители:

Меньшиков-Тонян М.А.
к.х.н., с.н.с. Зубенко А.Д.
д.х.н., в.н.с. Федоров Ю.В.
28.02.2025

ОБОХ

АЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСОНЫ ДЛЯ КАТИОНОВ Cu^{2+} , Ga^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+}

ХЛОПОВ Степан Алексеевич
аспирант 2-го года обучения

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Михаила Андреевича Меньшикова-Тоняна

Применение радиофармпрепаратов в таргетированной терапии онкологических заболеваний является перспективным направлением, поскольку они могут использоваться как для диагностики, так и для лечения, а также требуются в минимальных дозах. Хелаторы играют ключевую роль: они отвечают за прочное связывание радиоактивного элемента. Таким образом повышается эффективность терапии и минимизируется воздействие на здоровые ткани. Поэтому подбор подходящего хелатирующего агента является актуальной задачей в ядерной медицине [а].

Хелаторы бывают макроциклическими и ациклическими. Ациклические обладают хорошей кинетикой комплексообразования и возможностью связывания при комнатной температуре. Однако их главным недостатком является меньшая кинетическая стабильность. Для преодоления этой проблемы одним из подходов является увеличение жесткости структуры ациклического хелатора.

Сотрудниками 135 лаборатории предложена простая методика синтеза хелаторов H_4aPyta и H_6aPyha , содержащих пиридиновый фрагмент, который обеспечивает повышенную жесткость молекулярной структуры (схема 1) с высокими суммарными выходами (H_4aPyta – 97% и H_6aPyha – 64%) [б]. Методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа исследована структура комплексов с катионами Cu^{2+} , Ga^{3+} , Y^{3+} и Bi^{3+} . Для изучения термодинамической стабильности комплексов при помощи потенциометрического титрования были определены константы устойчивости. Кинетическая устойчивость была исследована в экспериментах *in vitro* в присутствии сыворотки крови.

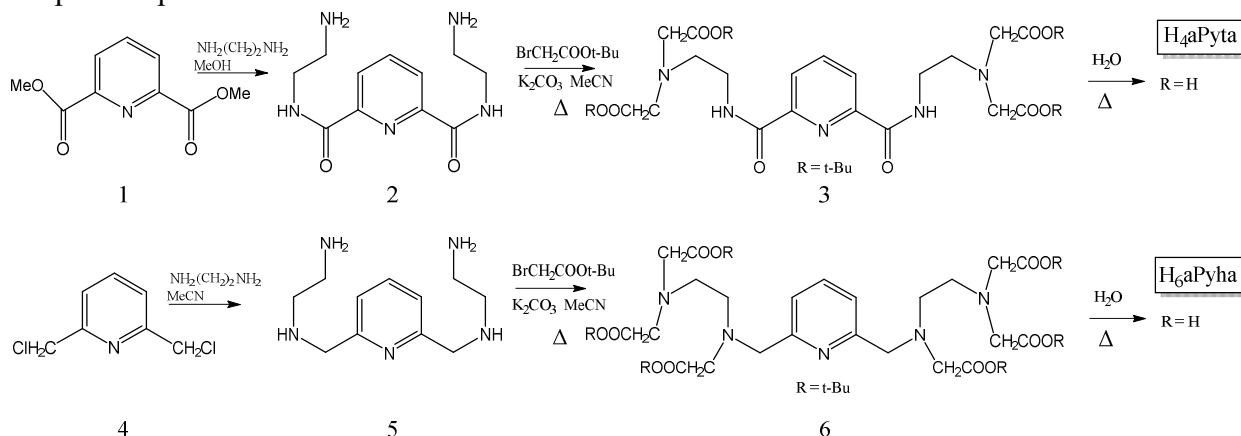


Схема 1. Синтез лигандов H_4aPyta и H_6aPyha

Полученные комплексы являются перспективными для применения в радиофармацевтике и демонстрируют высокую кинетическую стабильность в биологических средах. Так, наибольшую стабильность демонстрирует комплекс H_6aPyha с ^{207}Bi , степень связывания которого превышала 98% через 8 дней инкубации.

Список литературы: а) Price E.W., Orvig C. Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 260–290. б) Zubenko A.D. et al. *Dalt. Trans.* 2024, 53, 1141–1155.

Автор

Хлопов С.А. 14.03.2025

Основной докладчик

Меньшиков-Тоняна М.А. 14.03.2025

Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ ГИДРОАРИЛИРОВАНИЯ И ГИДРОАЛКИНИЛИРОВАНИЯ АЛЛЕНСОДЕРЖАЩИХ α -АМИНОКАРБОКСИЛАТОВ

БУБНОВА Александра Сергеевна

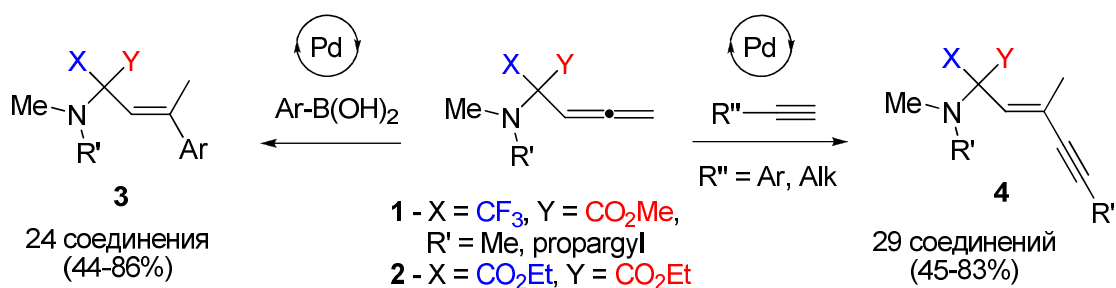
аспирант 2-го года обучения

лаборатория Экологической химии, № 126

Металлокатализируемые трансформации с участием алленов и ацетиленов позволяют с минимальными затратами получать структурно разнообразными молекулы. Ранее нами было показано, что использование пропаргил- и алленсодержащих α -аминокарбоксилатов в Rh-катализируемой C-H функционализации (гетеро)ароматических соединений представляет собой эффективный метод синтеза производных α -аминокислот с фармакофорными группами в боковой цепи [1-3].

В настоящее время одним из наиболее активно изучаемых превращений является катализируемая металлами переходной группы гидрофункционализация алленов, поскольку открывает прямой доступ к селективному получению функционально замещенных ненасыщенных структур, обладающих огромным синтетическим потенциалом.

Задачей данной работы было исследовать Pd-катализируемые реакции гидроарилирования и гидроалкинирования алленсодержащих α -аминокарбоксилатов. При взаимодействии алленовых субстратов 1 и 2 как с арилборными кислотами, так и с терминальными алкинами наблюдалось образование исключительно продуктов присоединения по правилу Марковникова 3 и 4 соответственно. Для обоих типов реакций были найдены оптимальные каталитические системы, обеспечивающие хорошие выходы соответствующих олефиновых и ениновых производных α -аминокислот с высокой регио- и стереоселективностью, а также определены границы методов.



Список публикаций:

- [1] Vorobyeva D.V., Bubnova A.S., Godovikov I.A., Danshina A.A., Osipov S.N. Asian Journal of Organic Chemistry, 2022, e202200485.
- [2] Bubnova A.S., Vorobyeva D.V., Godovikov I.A., Smol'yakov A.F., Osipov S.N. Molecules, 2023, 28(23), 7809.
- [3] Vorobyeva D.V., Bubnova A.S., Godovikov I.A., Smol'yakov A.F., Osipov S.N. Asian Journal of Organic Chemistry, 2024, e202400476.

Автор: _____ (Бубнова А.С.)

Руководитель: _____ (Осипов С.Н.), 28.02.2025

МЕТАЛЛОКАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛЛЕНОВ

***РАТНИКОВ** Андрей Кириллович*

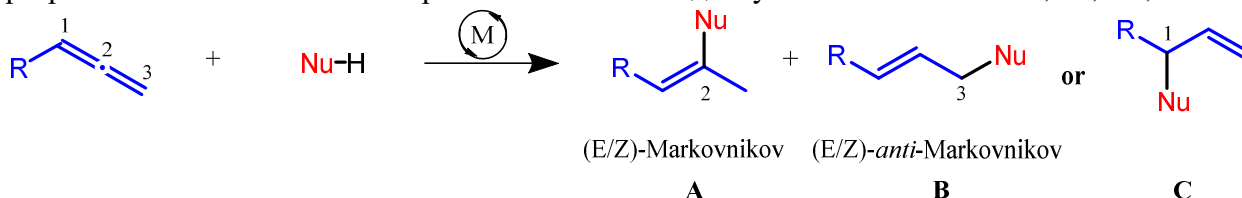
аспирант 1-го года обучения

1.4.7 «Химия высокомолекулярных соединений»

Содоклад к работе Бубновой Александры Сергеевны

Реакции с участием ненасыщенных соединений, катализируемые комплексами металлов переходной группы, зарекомендовали себя как надежный метод создания C-C-связи в современной органической химии. Аллены проявляют высокую реакционную способность, что делает этот класс ненасыщенных систем особенно привлекательным для использования в качестве универсальных строительных блоков. Учитывая особенности алленовой системы, состоящей из двух ортогональных π-связей, контроль селективности межмолекулярных реакций с участием таких субстратов зависит от используемой каталитической системы, структурных особенностей самого аллена, а также от природы атакующего реагента.

В последние годы активно исследуются металлокатализируемые реакции гидрофункционализации алленов, поскольку открывают прямой доступ к получению функционально замещенных аллильных структур. В таких процессах возможно образование продуктов присоединения как по правилу Марковникова (А), так и против правила (В), при этом каждый из этих продуктов может существовать в виде Z/E-изомеров. Кроме того, возможна также атака нуклеофила по проксимальному атому аллильной группы с образованием асимметрического центра (С). В роли С-нуклеофилов в данных превращениях могут выступать как (гетеро)ароматические соединения C(sp²)-H, так и их производные – арилборные кислоты, их эфиры и арилгалогениды, а также алкены, алкины, альдегиды и спирты. В качестве каталитических систем используются разнообразные комплексы переходных металлов. В основном наибольшую эффективность показывают комплексы благородных металлов – Pd, Rh, Au, при этом активно разрабатываются и катализаторы на основе более доступных металлов – Cu, Ni, Co, Mn.



Несмотря на значительные успехи, достигнутые к настоящему времени в данной области, часто исход реакций с участием функциональных алленовых субстратов трудно спрогнозировать заранее. На данный момент в основном были изучены наиболее доступные алленамиды, поэтому исследование металлокатализируемых реакций гидрофункционализации с участием структурно разнообразных алленов остается актуальным.

Список литературы:

- а) R. Blicke, M. Taillefer, F. Monnier, *Chem. Rev.*, 2020, 24, 13545–13598.
- б) L. Jeanne-julien et al., *Org. Lett.*, 2019, 21, 3136–3141.
- в) Z. Liu, Y. Yang, Z. Zhan, *J. Org. Chem.*, 2022, 87, 1589–1597.
- г) X. Du et al., *J. Org. Chem.*, 2021, 86, 13276–13288.

Автор

Основной докладчик

А.К. Ратников 14.03.2025

А.С. Бубнова 14.03.2025

АЛКОГОЛЯТЫ И ФЕНОЛЯТЫ МАГНИЯ – НОВЫЕ АКТИВАТОРЫ ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

ВИХРОВ Антон Олегович

аспирант 1 года обучения

лаборатория **Асимметрического катализа, №116**

С момента открытия циглеровских катализаторов, на которых производится большая часть полиолефиновых материалов, основное направление работ по их изучению и применению было сосредоточено на совершенствовании пре-катализаторов – соединений переходных металлов. В то же время исследованию со-катализаторов (активаторов) уделяется гораздо меньше внимания. Однако правильный выбор активатора определяет не только активность каталитической системы, но и спектр ее действия, а также свойства получаемых полимеров.

Среди известных активаторов циглеровских каталитических систем полимеризации олефинов различных типов значительный интерес представляют биметаллические металлоорганические активаторы общего состава $\{n\text{Alk}_m\text{AlCl}_{3-m} + \text{Alk}_2\text{Mg}\}$. Внимание к данным соединениям обусловлено их способностью активировать практически все типы пре-катализаторов полимеризации олефинов, что позволяет производить едва ли не все марки полиэтилена. Однако и эти активаторы не лишены своих недостатков, первый из которых заключается в отсутствии производства несольватированных алкилмагниевых соединений в РФ, получение которых является нетривиальной задачей. Второй недостаток основывается на необходимости использования больших избытков диалкилалюминийхлоридов, что вызывает возражения в случае применения в промышленных условиях. Эти недостатки стимулируют к изучению и созданию новых композиций активатора.

Целью настоящего отчетного периода является замена несольватированных диалкилмагниевых соединений более доступными алкоксидами и феноксидами магния, для достижения которой была синтезирована линейка из пяти магниевых активаторов (схема 1). Полученные соединения в сочетании с различными алюминийорганическими компонентами были протестированы в полимеризации этилена.

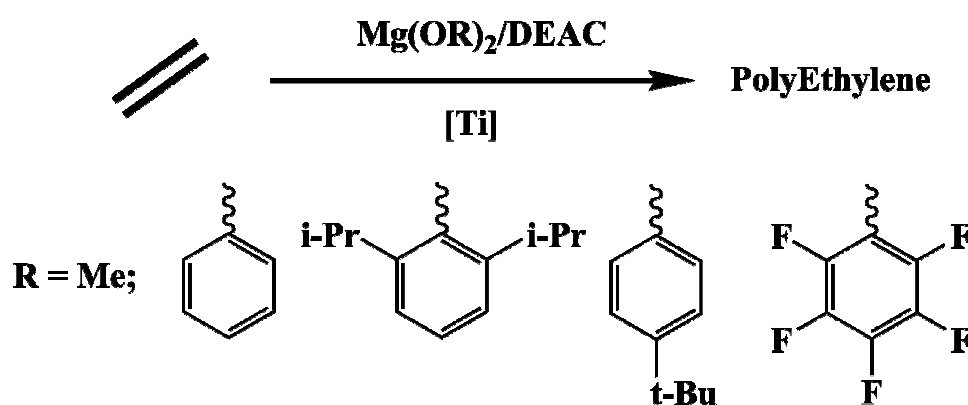


Схема 1. Синтезированные алкоксида и феноксида магния

Автор:
Руководитель:

Вихров А.О.
 д.х.н., проф. Малеев В.И.
 28.02.2025

АКТИВАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич

аспирант 3-го года

1.4.7. «Высокомолекулярные Соединения»

Содоклад к работе Вихрова Антона Олеговича

Полиолефины по сей день остаются самыми потребляемыми полимерными материалами, их ежегодное производство составляет более 200 млн тонн, большинство из них производится на разработанных еще в 1950 годах катализаторах Циглера-Натта (смесь $TiCl_4$ и триэтилалюминия) и разработанных в 1980 годах катализаторах Филлипса (оксид хрома нанесенный на силикагель).

Следующим этапом развития процессов полимеризации полиолефинов была разработка металлоценовых, и в дальнейшем, пост-металлоценовых каталитических систем. К преимуществам данных систем над ранее существовавшими, можно отнести их большую активность и возможность получения полимеров с улучшенными физико-механическими свойствами. Каталитическая система состоит из комплекса металла и активатора (сокатализатора).

Активатор не только преобразует катализатор в активную форму (Рис. 1), но и оказывает влияние на процесс полимеризации и конечные свойства полимера.

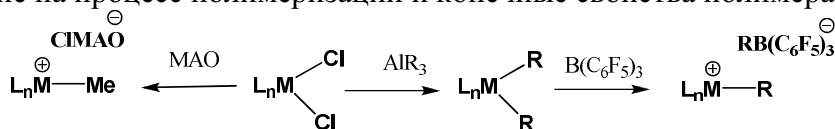


Рисунок 1. Схема активации пре-катализатора MAO и бораном.

Одним из наиболее распространённых активаторов металлоценовых систем является полиметилалюмоксан (MAO) и его различные модификации ММАО (модифицированный MAO), пентафторфенил-замещенные MAO (ПФФМАО). К их практическим недостаткам следует отнести высокую стоимость реагента и применение его в больших мольных избытках по отношению к прекатализатору.

Перфторфенил-бораны и -бораты являются распространенным классом сокатализаторов в металлоценовых каталитических системах. Они являются сильными кислотами Льюиса и при взаимодействии с диметильными производными металлоценов образуют катионные комплексы. Недостатками систем с борарильными активаторами являются высокая стоимость, низкая растворимость в углеводородных растворителях, в которых проводят полимеризацию олефинов, и низкая химическая стабильность.

Еще одним интересным методом является использование активирующих носителей на основе хлорида магния, оксидов металлов и силикагеля в сочетании с различными алкилами алюминия. Данные каталитические системы более дешевые в сравнении с MAO и боратами/боранами, имеют более высокую стабильность, однако, по большей части имеют более низкую активность в сравнении с MAO-активированными системами.

В настоящее время разработано большое количество активаторов каталитических систем гомо- и сополимеризации олефинов. Однако, все они имеют недостатки, подталкивающие исследователей к поиску новых структур способных стать эффективными сокатализаторами.

Список литературы:

- Nifant'ev, I. E., Komarov, P. D., Kostomarova, O. D., Kolosov, N. A., Ivchenko, P. V. *Polymers*, 2023, 15(14), 3095.
- Eugene You-Xian Chen, Tobin J. Marks. *Chem. Rev.* 2000, 100, 4, 1391–1434
- J-N Pédeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux. *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, 14, 1095–1123.

Автор:

(А.Н. Галиуллин) 13.03.2025

Основной докладчик:

(А.О. Вихров) 13.03.2025

Секция
«Высокомолекулярные соединения»

Модификация электродов полибензимидазолом семейства 6F и их применение в топливном элементе

ВТЮРИНА *Елизавета Сергеевна*,
аспирант 3-го года обучения

лаборатория **Синтеза гетероциклических полимеров, №308**

Высокотемпературные (150-200 °С) топливные элементы на полимерно-электролитной мембране (ВТ-ПОМТЭ) являются высокоэффективными устройствами для прямого преобразования химической энергии топлива (например, H₂) в электрическую энергию. В них используется полимерно-электролитный комплекс полибензимидазольной (ПБИ) мембраны с о-фосфорной кислотой (ФК). На аноде происходит окисление топлива, на катоде — восстановление кислорода. Эффективность этих реакций обеспечивается равномерным поступлением реагентов к активным центрам катализатора (наночастицам Pt) на границе раздела трех фаз. Трёхфазная граница обеспечивает взаимодействие газовых реагентов; протонов, переносимых через мембрану; а также электронов, движущихся через электроды. Улучшение структуры трёхфазной границы является ключевым для эффективной работы ВТ-ПОМТЭ. Это достигается посредством использования наноструктурированных материалов, таких как углеродные нановолокна (УНВ), для электродов Pt/УНВ; разработки новых мембран и катализаторов; оптимизации структуры электродов для равномерного распределения газов и отвода продуктов реакции.

Ранее [1] для усовершенствования трёхфазной границы получали маты УНВ из различных полимерных прекурсоров, таких как полиакрилонитрил (ПАН), ПБИ и полимер с внутренней микропористостью РИМ-1, пиролизированных при температурах 900–1500 °С. Платинированные маты Pt/УНВ успешно использовались в качестве анодов и катодов для ВТ-ПОМТЭ. Однако исследования показали, что традиционные ПБИ-мембраны участвуют в вымывании ФК — ключевого протонообменного компонента, что приводит к деградации мембраны и снижению эффективности системы. Поэтому особое внимание уделено синтезу ПБИ с фосфатными группами в боковых цепях, обеспечивающими высокую протонную проводимость при длительной эксплуатации.

В данном исследовании [2–4] улучшение трёхфазной границы достигалось покрытием электродов новым ПБИ семейства 6F и использованием его в качестве мембраны. Покрытие электродов таким ПБИ обеспечивает непрерывный контакт между анодом/катодом и протонопроводящей мембраной и приводит к повышению производительности ВТ-ПОМТЭ. Использование мембраны ПБИ с фосфатными группами в боковых цепях и анода, покрытого ПБИ семейства 6F, приводило к максимальной плотности тока 2,1 А/см² (при 20 мВ), а максимальная плотность мощности составила 0,52 Вт/см² при 1,4 А/см².

Список публикаций:

- [1] Vtyurina E.S., Ponomarev I.I., Naumkin A.V., Bukalov S.S., Aysin R.R., Ponomarev I.I., Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Skupov K.M. ACS Appl. Nano Mater. 2024, 7, 4313.
- [2] Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Skupov K.M., Vtyurina E.S., Ponomarev I.I., et al. Int. J. Mol. Sci. 2024, 25, 6001.
- [3] Ponomarev I.I., Skupov K.M., Vtyurina E.S., Zhigalina O.M. Non-ferrous Metals. 2024, no.2, 31.
- [4] Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Skupov K.M., Vtyurina E.S. Mendeleev Commun. 2025, 35, 119.

Автор:

(Е.С. Втюрина)

Руководитель:

(к.х.н. К.М. Скупов), 28.02.2025

ВМС

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ МЕМБРАНЕ

МЕНЬШИКОВ-ТОНЯН Михаил Андреевич

аспирант 2-го года обучения

1.4.3. «Органическая химия», 1.4.4. «Физическая химия»

Содоклад к работе Втюриной Елизаветы Сергеевны

Высокотемпературные топливные элементы на полимерно-электролитной мембране (ВТ-ПОМТЭ) являются перспективной альтернативной технологией получения энергии посредством электрохимической реакции окисления топлива (например, водорода). Установка ВТ-ПОМТЭ включает мембранно-электродный блок, где в качестве электродов используют углеродные материалы с нанесенными наночастицами Pt на поверхности, а в качестве протонпроводящей мембраны используется полимерно-электролитный комплекс полибензимидазола (ПБИ) с о-фосфорной кислотой. На аноде происходит процесс окисления водорода, но катоде – процесс восстановления кислорода. Полимерно-электролитный комплекс ПБИ/ H_3PO_4 , используемый в качестве мембраны имеет высокую протонную проводимость при повышенных температурах (150-200 °C). Такая высокая рабочая температура позволяет избежать отравление платинового электрокатализатора примесями CO (содержащихся в H_2 , полученным путем газового риформинга) и, тем самым, повысить долговечность и снизить стоимость ВТ-ПОМТЭ [а,б].

Для успешного протекания электрохимической реакции, а также для улучшения производительности и долговечности ВТ-ПОМТЭ, необходимо обеспечить равномерное поступление реагентов (H_2 и O_2) к активным центрам электрокатализатора (наночастиц Pt), расположенных на границе раздела трех фаз. Трехфазная граница (рис. 1) обеспечивает оптимальный транспортный баланс электронов, протонов и газовых реагентов по всей толще активного слоя электродов.

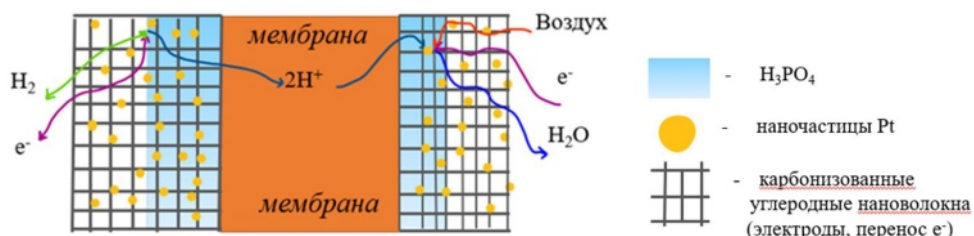


Рисунок.1. Организация трехфазной границы на электродах

Одной из важнейших задач повышения производительности ВТ-ПОМТЭ является усовершенствование трехфазной границы и улучшение протонного транспорта. Этих целей можно достичь путем изменения архитектуры мембраны (например, ПБИ с боковыми фосфатными группами), а также усовершенствованием электродов (например, замена сажи на углеродные нановолокна, модификация электродов протон-проводящим полимером) [в].

Список литературы: а) Mekhilef S. et al. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012, 16, 981–989. б) Dicks A.L. J. *Power Sources.* 2006, 156, 128–141. в) Vtyurina E. S et al. *ACS Appl. Nano Mater.* 2024, 7, 4, 4313–4323.

Автор:

Основной докладчик:

Меньшиков-Тонян М.А.

Втюрина Е.С.

14.03.2025

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРИЛЕНДИИМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОН- ТРАНСПОРТНЫХ СЛОЕВ ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ.

ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич, аспирант 3-го года обучения
лаборатория **Физической химии полимеров, №311**

Инвертированные перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) с архитектурой p-i-n привлекают внимание исследователей благодаря простоте и масштабируемости изготовления при низких температурах по сравнению с классической n-i-p архитектурой. Производные фуллерена, такие как PCBM (Phenyl-C61-butyric acid methyl ester) широко используются в качестве электрон-транспортного слоя (ЭТС) в инвертированных ПСЭ. Однако его применение значительно снижает стабильность устройства. В качестве альтернативы фуллереновым производным, широко используются полимеры на основе производных перилендиимидного (PDI) фрагмента.

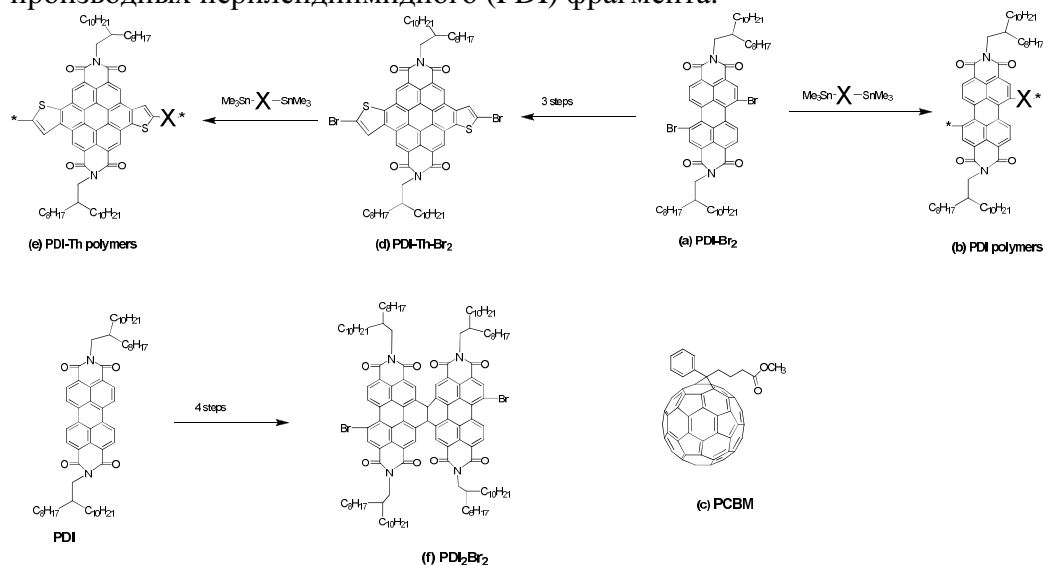


Рис. 1. Перилендиимидные фрагменты и схемы полимеров на их основе, структура PCBM. X – донорный гетероциклический фрагмент.

В рамках исследовательской работы нами был синтезирован и охарактеризован ряд полимеров PDI polymers (b) на основе фрагмента PDI-Br₂ (a) (Рис. 1), которые показали меньшую эффективность в сравнении с референсным PCBM (c), однако некоторые из них продемонстрировали более высокую стабильность по сравнению с референсным образцом.

В качестве гипотезы по увеличению эффективности и стабильности ПСЭ был проведен ряд модификаций с получением новых фрагментов: PDI-Th-Br₂ (d) (Рис. 1) - введение тиофенового кольца в основной каркас перилендиимидного фрагмента и PDI₂ (f) соконденсация двух перилендиимидных фрагментов в основной каркас молекулы.

Несмотря на то, что PDI-Th polymers (e) имеют более высоко лежащие ВЗМО и НСМО в сравнении с PDI polymers (b) мы ожидаем увеличение эффективности ПСЭ с использованием данных полимеров за счет большей планарности структурных звеньев макромолекулярной цепи.

Автор:
Руководитель:

(А.Н. Галиуллин)
(д.х.н. С.А. Ку克林)

ПЕРЕПЕЛКИН Евгений Игоревич

аспирант 2-го года обучения

1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Галиуллина Альберта Наилевича

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) в настоящее время привлекают внимание исследователей благодаря своим превосходным характеристикам. Они отлично поглощают свет, имеют низкие оптические потери, оптимальную теплопроводность и участвуют в переносе зарядов [а]. Основной целью для ученых остается их модификация, причем для этого всё активнее применяются полимеры (Рисунок 1) [б].

Добавление в перовскитный слой полиэтиленгликоля (ПЭГ), полиметилметакрилата (ПММА), поливинилпирролидона (ПВП) способствует улучшению его морфологии за счет усиления взаимодействий между зёрнами перовскита, образования водородных связей, уменьшения шероховатости поверхности и скорости кристаллизации [в]. Поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ) и поли(3-гексилтиофен) (ПЗГТ) используются в качестве дырочного транспортного слоя. Они имеют большую подвижность дырок и работу выхода по сравнению с неорганическими аналогами [г]. Кроме того, полимеры на основе перилендиимидов (ПДИ), нафталиндиимидов, азаценов и индаценодितिофенов применяются в качестве электрон-транспортного слоя. Такие материалы обладают регулируемой запрещенной зоной, отличной пленкообразующей способностью, хорошей подвижностью электронов и низкой стоимостью изготовления. Наконец, внедрение полиэтиленimina (ПЭИ) или тефлона между слоями ПСЭ считается одним из наиболее распространённых методов нивелирования потенциальных дефектов на границе раздела составных частей устройства [д].

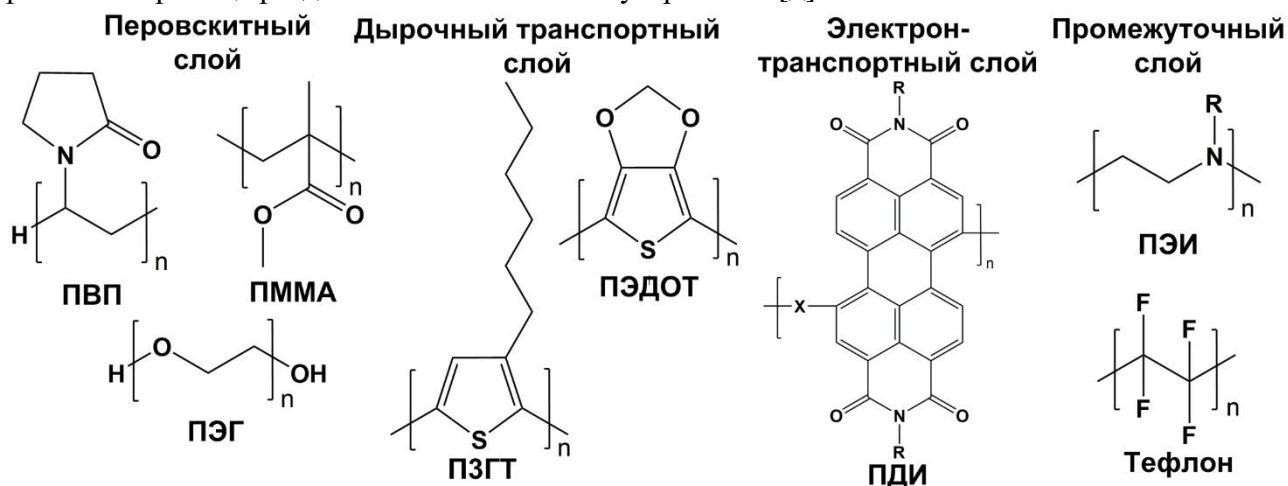


Рисунок 1. Основные виды полимеров, применяющихся в ПСЭ.

Таким образом, встраивание полимеров в конструкцию ПСЭ является весьма перспективным направлением их модификации с точки зрения увеличения стабильности устройства и повышения его эффективности и требует дальнейшей разработки.

Список литературы:

- J.Y. Kim, J.-W. Lee, H.S. Jung, H. Shin, N.-G. Park, Chem. Rev., 2020, 120, 7867–7918
- W. Hou, Y. Xiao, G. Han, J.Y. Lin, Polymers., 2019, 11, 143.
- Y. Ren, N. Zhang, Z. Arain, M. Mateen, J. Chen, Y. Sun, Z. Li, J. Power Sources., 2020, 142, 228676.
- M.-H. Li, S.-C. Liu, F.-Z. Qiu, Z.-Y. Zhang, D.-J. Xue, J.-S. Hu, Adv. Energy Mater., 2020, 10, 2000501.
- X. Hu, C. Tao, J. Liang, C. Chen, X. Zheng, J. Li, J. Li, Y. Liu, G. Fang, Sol. Energy., 2021, 218, 368-374.

Автор:

Основной докладчик:

Перепелкин Е.И.

Галиуллин А.Н.

14.03.2025

СИНТЕЗ НОВЫХ БЕНЗОТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ И НЕФУЛЛЕРЕНОВЫХ АКЦЕПТОРОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

ШИКИН Дмитрий Яковлевич

аспирант 3-го года обучения

лаборатория **Физической химии полимеров, № 311**

По мере экономического развития энергетический кризис становится все более и более ощутимым. Полимерные солнечные фотоэлементы (ПСФ) являются одной из самой многообещающей экологически чистой, фотовольтаической технологией благодаря уникальным преимуществам, таким как: низкая стоимость, полупрозрачность и возможность изготовления гибких устройств большой площади. Фотоактивный слой ПСФ состоит из двух фаз, формируемых полимерным донором и электроно-акцепторным материалом (производные фуллерена или нефуллереновые акцепторы - НФА). Буквально за последние 5 лет ПСФ на основе НФА достигли быстрого прогресса в эффективности (более 19 %) значительно превысив при этом производительность фуллереновых устройств благодаря преимуществам, таким как: более широкий диапазон поглощения в видимой и ближней ИК областях, легкой модуляцией химических структур и уровней энергии, более быстрое разделение зарядов при незначительной движущей силе при более низкой потери энергии (E_{loss}), возможность одновременного роста напряжения холостого хода (V_{oc}), тока короткого замыкания (J_{sc}) и фактора заполнения (FF). Обычно используемые подходы для разработки центрального ядра НФА включают стратегию π -удлинения сопряжения, нарушения симметрии, изомеризации и введения гетероатомов (таких как O, N и Se). В частности, стратегия с нарушением симметрии показала большие возможности в достижении высокого фактора заполнения (FF) и эффективности благодаря большому дипольному моменту и улучшенной межмолекулярной упаковке.

Исходя из выше изложенных соображений, в этой работе разработаны новые нефуллереновые симметричные и несимметричные акцепторы, где центральным ядром является бензотриазол (рис. 1), а также получены на их основе перспективные мономеры для дальнейшей полимеризации.

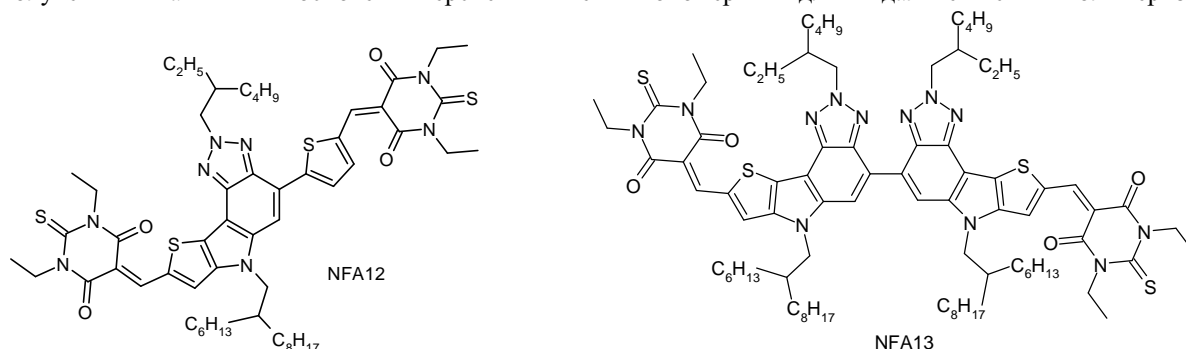


Рисунок 1. Новые несимметричный и симметричный нефуллереновые акцепторы

[1] Mukhamed L. Keshtov, Alexei R. Khokhlov, Dimitriy Y. Shikin and Ganesh D. Sharma. Medium Bandgap Nonfullerene Acceptor for Efficient Ternary Polymer Solar Cells with High Open-Circuit Voltage // ACS Omega, 2023, 8, pp. 1989-2000

[2] M. L. Keshtov, D. Y. Shikin, I. E. Ostapov and Ganesh D. Sharma. Dithieno[2,3-e:3',2'-g]isoindole-7,9(8H)-Dione and Dithieno[3',2':5,6;2'',3'':7,8]naphtha[2,3-d]imidazole-9(10H)-One-Based Wide Bandgap Copolymer for Efficient Polymer Solar Cells // Energy Technology, 2022, 11, pp. 1-10

[3] Sharma Ganesh D., Khokhlov A.R., Keshtov M.L., Shikin D.Y., Godovsky D.Y., Sergeev V.N., Liu J., Kalinkin D.P., Alekseev V.G., S Shyam Shankar. Non-fused nonfullerene acceptors with asymmetric benzo[1,2-b:3,4-b', 6,5-b'']trithiophene (BTT) central donor core and different acceptor terminal units for organic solar cells // Chemistry - A European Journal, 2024, 30, pp. 235-239

[4] Keshtov Muchamed, Khokhlov Alexei, Shikin Dmitri, Liu Jun, Kalinkin Dmitri, Alekseev Vladimir, Singhal Rahul, Sharma Ganesh D. Ternary Organic Solar Cells Based on S, N-Heteroacene Non-Fullerene Acceptors with Unfused Architecture A-D-D-A-Type // Energy Technology, 2025, 14, pp. 1-12

[5] Keshtov M.L., Shikin D.Ya, Sergeev V.N., Kalinkin D.P., Aleseev V.G., Karak S., Singhal Rahul, Sharma Ganesh D. New Nitrogen-Containing Heterocyclic Non-Fullerene Electron Acceptor as Guest in PBDB-T:Y6 Blends for Air-Processed Ternary Organic Solar Cells with Efficiency Approaching 16% // Solar RRL, 2025, 24, pp. 1-8

Автор:

Шикин Д.Я. 03.03.2025

Руководитель:

д.х.н., в.н.с. Кештов М.Л. 03.03.2025

ФУЛЛЕРЕНОВЫЕ И НЕФУЛЛЕРЕНОВЫЕ АКЦЕПТОРЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

КОВАЛЕНКО Сергей Александрович
аспирант 2-го года обучения

1.4.8 Химия элементоорганических соединений, 1.4.4. Физическая химия
Содоклад к работе Шикина Дмитрия Яковлевича

Современные органические фотоэлементы с рекордными значениями КПД представляют собой двухкомпонентные донорно-акцепторные системы с объемным гетеропереходом. Принцип их работы заключается в поглощении фотона донорным материалом, что приводит к образованию экситона, который мигрирует к границе раздела донор/акцептор. На границе экситон диссоциирует на свободные носители заряда – электрон и дырку. Электрон переносится на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) акцептора, а затем на анод, в то время как дырка остается в донорном материале. Замыкание электрической цепи происходит, когда электрон с катода заполняет дырку, что приводит к генерации электрического тока.

Одним из ключевых направлений повышения КПД органических фотоэлементов является разработка и оптимизация новых акцепторных материалов. Исторически первыми акцепторами в органических солнечных элементах были фуллерены, такие как C_{60} и C_{70} (Рисунок 1, *слева*). Долгое время считалось, что фуллереновые фрагменты необходимы для достижения высокой эффективности благодаря их высокому сродству к электрону. Однако у фуллереновых акцепторов есть существенные недостатки: слабое поглощение в видимой и инфракрасной областях спектра, ограниченные возможности химической модификации, а также склонность к кристаллизации и агрегации, что негативно сказывается на КПД и сроке эксплуатации устройств.

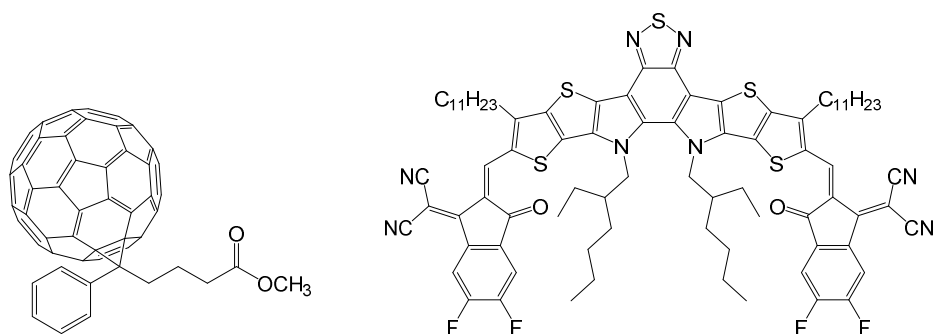


Рисунок 1. Примеры фуллеренового (*слева*) и нефуллеренового акцепторов (*справа*).

Следующим этапом развития органических фотоэлементов стал переход к нефуллереновым акцепторам (НФА). Одними из наиболее перспективных представителей этого класса являются соединения на основе дитиенотиофен[3,2-*b*]-пирролобензотиадиазола (ТРВТ, Рисунок 1, *справа*). Производные ТРВТ обладают широким спектром поглощения, охватывающим видимую и ближнюю инфракрасную области, а также высокой гибкостью в химической модификации как концевых групп, так и центральной сопряженной структуры. Эти свойства делают НФА на основе ТРВТ одними из наиболее перспективных материалов для создания высокоэффективных органических фотоэлементов на сегодняшний день.

Список литературы:

- М. М. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 3371-3375.
- Y. He, H. Y. Chen, J. Hou, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 1377-1382.
- Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, L. Ding, *Sci. Bull.*, 2020, 65, 272-275.

Автор:

Основной докладчик:

(Коваленко С.А.), 12.03.2025

(Шикин Д.Я.), 12.03.2025

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ПОРОГЕНОВ НА МОРФОЛОГИЮ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С 3 % ДИВИНИЛБЕНЗОЛА И ЕГО СВЕРХСШИТОГО ПРОДУКТА

ГАЖЕЕВ Сорол Тумэнович

аспирант 2-го года обучения

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов, №314

Сверхсшитые полимеры широко используются как гемосорбенты. Поры таких сорбентов создаются в два этапа, мезо- и макропоры в процессе сополимеризации стирола и дивинилбензола (ДВБ), микро- и мезопоры во время последующей интенсивной сшивки. Основная задача этих гемосорбентов — удаление токсичных веществ молярной массой $1 - 4.5 \times 10^4$ г/моль ($d \sim 2 - 7$ нм) из крови больного. Для эффективного массообмена необходимы транспортные поры на порядок, превосходящие размер сорбатов.

На данный момент хорошо изучены сорбенты с содержанием ДВБ ≥ 5 моль %. Меньшее содержание ДВБ приводит к разрыхлению сетки и увеличению сорбционной способности итогового сверхсшитого сорбента. Однако, условия получения макропористых сополимеров с меньшим содержанием ДВБ ранее не были изучены.

Была описана система сополимеризации стирола с 3% ДВБ в присутствии порогена (октана + толуол), вариация условий синтеза приводит к изменению режима синерезиса и морфологии образующегося сополимера (Рис. 1). Удалось получить сверхсшитые сорбенты на основе этих сополимеров обладающие как микро- ($d < 2$ нм) и мезопорами ($d = 2-50$ нм), так и транспортными макропорами ($d > 50$ нм).

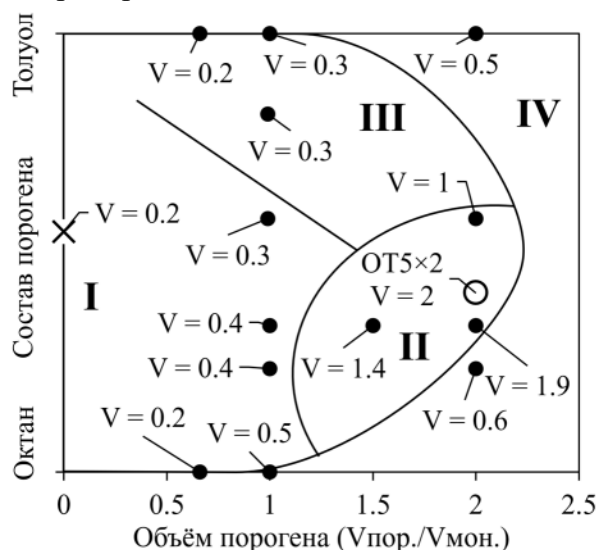


Рисунок 1. Зависимость морфологии сополимера и типа синерезиса от состава и объема порогена. Октан – осадитель, а толуол – растворитель полистирола. V – объем пор сверхсшитого полимера диаметром > 2 нм ($\text{см}^3/\text{г}$).

Зоны образования: I – прозрачного бисера гелевого сополимера (макросинерезис), II – матового бисера макро- и мезопористого полимера (микросинерезис), III – опалесцирующего бисера гелевого сополимера с разряженной сеткой, IV – отдельных полимерных глобул без агломерации в бисер (порошок)

Сорбент OT5x2 обладает удельной поверхностью $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом микро-, мезо- и макропор 0.3, 0.3 и $1.7 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. Его сорбционная емкость $> 300 \text{ мг/г}$ по конго красному (697 г/моль), $> 80 \text{ мг/г}$ по цитохрому С ($1.2 \times 10^4 \text{ г/моль}$), 22 мг/г по овальбумину ($4.3 \times 10^4 \text{ г/моль}$), что соответствует лучшим коммерческим гемосорбентам.

Список публикаций:

[1] Gazheev S.T. et al. Russian Chemical Bulletin, V. 73, N. 4, pp. 1046, 2024.

Автор:

Руководитель:

Гажеев С.Т.

к.х.н., н.с. Попов А.Ю., 28.02.2025

ФОРМИРОВАНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОСТИ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

ДРОЗДОВ Антон Павлович
аспирант 2-го года обучения

1.4.3. Органическая химия

Содоклад к работе Гажеева Соролы Тумэновича

Сверхсшитые полимерные материалы обладают уникальной комбинацией свойств: гемосовместимостью, инертностью, способностью сорбировать молекулы в широком диапазоне их гидрофобности. На первой стадии получают сетчатый сополимер стирола с дивинилбензолом (ДВБ) в присутствии инертного растворителя - порогена (стадия А, схема 1). Сферические частицы получают диспергируя гидрофобные капли реакционной массы в водном растворе.

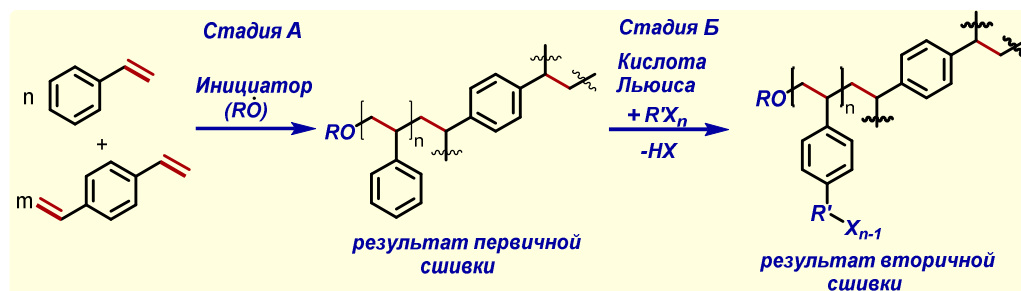


Схема 1. Получение сверхсшитого полистирола

В процессе сополимеризации происходит распад на фазу набухшего геля и фазу обогащённую порогеном и ещё непрореагировавшей фракцией мономера (Рис. 1). При одних условиях происходит образованием непористого геля, с выходом порогена наружу капли (макросинерезис), в других условиях образуется дисперсная фаза полимерного геля, где поры заполнены порогеном (микросинерезис).

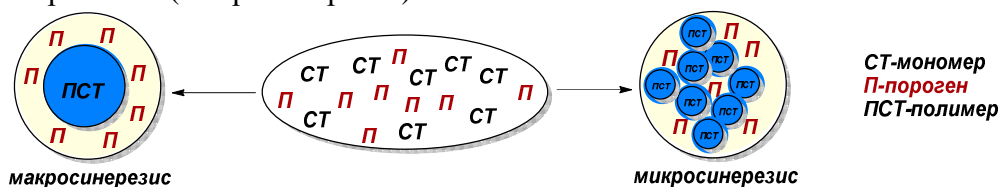


Рисунок 1. Виды синерезиса

В свою очередь, увеличение концентрации ДВБ от 6 до 30% смещает максимум распределения пор по размеру в сторону малых. При последующем введении в полимерный гель дополнительных жестких мостиков (стадия В, схема 1) образуются малые поры.

На данный момент хорошо изучены условия получения пористых полимеров на основе сополимера стирол-ДВБ с высоким содержанием ДВБ (>6 %), однако условия образования пористых полимеров с меньшим содержанием ДВБ остается малоисследованным.

Список используемой литературы:

- Mendas, G., Drevenkar, V., Zapancic-Kralj, L.J. *Chromatogr. A*, 2001, 918, 351-359.
- Писарев О.А., Ежова Н.М., *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2008, 4, 535-552.
- V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, *Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials*, 2011, 56, 71-116.
- M.H. Mohamed, L. D. Wilson, *nanomaterials*, 2012, 2, 163-186.
- В. А. Даванков, М. П. Цюрупа, Л. А. Павлова, А. В. Пастухов, *Природа*, 2021, 4, 3-11.

Автор:

(Дроздов А.П.), 14.03.25

Основной докладчик:

(Гажеев С.Т.), 14.03.25

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С РЕГУЛЯРНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

РАТНИКОВ Андрей Кириллович

аспирант 1-го года обучения

лаборатория **Кремнийорганических соединений**, №304

Получение регулярных сополимеров имеет важное прикладное и фундаментальное значение. Наибольший интерес представляют сополимеры, в которых можно по желанию изменять соотношение и тип блоков, тем самым изменяя свойства материала. Известны кремнийорганические блок-сополимеры лестничного строения, такие как каучук «Лестосил», обладающие повышенной по сравнению с обычными кремнийорганическими каучуками термостойкостью. Однако получение регулярных блок-сополимеров затруднено из-за особенностей синтеза, а выбор самих блоков ограничен. В целом получение кремнийорганических смол связано с эмпирическим подбором условий и соотношений исходных реагентов. Это обусловлено, в первую очередь, сложностью определения структуры, которая не позволяет отчетливо проследить взаимосвязь структуры и свойств полученных продуктов. Введение в ПДМС различных заместителей приводит к значительному изменению свойств данных полимеров. В литературе не найдено примеров использования прекурсоров, включающих в своем составе все определяющие конечные физические свойства, компонентами, какими могли бы стать функциональные регулярные сополимеры.

Целью данного этапа работы было получение исходных блоков для сополимеров с регулярным распределением функциональных групп, а также получение самих сополимеров, на основе которых, впоследствии, планируется получать материалы с контролируемыми свойствами. Основным функциональным блоком является тетраэтоксидивинилдисилоксан, полученный из алкоксинатровой соли винилдиэтоксисилана (соль Реброва). В качестве «гибкого» блока были взяты телехелиевые полидиметилсилоксаны с концевыми Si-H группами. Сополимер получали с помощью реакции гидросилилирования (рис. 1).

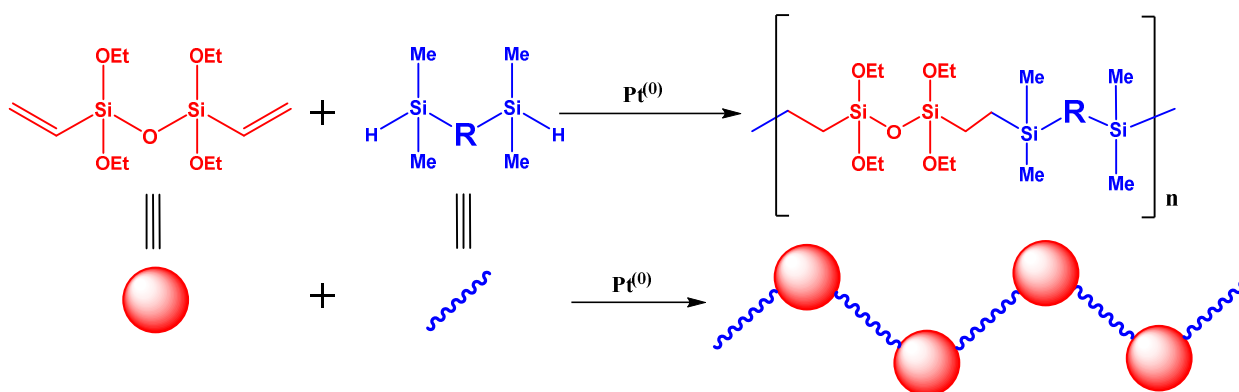


Рисунок 1. Схема получения регулярных функциональных полимеров.

Автор:

Руководитель:

Ратников А.К.
к.х.н., с.н.с. Темников М.Н.
28.02.2025

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

ВАСИЛЬЕВ Кирилл Александрович

аспирант 1-го года обучения

Секция 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Ратникова Андрея Кирилловича

Полидиметилсилоксан (ПДМС) и кремнийорганические смолы играют важную роль в различных сферах деятельности человека (Рис.1). Эти соединения широко применяются благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая термоокислительная стабильность, устойчивость к ультрафиолетовому излучению, биоинертность и возможность переработки. Однако у них есть и недостатки. Например, из-за своей молекулярной структуры ПДМС обладает слабыми межмолекулярными взаимодействиями, что негативно влияет на его механические свойства. Кремнийорганические смолы – являются первыми коммерчески доступными силиконовыми продуктами, которые нашли широкое применение в качестве лаков, красок, связующих, электроизоляционных покрытий и т.д. Получение данных соединений, как правило, связано с гидролитической поликонденсацией мономера, функциональность которого больше двух. Это приводит к образованию трехмерного полициклического полимера с большим количеством остаточных функциональных групп. Введение в состав смолы гибких диорганосилоксановых звеньев позволяет значительно улучшить механические свойства получаемого продукта. Тем не менее регулирование этих свойств является весьма нетривиальной задачей и чаще всего связано с эмпирическим подбором условий синтеза.

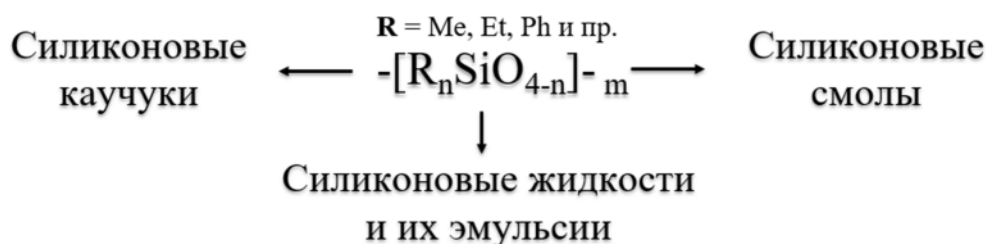


Рисунок 1. Силиконы и их применение

Получение функциональных ПДМС и последующее введение в них различных заместителей является актуальным направлением, так как позволяет добиваться желаемых свойств у искомого полимера. Введение различных заместителей в состав ПДМС – позволяет значительно влиять на физико-химические свойства последнего. Тем не менее в современной литературе не наблюдается примеров систематического исследования зависимости природы, количества и локализации функциональных групп на физико-химические свойства полимера. Кроме того, в таких полимерах чаще всего распределение функциональных групп является статистическим. На данный момент активно продолжают поиски новых способов получения регулярных кремнийорганических сополимеров, свойства которых можно будет легко изменять на стадии синтеза в зависимости от поставленной задачи.

Список используемой литературы:

- а) Bian C. et al., J. Appl. Polym. Sci. 2015. Vol. 132, № 30. P. 3–8.
- б) Cao J. et al., New J. Chem. 2017. Vol. 41, № 16. P. 8546–8553.
- в) Lai Q. et al., Macromol. Chem. Phys. 2011. Vol. 212, № 14. P. 1435–1442.
- г) Li B. et al., J. Appl. Polym. Sci. 2015. Vol. 132, № 41. P. 1–7.

Автор:

Васильев К.А. 14.03.25

Основной докладчик:

Ратников А.К. 14.03.25

ПОЛУЧЕНИЕ МАКРОПОРИСТЫХ КРИОГЕЛЕЙ АЛЬГИНОВЫХ КИСЛОТ

Жуков Рустам Олегович

аспирант 1-го года обучения
лаборатория **Криохимии биополимеров, №322**

Соли альгиновой кислоты(рис.1) нашли широкое применение в клинической практике как антацид. Характерным свойством альгиновой кислоты является способность образовывать в кислой среде, за счет взаимодействия свободных карбоксильных групп остатков гулурановой кислоты с поливалентными катионами, трехмерные гели, которые имеют жесткую и прочную упорядоченную структуру. Данные гели выгодно отличаются хорошей биосовместимостью и способностью эффективно поглощать тяжелые металлы.

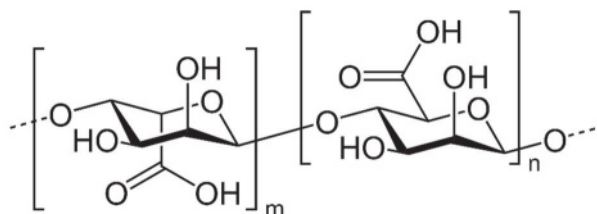


Рис. 1. Схема строения альгиновой кислоты

Целью диссертационной работы является разработка криогелей альгиновых кислот с высокой пористостью и изучение влияния различных сред на их физические, сорбционные свойства и гемосовместимость. Задачей этого года, является изучение влияния условий контролируемого гелеобразования при отрицательной температуре на физико-механические свойства конечного продукта.

Были синтезированы криогели альгиновых кислот с использованием карбоната кальция в качестве донора ионов кальция, в присутствии пирофосфата натрия в качестве секвестранта. Изучено влияние соотношения исходных реагентов на физико-механические свойства конечного продукта. Измерены набухаемость полученных гелей, их модуль Юнга, устойчивость в среде физиологического раствора и концентрированных растворов хлорида натрия, мочевины, гидроксипролина.

Автор:

Жуков Р.О.

Руководитель:

д.х.н., завлаб Артюхов А.А.

28.02.2025

РУМЯНЦЕВ Андрей Вячеславович

аспирант 1 года обучения

1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Жукова Рустама Олеговича

Гели представляют собой двухкомпонентную систему из трехмерной макромолекулярной структуры, выступающей в роли каркаса, и жидкой дисперсионной среды, заполняющей пустоты между блоками каркаса. В гелях частицы дисперсной фазы соединены в местах контакта силами межмолекулярного взаимодействия.

Гидрогели представляют собой трехмерно сшитые сети, образованные из гидрофильных полимеров в качестве дисперсной фазы. Самыми распространенными подходами к образованию гидрогелей являются физическая или химическая сшивка гидрофильных полимеров.

Криогели представляют собой разновидность гидрогелей полученных в результате контролируемой полимеризации при отрицательных температурах. Важной особенностью криогелеобразования является возможность образование структур с порами заданного размера.

Гидрогели на основе альгинатов, производных природной альгиновой кислоты, нашли множество применений в пищевой промышленности, фармацевтике, косметике, текстильной промышленности и многих других областях. В системах предназначенных для клеточной и тканевой инженерии, гели на основе альгинатов нашли особенно важное применение. Требования предъявляемые к таким системам, состоят в их пористости для роста, пролиферации и миграции клеток, где отлично проявилась возможность получения в альгантных гидрогелях пор заданного размера.

Выделяют два метода получения альгинатных гидрогелей – внешнее и внутреннее гелирование. Внешнее гелеобразование основано на существование альгинатов щелочных металлов в водных растворах в виде отрицательно заряженного полианиона, что позволяет получать гели в результате физической ассоциации полисахаридных цепей, посредством ионного сшивания гулуронатных блоков водорастворимыми соединениями Ca^{2+} . Так как происходит быстрая и необратимая реакция гелеобразование, то данный метод не позволяет получать однородных гелей.

Внутреннее гелеобразование основано на использование малорастворимых солей Ca^{2+} , которые замедляют скорость реакции и увеличивают время получения альгинатных гелей за счет контролируемого дозирования в раствор ионов кальция. Контроль осуществляется с помощью изменения рН раствора и приводит к образованию структур регулярного строения. Гелеобразование может быть еще более замедленно при проведении реакции при низких температурах.

Список литературы:

V. I. Lozinsky, Gels, 2018, 4, 77-83.

Автор:

/Румянцев А.В.

Основной докладчик:

/Жуков Р.О.

14.03.2025

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ В БИФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА/УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

ПЕРЕПЕЛКИН Евгений Игоревич

аспирант 2-го года обучения

лаборатория **Физической химии полимеров, № 311**

Создание композитов хитозана в биосовместимых физических растворителях, таких как система H_2O/CO_2 под высоким давлением, с последующей лиофилизацией является актуальным и значимым направлением исследования с точки зрения разработки каркасов с улучшенными функциональными свойствами для регенерации костной ткани [1,2].

Целью исследования являлось определение оптимальных условий синтеза композитов на основе хитозана, фосфатов кальция (ФК) и наночастиц меди с использованием бифазной системы вода/субкритический CO_2 , а также изучение их функциональных свойств.

Проведено исследование влияния ключевых факторов, включая метод синтеза ФК (*in situ* или *ex situ*), концентрацию хитозана и температурный режим, на структурные характеристики композиционных материалов. Было обнаружено, что добавление ФК в соотношении 1:2 к 2 и 1,5% раствору хитозана приводило к увеличению модуля упругости в 2 и 4 раза соответственно, а способ его введения не влиял на прочность. Кроме того, добавление наночастиц меди, синтезированных *in situ* в растворе полимера, удваивало прочность полученного композита [3]. Стабильность полученных скаффолдов была подтверждена спектрофотометрическими и рентгеновскими методами. Морфологические особенности были исследованы с помощью микроскопии высокого разрешения (Рис. 1).

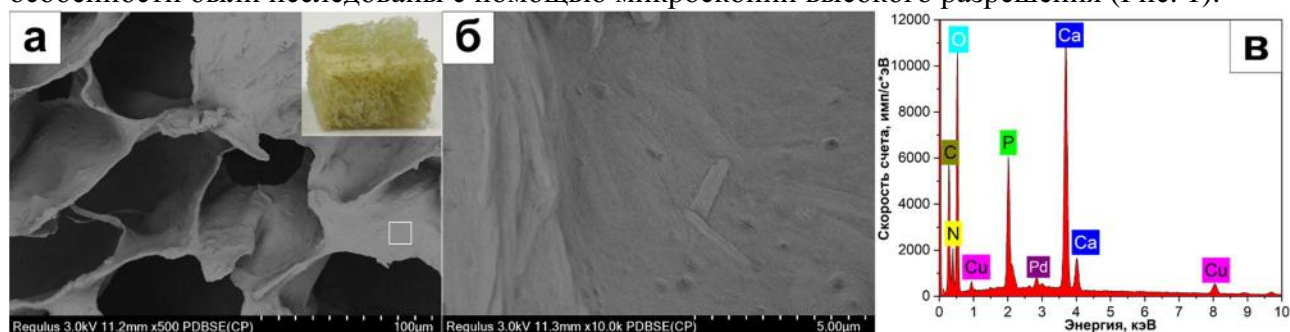


Рисунок 1. а, б – СЭМ-микрофотографии композита хитозан/ФК, с инкапсулированными наночастицами меди, в-ЭДС спектр скаффолда.

Композиты были достаточно пористыми ($\varphi \sim 75-85\%$), имели диаметр пор от 100 до 500 мкм, обладали отличными водопоглощающими свойствами ($\eta \sim 80-90\%$). В то же время они проявляли выраженную антимикробную активность как в отношении грамположительных, так и грамотрицательных бактерий.

Список публикаций:

1. I.S. Chaschin, E.I. Perepelkin, M.A. Sinolits, G.A. Badun, M.G. Chernysheva, N.M. Ivanova, V.G. Vasil'ev, O.A. Kizas, N.M. Anuchina, G.A. Khugaev, D.V. Britikov, N.P. Bakuleva, Int. J. Biol. Macromol. 2024, 278(3), 134940.
2. I.S. Chaschin, E.I. Perepelkin, E.E. Levin, S.S. Abramchuk, N.M. Anuchina, O.A. Kizas, Y.V. Ryzhova, N.P. Bakuleva, J. Inorg. Organomet. Polym. 2024.
3. I.S. Chaschin, E.I. Dreger, N.M. Ivanova, V.G. Vasiliev, N.M. Anuchina, E.I. Perepelkin, N.R. Kildeeva, INEOS OPEN, 2023, 6(6), 172–180.

Автор:

Руководитель:

Перепелкин Е.И.

к.ф.-м.н., с.н.с. Чащин И.С.

28.02.2025

КОСТНЫЕ ИМПЛАНТАТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ХИРУРГИИ

ТИМЕРКАЕВА Маргарита Павловна

аспирант 1-го года обучения

1.4.8. «Химия элементоорганических соединений», 1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Перепелкина Евгения Игоревича

Регенерация кости – это сложная задача для современной медицины. Травмы, инфекции, опухоли и врождённые генетические заболевания могут повреждать кость, создавая дефекты, которые требуют применения материалов для костной пластики [а]. В настоящее время для восстановления ткани широко используются аутотрансплантаты, аллотрансплантаты и ксенотрансплантаты. Главными недостатками таких материалов являются слабая остеоактивность, отсутствие требуемой архитектуры и риск инфекционного заражения [б]. Одно из решений данных проблем – использование улучшенных биоматериалов, например, на основе полимерных композитов [в].

Полимеры, применяющиеся для восстановления дефектов, разделяют на два вида: биоинертные, например, сверхвысокомолекулярный полиэтилен или полиэфирэфиркетон, и биodeградируемые, такие как поли(L-лактид) и поли(ε-капролактон) [г]. Использование подобных материалов позволяет подобрать механико-прочностные свойства и оптимальную архитектуру имплантата, индивидуализировать форму (Рисунок 1).

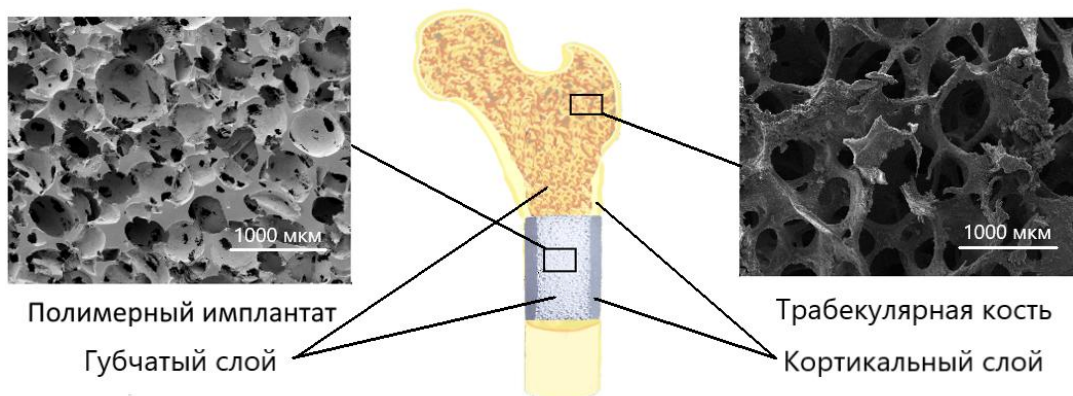


Рисунок 1. Конструкция биомиметического имплантата и микрофотографии архитектуры нативного и полимерного губчатых слоев [в].

Однако в процессе биорезорбции биodeградируемых полимеров преимущественно образуется хрящевая ткань, поэтому в полимерную матрицу добавляют биоактивные наполнители на основе кальцийфосфатов (гидроксиапатит, брусит) и факторы роста на основе морфогенетических белков [д]. Внедрение подобных биомедицинских устройств в клиническую практику позволит существенно продвинуться в решении задач реконструктивной хирургии.

Список литературы:

- а) S.S. Lee, X. Du, I. Kim, S.J. Ferguson, Matter., 2022, 5, 2722-2729.
- б) S. Kalsi, J. Singh, S.S. Sehgal, N.K. Sharma, Mater. Today., 2023, 81, 888-893.
- в) A.V. Maksimkin, F.S. Senatov, N.Yu. Anisimova, M.V. Kiselevskiy, D.Yu. Zalepugin, I.V. Chernyshova, N.A. Tilkunova, S.D. Kaloshkin, Mat. Sci. Eng. C., 2017, 73, 366-372.
- г) S. Farjaminejad, R. Farjaminejad, M. Hasani, F. Garcia-Godoy, M. Abdouss, A. Marya, A. Harsoputranto, A. Jamilian, Polymers., 2024, 16, 3303.
- д) W.B. Costa, A.F. Felix Farias, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, S. Medina-Carrasco, M. Del Mar Orta, M.G. Fonseca, ACS Omega., 2024, 9, 30035-30070.

Автор:

Основной докладчик:

Тимеркаева М.П.

Перепелкин Е.И.

14.03.2025

ВМС

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ВИТРИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И 2,3,4,5,6- ПЕНТАФТОРСТИРОЛА

ХЛОПОВ Степан Алексеевич

аспирант 2-го года обучения

лаборатория **Физической химии полимеров, №311**

В условиях современной эпидемиологической ситуации разработка покрытий, предотвращающих адгезию вирусов и бактерий, и сохраняющих свою активность в течение длительного времени, приобретает особую актуальность. Одним из перспективных подходов является использование витримеров – сетчатых материалов с перестраиваемой полимерной матрицей, способных к самооживлению и повторному формированию благодаря протеканию реакций межцепного обмена.

В настоящей работе самоочищающиеся витримерные материалы – пленки и покрытия на ткани, получены отверждением статистических и блочных сополимеров 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и глицидилметакрилата (ГМА) в присутствии сшивающего агента гексагидро-4-метилфталевого ангидрида и катализатора межцепного обмена ацетилацетоната цинка. Звенья ПФС обеспечивают низкую поверхностную энергию, что придает материалу омнифобные свойства. Звенья ГМА участвуют в сшивке полимерных цепей и перэтерификации в узлах сетки. Блочная структура сополимера позволит добиться более эффективной самоорганизации неполярных групп на поверхности за счет микрофазного расслоения.

В 2025 г. продолжен поиск оптимальных условий получения витримерных материалов на основе сополимеров ПФС и ГМА. Варьировали состав и структуру сополимеров, а также условия сшивки.

Исследование химического состава и морфологии тканевых покрытий показало, что сополимеры полностью покрывают волокна ткани. Наибольшее содержание атомов фтора на поверхности покрытий ($F = 11\%$) и максимальный контактный угол ($\theta^{H_2O} = 154 \pm 4^\circ$) смачивания водой получены для образца ткани, обработанной сополимером, содержащим 70 мол. % звеньев ПФС. Следует отметить, что, несмотря на введение ГМА-звеньев, эти показатели значительно превышают значения для ткани, пропитанной гомополимером ПФС ($\theta^{H_2O} = 102 \pm 2^\circ$).

Показано, что витримерные пленки на основе сополимеров ПФС и ГМА при комнатной температуре ведут себя как обычные реактопласты, но способны изменять свою топологию при нагревании выше температуры стеклования. Исследования прочности сварных соединений на разрыв выявили, что разрушение происходит вне зоны сварки и зависит от состава сополимера, температуры нагрева и продолжительности термообработки. Установлены оптимальные параметры нагрева — температура и время, обеспечивающие эффективное переформование, самооживление и сварку.

Автор:
Руководитель:

Хлопов С.А
Барабанова А.И.,

28.02.2025

ВМС

ВИТРИМЕРЫ: НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ С ДИНАМИЧЕСКИМИ КОВАЛЕНТНЫМИ СВЯЗЯМИ

БИЛЬ Игорь Витальевич

аспирант 2-го года обучения

1.4.3 «Органическая химия»

Содоклад к работе Хлопова Степана Алексеевича

В химии полимеров традиционно выделяют две основные группы материалов — реактопласты и термопласты, которые различаются по физико-механическим свойствам и структуре макромолекул. Реактопласты необратимо отверждаются и образуют трёхмерную сетчатую структуру, тогда как термопласты при нагревании размягчаются, а при охлаждении возвращаются в твёрдое состояние благодаря преимущественно линейной или слаборазветвлённой структуре. В последнее время всё больше внимания уделяется материалам с динамическими ковалентными связями, которые сочетают перерабатываемость термопластов и стойкость реактопластов [а].

В 2011 году Лейблер с коллегами предложил третью категорию полимерных материалов — витримеры [б] (Схема 1). Эти материалы совмещают в себе перерабатываемость и терморегулируемую жёсткость термопластов с высокой химической устойчивостью и прочностью реактопластов. При нагревании витримеры ведут себя как вязкоупругие жидкости, а при воздействии даже активных растворителей не растворяются.

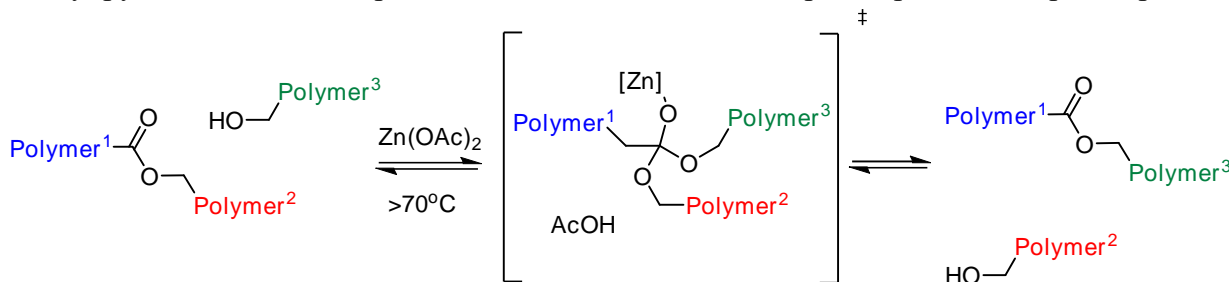


Схема 1

В лаборатории физической химии полимеров ведутся исследования по созданию полимерных матриц на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, способных перестраивать свою топологию при нагревании в присутствии катализатора межцепного обмена (ацетилацетаната цинка) [в]. Полученные на этой основе витримеры при комнатной температуре ведут себя как типичные терморективные материалы, однако при повышенных температурах способны менять форму и «свариваться» друг с другом.

Список литературы:

- Johan M. Winne, Ludwik Leibler, Filip E. Du Prez, Polym. Chem., 2019, 10, 6091–6108
- D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac and L. Leibler, Science, 2011, 334, 965—968
- A. I. Barabanova, E. S. Afanasyev, A. A. Askadskii, A. R. Khokhlov and O. E. Philippova, Polymer Science, Series A, 2019, 61(3), 375–381

Автор:

Основной докладчик:

Биль И.В., 14.03.2025

Хлопов С.А., 14.03.2025

Синтез и исследование свойств полидиметилсилоксанов с сиднонильными заместителями.

Шакуров Иван Иванович

аспирант 3-го года обучения

Лаборатория **Кремнийорганических соединений** №304.

В настоящее время для получения высокотехнологичных материалов на основе кремнийорганических полимеров требуются новые функциональные полисилоксаны, обладающие уникальными свойствами. Удобным методом химической модификации является реакция гидросилилирования. В качестве перспективной функциональной группы были выбраны мезоионные соединения, обладающие уникальным электронным строением, необычными физико-химическими свойствами (высокий дипольный момент, коэффициент экстинкции), введение которых в кремнийорганические полимеры может изменить физико-механические свойства материалов на их основе и расширить область их применения в качестве “умных материалов”, способных контролируемо и обратимо изменять свои свойства при определенном внешнем воздействии.

В представленной работе были получены полисилоксаны с мезоионными фрагментами разной структуры, распределенными по концам и в основной цепи реакцией гидросилилирования (Рис.1).

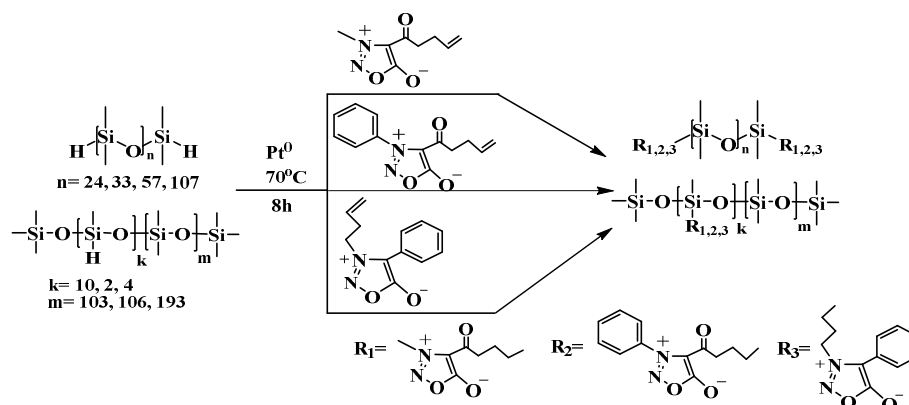


Рис. 1. Гидросилилирование полисилоксанов.

Полученные полисилоксаны с мезоионными группами были исследованы комплексом физико-химических методов (ЯМР, ГПХ, ДСК, реологические испытания). По результатам термических исследований у модифицированных полисилоксанов отсутствуют характерные данному виду полимеров температуры холодной кристаллизации и плавления, что говорит о подавлении кристаллизации ПДМС. По результатам реологических исследований у полимеров с мезоионными группами наблюдается рост энергии активации вязкого течения, причем вязкость не зависит от скорости сдвига, т.е. они ведут себя как Ньютоновские жидкости.

Список публикаций:

[1] И.И. Шакуров, Е.С. Транкина, И.А. Черепанов, Синтез реакционноспособных сиднонилзамещенных силанов, *ИНЭОС OPEN*, 2025. doi: 10.32931/io2562a

Автор:
И.И.

Шакуров

Руководитель:

к.х.н., с.н.с. Транкина Е. С. 28.02.2025

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ АКТЮАТОРОВ

БАБКИН Александр Игоревич

аспирант 2-го года обучения

1.4.8. «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Шакурова Ивана Ивановича

В настоящее время развитие технологий автоматизации, робототехники и биомедицинской инженерии предполагает разработку новых материалов, способных адаптироваться к окружающей среде и выполнять сложные механические задачи. Так, наиболее перспективными устройствами для выполнения робототехнических и биомеханических задач являются системы на основе электроактивных полимеров (ЭАП), приводимых в действие электричеством. ЭАП, в свою очередь, делятся на два больших класса – непроводящие, активируемые электрическим полем, и ионные, способные управляться еще и изменением параметров среды.

Актюаторы, созданные на основе непроводящих ЭАП, интересны тем, что могут работать в различных средах и широком интервале температур, демонстрируя при этом высокие эксплуатационные характеристики (Рис. 1). Основным компонентом таких устройств является гибкая растягивающаяся мембрана из диэлектрических электроактивных полимеров (ДЭАП), обладающих широким диапазоном модулей упругости в сочетании с малыми механическими потерями, низкой электропроводностью, высокой диэлектрической проницаемостью и достаточной прочностью на разрыв. В качестве материалов для разработки мембран используются, в основном, полиуретаны, полиакрилаты и силиконовые каучуки [1].

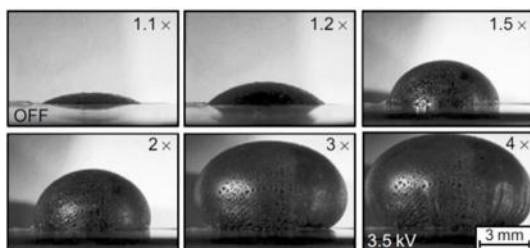


Рис. 1. Деформация полимерной мембраны при низком напряжении.

Особое внимание привлекают полидиметилсилоксановые (ПДМС) эластомеры, обладающие рядом преимуществ по сравнению с другими полимерными материалами. Стабильные электрические и механические свойства, достаточно высокая прочность и низкий модуль упругости в сочетании с экологической безопасностью и биологической инертностью делают материалы на основе ПДМС наиболее перспективными для получения ДЭА. Основным недостатком таких полимеров является низкая диэлектрическая проницаемость, что требует высоких рабочих напряжений и ограничивает практическое применение. Одним из способов повышения диэлектрической проницаемости композита служит химическая модификация ПДМС полярными группами различной природы [2].

Таким образом, подбор полярных заместителей для введения в ПДМС в сочетании с настройкой механических свойств полимера позволяет получать композиционные материалы с заданными свойствами.

Список литературы:

- а) И.В. Безсуднов, А.Г. Хмельницкая, А.А. Калинина, С.А. Пономаренко, *Успехи химии*, 2023, 92, 1-44.
- б) Y. Sheima, Y. Yuts, H. Frauenrath, D. M. Opris, *Macromolecules*, 2021, 54, 5737-5749.

Автор:

Основной докладчик:

Бабкин А.И. 14.03.2025

Шакуров И.И. 14.03.2025

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКИСЛОТНЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН ИЗ КОММЕРЧЕСКИ ДОСТУПНЫХ ПОЛИМЕРОВ НАФИОН.

БУГЕРЯ Алексей Александрович

аспирант 1-го года обучения

лаборатория Фторорганических соединений, №114

Протонпроводящие мембраны на основе перфторированных сульфокислотных полимеров находят широкое применение в самых разных областях - от очистки воды и сенсоров до топливных элементов и проточных редокс аккумуляторов, так как обладают высокой ионной проводимостью, превосходными механическими свойствами и высокой стойкостью к химически агрессивным средам. Самыми распространенными мембранами данного типа являются мембраны Нафион, полученные в 1960-х годах на фирме DuPont Вальтером Гротом. Несмотря на это детали технологии производства мембран Нафион в общедоступной литературе не описаны и является коммерческой тайной. Поэтому актуальной задачей является разработка общедоступной методики изготовления мембран Нафион из коммерчески доступных полимеров. Цель данной работы заключалась в получении протонпроводящих мембран Нафион размером порядка 10×20 см×см и толщиной 10-20 мкм, обладающих высокой протонной проводимостью (50-100 мСм/см), низкой газопроницаемостью (коэффициент пропускания водорода – 3-5 мл/мин·см), высокой устойчивостью к химически агрессивным средам (потеря не более 2-3 масс.% при выдерживании в реактиве Фентона) и хорошими механическими свойствами (предел прочности при растяжении – 35-55 МПа) для возможности их последующего использования в изготовлении топливных элементов.

В работе использовали 3 различных коммерчески доступных порошка полимера Нафион, для которых был проведен сравнительный анализ их физико-химических характеристик методами ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического анализа и рентгено-флуоресцентного анализа. Изучена растворимость данных полимеров в различных растворителях и возможность получения мембран методом полива из дисперсий. На данной этапе работы установлено, что наилучшими характеристиками обладают мембраны, полученные с использованием в качестве растворителя этиленгликоля или сульфолана.

Полученные в работе мембраны обладают сравнимыми характеристиками с коммерчески доступными образцами готовых мембран, что было установлено анализом мембран методами: термогравиметрического анализа, ИК-Фурье спектроскопии, рентгено-флуоресцентного анализа, определения эквивалентной массы, механических свойств мембран, газопроницаемости и протонной проводимости.

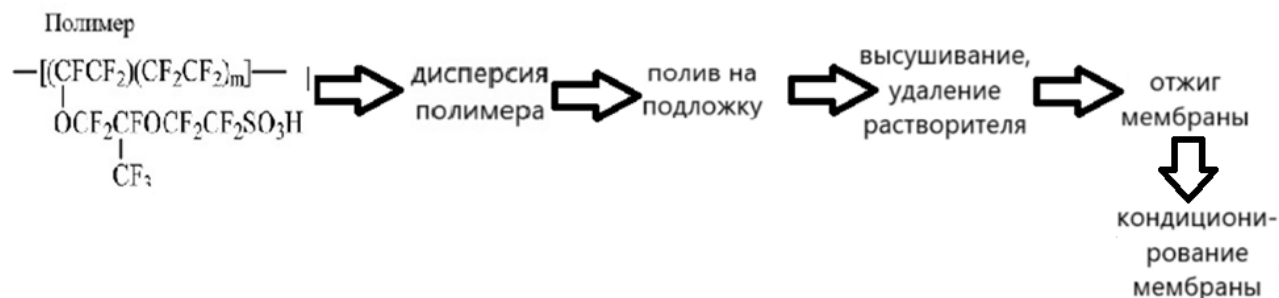


Схема 1. Этапы получения мембраны из коммерчески доступного полимера.

Автор:

асп. Бугеря А.А.

Руководитель:

к.х.н., с.н.с. Тютюнов А.А.

СИНТЕЗ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКИСЛОТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

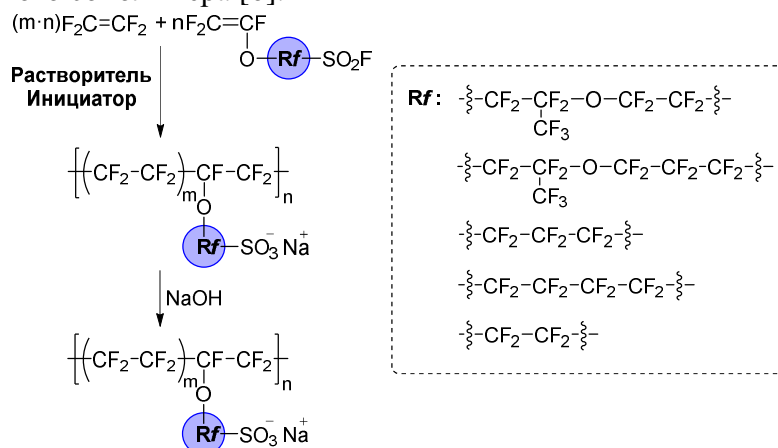
КУАНДЫКОВ Дмитрий Максимович

аспирант 1-го года обучения

1.4.3 «Органическая химия»

Содоклад к работе Бугери Алексея Александровича

Перфторированные сульфокислотные полимерные мембраны благодаря отличной стойкости к химически агрессивным средам и возможности трансфера заряженных частиц имеют множество электрохимических приложений. Наиболее распространено их применение в хлор-щелочных электролизёрах и топливных элементах [а]. Полимер, из которого состоит перфторированная мембрана, в большинстве случаев является сополимером тетрафторэтилена и перфторированного винилового мономера. Тетрафторэтилен (ТФЭ) при нормальных условиях — это взрывоопасный газ, легко вступающий в реакцию гомополимеризации с образованием политетрафторэтилена (тефлона). Поэтому проведение реакции с ТФЭ требует специальных условий и оборудования. Соотношения прореагировавшего ТФЭ и винилового мономера важно контролировать в процессе полимеризации, так как оно сильно влияет на свойство полученного сополимера [б].



Получение сополимеров осуществляется двумя методами – полимеризация в растворе или полимеризация в эмульсии. При полимеризации в растворе используют фторированные углеводороды в качестве растворителя и пероксиды в качестве инициатора полимеризации [в]. Данный метод позволяет проводить реакции на большие загрузки винилового мономера, однако он отличается меньшими выходами сополимера. При полимеризации в эмульсии реакция проводится в водной среде с добавлением персульфатов в качестве инициатора реакции и ПАВ [г]. Проведение реакции в эмульсии позволяет получать сополимер с большим выходом и большой молекулярной массой, однако используются низкие загрузки винилового мономера и требуется очистка от токсичных перфторированных ПАВ. Несмотря на это, полимеризация в эмульсии является на данный момент самым распространённым методом получения перфторированных сульфокислотных сополимеров.

Список литературы:

- а) Grot Walther. Fluorinated ionomers. Second ed. Elsevier, 2011. P. 11-48.
- б) Kusoglu A., Weber A.Z. Chem Rev., 2017. V. 117, № 3. P. 987–1104.
- в) W.G. Grot, US Patent 5,281,680, assigned to DuPont, Jan. 25, 1994.
- г) G. Quarderer, S. Katti, Polymer Eng. Sci., 1993, V. 33(9), P. 564–572.

Автор:

Основной докладчик:

14.03.2025

Куандыков Д.М.

Бугери А.А.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ

КОВАЛЕВА Мария Алексеевна

аспирант первого года обучения

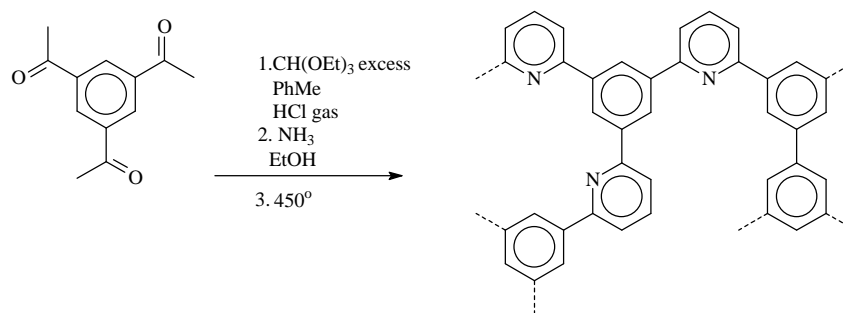
лаборатория **Стереохимии сорбционных процессов, №314**

Микропористые углеродные материалы в настоящее время являются весьма востребованными и повсеместно используются в широком спектре технологически важных процессов, включая разделение и хранение газов, гетерогенные носители катализаторов, очистку воды, электрохимию, а также развивающиеся области генерации и хранения энергии. Причем наиболее активно используются азотсодержащие углеродные материалы.

Задачи, которые ставились в отчетный период, включали в себя: - получение азотсодержащих полимеров - полифениленпиридинов разнообразного строения и пирополимеров на их основе; - изучение состава и строения синтезированных полимеров и их вторичных структур.

Одним из подходов к синтезу полифениленпиридинов являлся метод, использующий в качестве мономера трифункциональное соединение – 1,3,5-триацетилбензол, что *априори* приводило к получению трёхмерных микропористых полимеров (Схема 1).

Схема 1



Это позволило получать полимеры с содержанием азота до ~ 8%, что соответствовало соотношению пиридиновых и фентрильных колец равным 1:1.

Полифениленпиридины были синтезированы также на основе дифункциональных ацетилароматических соединений в смеси ортомуравьиного эфира и неполярного растворителя в присутствии кислотного катализатора с последующим переводом методом “one pot” пирилевых солей в пиридиновые фрагменты. Ещё один подход к синтезу полифениленпиридинов состоял в использовании полимераналогичной реакции, заключающейся в прививке пиридиновых фрагментов к микропористой полифениленовой матрице по остаточным ацетильным группам.

Для установления строения и состава полимеров и пирополимеров был проведен ряд исследований. В частности, по данным порометрии полифениленпиридинам, прогретым при 800 и 1000 °С, характерна микропористая структура с размером пор 0,6-0,7 нм.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии пирополимеры полученные при 1000 °С более чем на 90 % имеют графито-графеновую структуру, а азот во вторичных структурах находится в графито- и пиридиноподобном виде.

Список публикаций.

1. Kovalev A. I., Naumkin A.V., Kovaleva M. A., Bukalov S. S., Babich S. A., Revizorova N. S., Lubimov S. E., Khotina I. A., Mezhuев Ya. O. Polyphenylene-pyridines and nitrogen-containing carbon materials based on them // Mendeleev Communications, 2025, V. 35, P. 1-4 DOI:10.71267/mencom.7659.

Автор:

Ковалева М. А., 27.02.2025

Руководитель:

д.х.н., вед. научн. сотр. Хотина И. А., 27.02.2025

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

КОЛЕСНИКОВ Алексей Сергеевич

аспирант 1-ого года

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Ковалевой Марии Алексеевны

Углеродные наноматериалы (УНМ) привлекают внимание и изучаются в различных научных сообществах из-за их необычного разнообразия в сочетании с их доступностью, высокой универсальностью и низкой стоимостью^а. Введение некоторых гетероатомов, таких как азот в особенности, в графитовый каркас, именуемое легированием, вызывает особый интерес. Использование N-легирования позволяет эффективно улучшить поверхностную энергию и реакционную способность графитовых углеродных каркасов с минимальным ущербом для их свойств. N-легирование графитовой решетки влияет как на физические, так и на химические свойства, вследствие чего азотсодержащие УНМ проявляют свои необычные характеристики по сравнению с чистыми углеродными наноматериалами. Легированные атомы азота вызывают «область активации» на графитовой структуре^б, что позволяет этим участкам непосредственно участвовать в каталитической активности по отношению к реакции восстановления кислорода или быть местами закрепления для металлических наночастиц с каталитической активностью. Более того, N-легирование УНМ позволяет изменять их химические свойства. Было выявлено, что азот может прочно связываться с металлами, что приводит к хорошей дисперсии металлов в азотсодержащих УНМ.

Введение азота в каркас может быть достигнуто тремя способами. Один из них — метод химического осаждения из паровой фазы, который встраивает элемент N в углеродную решетку с высоким содержанием N. Вторая и часто используемая процедура — это нагревание смеси гибридов углеродной матрицы и азотсодержащих материалов, таких как меламин, полипиррол, мочевины и другие. Третий метод основан на использовании азотсодержащих полимеров. Особенно многообещающими представляются полимеры, построенные ковалентно связанными ароматическими циклами в π -сопряженные скелеты^в. Углеродные материалы на основе таких полимеров обладают нанопористыми структурами, большими площадями поверхности и высокой химической стабильностью. Такие азотсодержащие полимеры получали в основном металло-комплексным катализом, что требует проведения реакций в сверхчистых условиях и использования дорогостоящих катализаторов.

В отличие от методов синтеза микропористых сопряженных азотсодержащих полимеров, получаемых в основном металло-комплексным катализом, перспективным представляется простой и технологический метод синтеза полифениленпиридинов^г, в основе которого лежит реакция ацетилароматических соединений и ортомуравьиного эфира в присутствии кислотного катализатора с одновременным образованием двух полимеробразующих фрагментов: фендрильного и дизамещенной пирилеевой соли, которая под действием аммиака превращается в производное пиридина.

Список литературы

- а) I. Y. Jeon et al., Chem.–An As. J., 2020, 15(15), 2282-2293.
- б) B. M. Matsagar et al., J. of Mat. Chem. A., 2021, 9(7), 3703- 3728.
- в) F. Xu et al., Mater. Tod., 2017, 20(10), 629-656.
- г) A. I. Kovalev et al., J. Compos. Sci., 2023, 7, 359.

Автор: _____ Колесников А.С. 14.03.24
Основной докладчик: _____ Ковалева М.А. 14.03.24

ВОЗДЕЙСТВИЕ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ $H_2O/DMCO$ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

БАРАННИКОВА Лада Владимировна
аспирант 1-ого года
лаборатория криохимии биополимеров, №322

Криогели поливинилового спирта (КГПВС) – макропористые гетерофазные студни, которые получают в процессе замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и размораживания раствора поливинилового спирта (ПВС) [1]. Криогели ПВС находят применение в биотехнологии, медицине, пищевой промышленности и других отраслях. Сравнительно недавно криогели ПВС начали использовать для реставрационной очистки произведений искусства. Сейчас водные криогели ПВС являются материалами для удаления гидрофильных загрязнений с поверхности картин [2]. Однако в некоторых случаях, например, для удаления копоти и потемневшей олифы с икон, требуются применение органических растворителей, таких как диметилсульфоксид (ДМСО), либо смеси растворителей вода-ДМСО.

Целями настоящей работы являются разработка простых подходов к созданию органических криогелей поливинилового спирта с различным составом жидкой фазы. В работе были сформированы водные КГПВС с концентрациями полимера от 10 до 14 г/дл. Далее образцы были насыщены смешанными растворителями состава вода/ДМСО в варьируемых соотношениях. У полученных «вторичных» КГПВС были оценены геометрические размеры, модули упругости E и температура плавления. Показано, что наибольшие значения модуля Юнга достигаются у образцов, насыщенных в смеси растворителей при их соотношении 1:1.

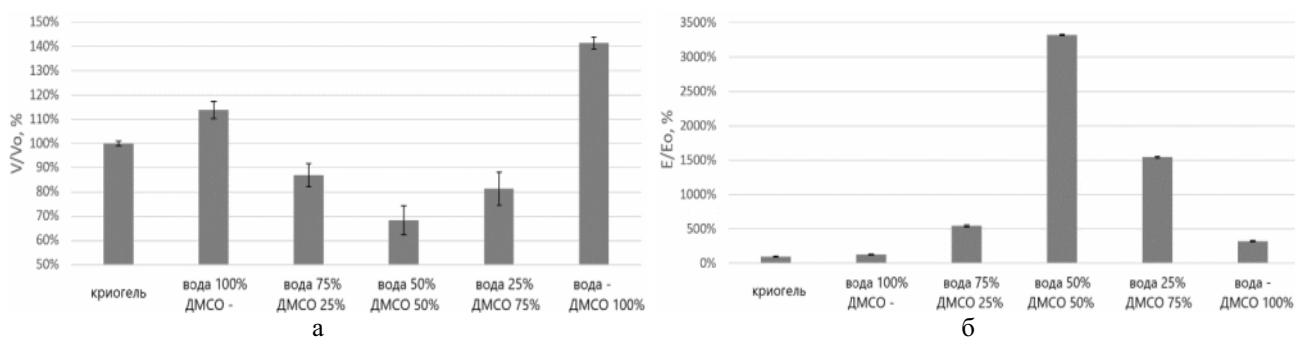


Рисунок 1. Зависимости объема (а) и модуля Юнга (б) от соотношения $H_2O/DMCO$ для КГПВС, полученных из водного раствора полимера с концентрацией 10 г/дл.

Таким образом, нами получены криогели поливинилового спирта с различным составом жидкой фазы вода-ДМСО. Показано, что такие криогели поливинилового спирта могут быть использованы в качестве материалов для реставрационной расчистки произведений искусства.

Автор:

_____ Баранникова Л.В.

Руководитель:

_____ Колосова О.Ю.

27.02.2025

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

ЗАВАЛЮЕВ Владислав Юрьевич

аспирант 1-го года

1.4.3. Органическая химия

Содоклад к работе Баранниковой Лады Владимировны

Гелевые материалы представляют собой полимерные структуры, в которых макромолекулы образуют пространственную сетку, закрепленную различными связями. Природа этих связей и морфология сеток определяются химическим строением и способом получения гелей.

Существует два принципиальных пути получения гелей (рис. 1): во-первых, через набухание полимера или ксерогеля (макромолекулярного каркаса геля без молекул растворителя) в подходящей низкомолекулярной жидкости; во-вторых, через формирование геля в жидкой среде из раствора или коллоидной дисперсии полимера-гелеобразователя [а].



Рис.1. Обобщённая схема методов формирования полимерных гелей.

При растворении гелеобразующего полимера в воде можно получить нековалентные физические гидрогели. Частным случаем таких гелей являются криогели, которые образуются в результате замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания полимерных растворов или коллоидно-дисперсных систем. При этом обязательным условием формирования данных гелей является кристаллизация основной массы низкомолекулярного растворителя [б]. На свойства криогелей оказывают влияние множество факторов: характеристики полимера, температура замораживания, скорость оттаивания, количество циклов замораживания-оттаивания, внесенные добавки низкомолекулярных веществ, и выбор растворителя.

В настоящее время большой интерес представляют криогели на основе поливинилового спирта (КГПВС). В первую очередь, это связано с простотой получения данных материалов и дешевизной исходных веществ [в]. Чаще всего в качестве растворителя для получения КГПВС используются вода и диметилсульфоксид. Однако, физико-химические свойства криогелей ПВС, полученных из разных растворителей достаточно сильно отличаются. В связи с этим исследование влияния состава растворителя на криотропное гелеобразование, а также на свойства образующихся материалов является перспективным направлением для исследований.

[а] V.I. Lozinsky, Usp.Khim, 2002, 71(6), 559-579.

[б] V.I. Lozinsky, Usp. Khim, 1998, 67(7), 641-655

[в] D.A. Michurov, O.Yu. Kolosova, V.I. Lozinsky, Bull. Univer. of Karaganda, 2023, 107(3), 75-86.

Автор:

Основной докладчик:

(В.Ю. Завалюев)

(Л.В. Баранникова)

14.03.2025

«Выпускники ВУЗов»

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА 4-(ТРИФТОРМЕТИЛ)ТИОКУМАРИНОВ

ГОЛУБЕВ Игорь Маратович

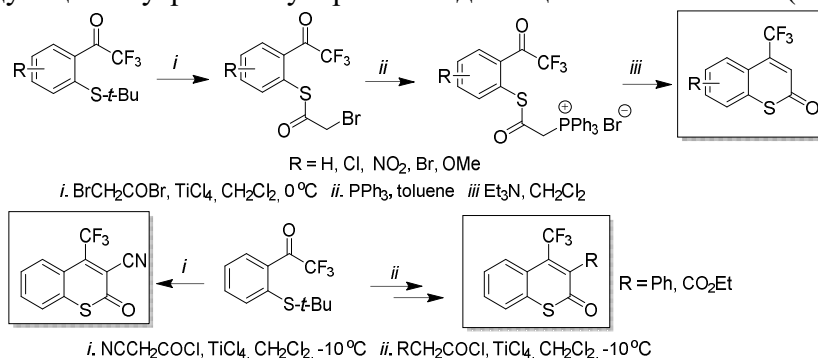
выпускник специалитета ХФТ РХТУ им. Д.И. Менделеева 2025 г.

лаборатория **Физиологически активных фторорганических соединений** (№115)

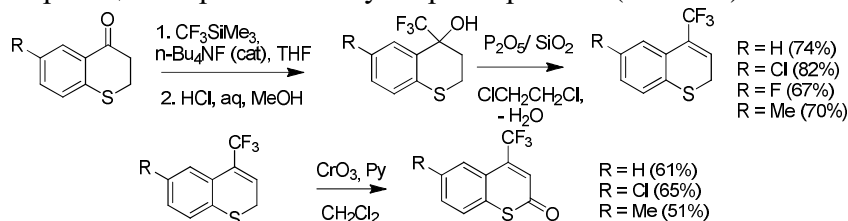
Тиокумарины (2*H*-тиохромен-2-оны) являются структурными аналогами кумаринов, в которых атом кислорода пиранового ядра заменен атомом серы. В последнее время наблюдается существенное увеличение интереса химиков-синтетиков и фармакологов к тиокумаринам. Однако изучение химических и биологических свойств тиокумаринов, и особенно 4-алкил(арил)тиокумаринов, затруднено вследствие сложности их синтеза.

4-(Трифторметил)тиокумарины не описаны в литературе. В то же время родственные кумарины, в частности 7-амино- и 7-гидрокси-4-(трифторметил)кумарины, и их производные, нашли широкое применение на практике (флуоресцентные образцы в различных исследованиях), в сельском хозяйстве и медицине. Целью данного исследования является разработка удобных методов синтеза 4-(трифторметил)тиокумаринов.

Нами разработан удобный метод синтеза 4-(трифторметил)тиокумаринов исходя из 2-*трет*-бутилтио-трифторацетофенонов. Конструирование тиопиранового цикла осуществлялось реакцией *S*-ацилирования 2-*трет*-бутилтио-трифторацетофенонов бромацетилбромидом с последующим образованием фосфониевой соли путем обработки трифенилфосфином и дальнейшей внутримолекулярной реакцией Виттига. 3-Замещенные 4-(трифторметил)тиокумарины были синтезированы реакцией *S*-ацилирования 2-*трет*-бутилтио-трифторацетофенонов ацетилхлоридами, имеющими активную метиленовую группу, с последующей внутримолекулярной конденсацией Кневенагеля (*схема 1*).



Нами был также разработан альтернативный подход к синтезу 4-(трифторметил)тиокумаринов реакцией дегидратации 4-*CF*₃-тиохромен-4-олов с использованием пятиоксида фосфора на силикагеле с последующим окислением по метиленовой группе тиопиранового цикла образующихся тioxроменов (окислитель – CrO₃ в присутствии пиридина). Исходные 4-*CF*₃-тиохромен-4-олы получали из легкодоступных 1-тиохромен-4-онов реакцией с реагентом Рупперта-Пракаша (*схема 2*).



Список литературы:

[1] Golubev A. S., Golubev I. M. et al. Synthesis of 4-(trifluoromethyl)thiopyranones //Russian Chemical Bulletin – 2024. – Vol. 73. – №. 10. – С. 3045-3054.

Автор:

Голубев И.М.

Руководитель:

с.н.с., к.х.н. Голубев А.С. 28.02.2025

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРАЗОЛАТОВ СЕРЕБРА С БИФЕНИЛАМИ И ХАЛКОНАМИ: СТРОЕНИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

ОЛЬБРЫХ Арина Павловна

выпускник специалитета ВХК РАН РХТУ им. Менделеева 2025г.

Лаборатория гидридов металлов, №119

В нашей лаборатории активно развивается концепция использования циклического пиразолатного комплекса серебра(I) (Схема 1) как платформы для дизайна люминофоров различного строения.

В текущем исследовании было показано, что при взаимодействии $[AgL]_3$ с производными 1,1'-бифенила или 3-фенил-1-(пиридин-2-ил)проп-2-ен-1-оном происходит образование бесконечных колонн, в которых молекула-гость чередуется с $[AgL]_3$. Комплексообразование способствует стабилизации плоской геометрии молекулы-гостя и активации фосфоресценции. В спектре эмиссии комплексов $[AgL]_3$ с пиридинсодержащим халконом наблюдается лиганд-центрированная фосфоресценция в красной области (620 нм) в отличие от синей флуоресценции исходного халкона.[1] В то же время, комплексы с бифенилами проявляют двойственную эмиссию. При возбуждении светом с длиной волны 340 нм наблюдается флуоресценция ($\lambda_{эм} = 400-430$ нм), а при $\lambda_{возб} = 300-320$ нм – фосфоресценция ($\lambda_{эм} = 480-540$ нм). Установлено, что активация фосфоресценции происходит благодаря трем основным факторам: спин-орбитальные взаимодействия из-за эффекта тяжелого атома Ag, снижение колебательной релаксации за счет инкапсуляции молекулы-гостя между $[AgL]_3$ и симметрии комплекса. [2] Наличие двойственной эмиссии позволяет рассматривать эти соединения в качестве кандидатов для функциональных материалов в виде защитных меток или источника белого света.

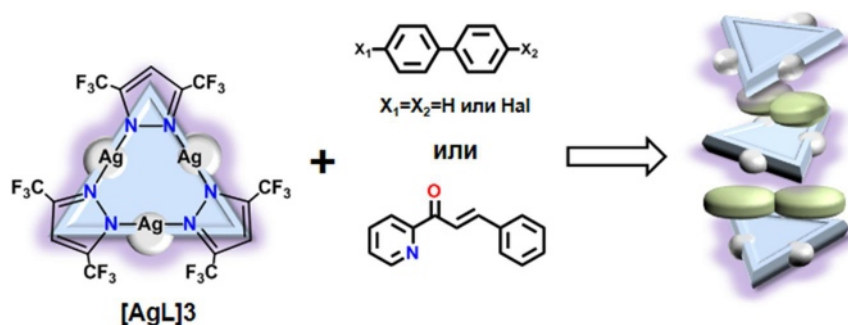


Схема 1. Схема реакции и репрезентация упаковки

Список публикаций:

1. A. P. Olbrykh, A. A. Titov, A. F. Smol'yakov, O. A. Filippov, E.S. Shubina, *Inorganics*, 2023, 11, 175.
2. A. P. Olbrykh, A. V. Tsorieva, V. M. Korshunov, A. F. Smol'yakov, I. A. Godovikov, A. A. Korlykov, I. V. Taydakov, A. A. Titov, O. A. Filippov, E. S. Shubina, *Inorg. Chem. Front.*, 2025, 12, 812-820.

Автор:

(Ольбрых А.П.)

Руководители:

(Титов А.А.)

(Филиппов О.А.)

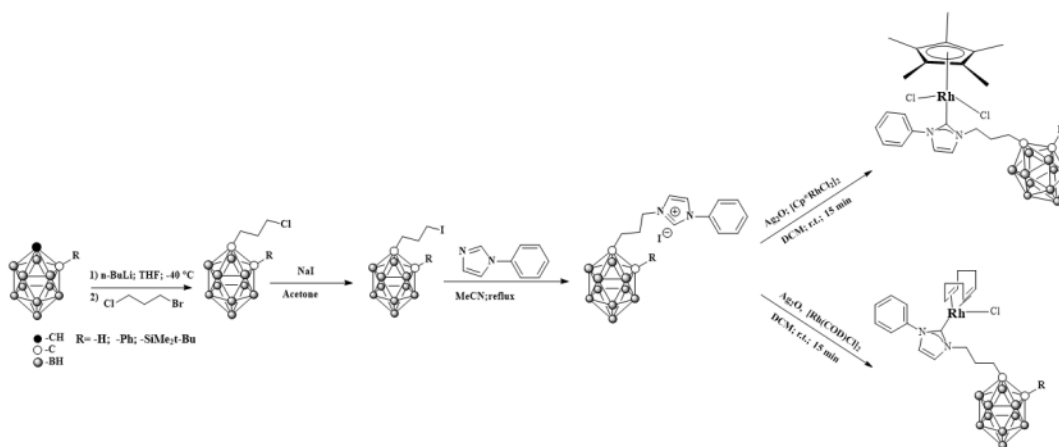
28.02.2025

СИНТЕЗ НОВЫХ КЛОЗО-КАРБОРАНИЛ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

ЭРДЕЛИ Кирилл Андреевич

Выпускник магистратуры НИУ «Высшая школа экономики»
лаборатория Алюминий- и борорганических соединений, №104

Карбораны — это полиэдрические бор-углеродные молекулярные кластеры, которые являются привлекательными в качестве лигандов благодаря своей уникальной геометрии, электронным свойствам и широким возможностям к функционализации. N-Гетероциклические карбены — это монодентантные, двух-электронные донорные лиганды сильного поля, которые приобрели всемирную известность за счет прочного связывания с металлом и превосходной стабилизирующей способностью для каталитически активных комплексов. Однако соединения с сочетанием этих двух структурных фрагментов изучено достаточно слабо, хотя могут проявлять интересные каталитические и биологически активные свойства.



В результате работы были получены новые *клозо*-карборанил имидазолиевые соли-прекурсоры для генерации соответствующих N-гетероциклических карбеновых лигандов, а также 16-ти и 18-ти электронные комплексы родия на их основе с различной степенью стерической напряжённости заместителей при атоме углерода карборанового каркаса. Все полученные соединения были охарактеризованы методами мультядерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{11}B и ^{13}C , масс-спектрометрией высокого разрешения и рентгеноструктурным анализом.

Автор:

Руководитель:

Руководитель:

_____ К.Э. Эрдели
_____ С.В. Тимофеев
_____ С.А. Ануфриев
28.02.2025

НОСИТЕЛИ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛ-2-ПИРРОЛИДОНА

НИКОЛАЕВ Станислав Александрович

Выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева
Института химии и проблем устойчивого развития
кафедры биоматериалов 2025г.

лаборатория Гетероцепных полимеров, № 302

Целью работы является синтез амфифильного блок-сополимера, построенного гидрофильными остатками N-винил-2-пирролидона и гидрофобными остатками лактида, установление закономерностей самосборки цепей в водных средах с образованием наноразмерных агрегатов, обладающих потенциалом применения в качестве носителей противоопухолевых препаратов.

Радикальной полимеризацией N-винил-2-пирролидона инициируемой 2,2-азобисизобутиронитрилом (AIBN) с использованием в качестве передатчика цепи 2-меркаптоэтанола и последующей полимеризацией лактида, катализируемой $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, получен поли(N-винил-2-пирролидон)-блок-поли(лактид) (рисунок 1). Строение синтезированного блок-сополимера охарактеризовано методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ИК спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

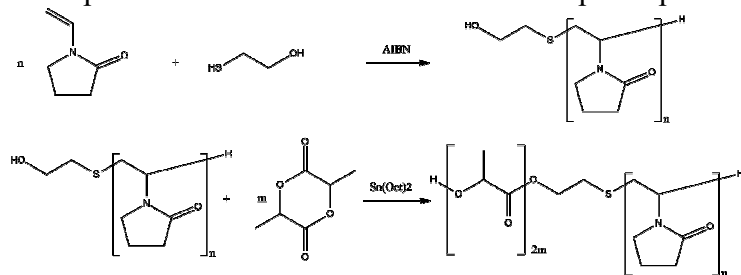


Рисунок 1. Схема получения поли(N-винил-2-пирролидон)-блок-поли(лактида)

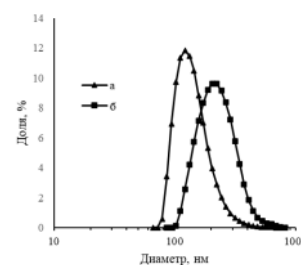


Рисунок 2. Распределение наночастиц по диаметрам: а – числовое, б – по интенсивности

Методом динамического лазерного светорассеяния показано, что синтезированные макромолекулы способны к самосборке в водной среде с образованием наноразмерных агрегатов со среднечисловым диаметром 139 нм (рисунок 2а), усредненным по интенсивности диаметром 220 нм (рисунок 2б) и унимодальным распределением частиц по диаметрам. Для амфифильных макромолекул поли(N-винил-2-пирролидон)-блок-поли(лактид) получена изотерма поверхностного натяжения при температуре 293 К, а также определена критическая концентрация агрегации (мицеллообразования). На примере иммобилизации темозоломида показана принципиальная возможность солубилизации (включения) противоопухолевых препаратов в агрегаты амфифильных макромолекул поли(N-винил-2-пирролидон)-блок-поли(лактид). Планируется варьирование молекулярной массы гидрофильного и гидрофобного блока, расширение ассортимента иммобилизованных лекарств, установление кинетических закономерностей их высвобождения, а также проведение биологических исследований *in vivo* и *in vitro*.

Автор:

С.А. Николаев

Руководитель:

Я.О. Межуев

Дата: 28 февраля 2025 года

КИНЕТИКА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

СОЛДАТОВА Анастасия Викторовна

Выпускник магистратуры, РХТУ, Институт химии и проблем устойчивого развития,
2025г.

лаборатория Гетероцепных полимеров, №302

Целью работы является установление механизма окислительной полимеризации ароматических аминов посредством исследования кинетики полимеризации анилина в присутствии метиленового синего, моделирующего хинондииминные фрагменты полимерной цепи и применения расчетных методов квантовой химии. Показано, что метиленовый синий способен окислять анилин до соответствующего катион-радикала лишь в аргоновой матрице при температуре 77 К и воздействии излучения длиной волны 365 нм (рис. 1 А и рис. 1В). Данное обстоятельство позволяет предположить невозможность образования катион-радикалов анилина при непосредственном окислении мономера, образующимся в реакции полианилином, как это предполагается в литературе.

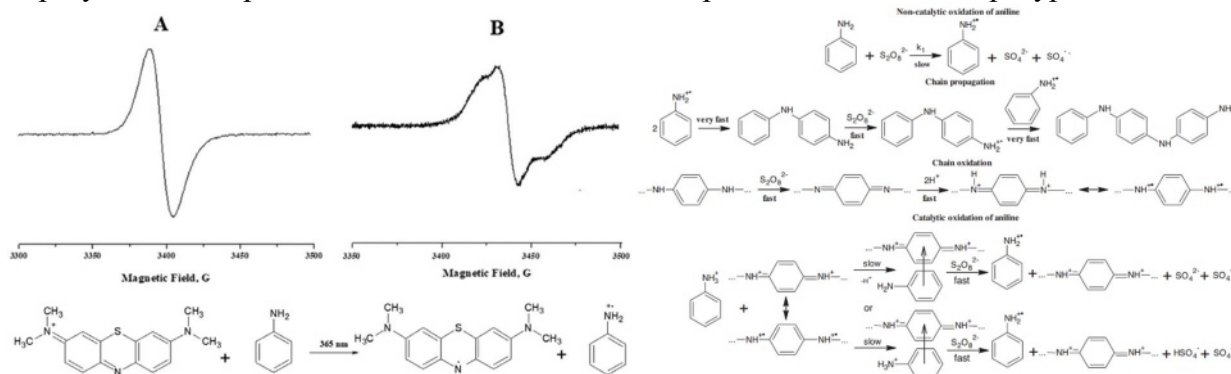


Рисунок 1. ЭПР спектры: А – красителя метиленового синего при температуре 284К и В – метиленового синего обработанного анилином (77 К, облучение УФ излучением длиной волны 365 нм). С – механизм окислительной полимеризации анилина.

Обнаружено, что константы скорости как каталитической, так и некаталитической стадий (рис. 1С) окислительной полимеризации анилина обратно пропорциональны квадратному корню из концентрации димеров метиленового синего, что согласуется с образованием комплексов с переносом заряда между анилином и метиленовым синим, а также анилином и хинондииминными фрагментами полимерной цепи и их последующим быстрым окислением пероксодисульфат-анионом. Предположение об образовании комплексов с переносом заряда между мономером и хинондииминными фрагментами цепи полианилина подтверждено квантово-химическими расчетами методом DFT при использовании функционала PBE0 (базис 6-311G*) с учетом поправки на дисперсионные взаимодействия D4 и влияния растворителя в рамках модели CPCM.

Методом AM1 показано, что при переходе от рекомбинации катион-радикалов анилина между собой к рекомбинации катион-радикалов анилина с катион-радикалами тримера анилина происходит смена основного направления сближения с C/N на N/N с последующей семидиновой перегруппировкой, что объясняет высокую *para*-селективность окислительной полимеризации анилина.

Автор:

Солдатова А.В.

Руководитель:

Межуев Я.О. Дата: 28.02.2025

ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА С АМИНОКИСЛОТАМИ И БЕЛКАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ

МОСКАЛЕВ Кирилл Дмитриевич
 выпускник магистратуры МФТИ 2025г,
 Физтех-школа Биологической и Медицинской Физики (ФБМФ)
 лаборатория Механизмов реакций, №110

Одной из актуальных проблем современной медицины является устранение возникновения устойчивости к лекарственным препаратам, что снижает их эффективность при лечении различных заболеваний. Это стимулирует ученых к модификации уже известных биологически активных соединений, например путем введения металлоорганических фрагментов, содержащие такие биогенные металлы как Fe, Mn, Co и др. Интерес к биогенным металлам обусловлен их ключевой ролью в биологических процессах. Они могут выступать кофакторами ферментов, участвовать в регуляции клеточного метаболизма и влиять на структуру белков. Взаимодействие биогенных металлов с белками определяется наличием в аминокислотах донорных групп, способных образовывать координационные связи. Для дальнейшего углубленного изучения необходимо доказать избирательное взаимодействие металлоорганических соединений с отдельными аминокислотами, входящих в состав белков. Известно, что производные цимантрена проявляют противораковую, противовирусную и другие биологические активности. Кроме того, цимантрен целенаправленно включают в различные биологически активные молекулы для повышения их клеточной проницаемости.

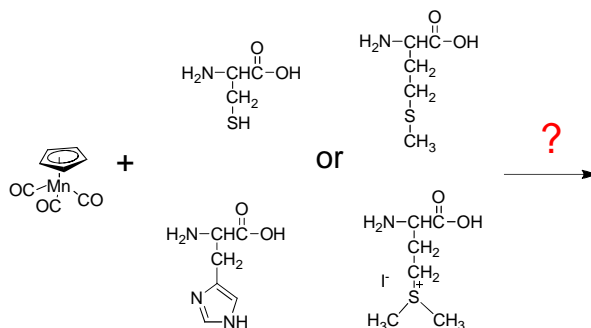


Рис 1. Структура цимантрена и структуры аминокислот

В данной работе исследовались межмолекулярные взаимодействия цимантрена и его триазольного производного с аминокислотами (цистеином, метионином, гистидином, метилметионинсульфония иодидом), а также альбуминами в условиях облучения и темновой реакции различными физико-химическими методами (ИК, УФ и флуоресцентной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, методом динамического светорассеяния и т.д.). Полученные результаты позволяют лучше понять механизм взаимодействия цимантрена и их производных с биомолекулами и их возможное применение в биомедицинских исследованиях.

Автор:

Москалев К.Д.

Руководитель:

к.х.н., с.н.с. Келбышева Е.С.

к.х.н., с.н.с. Родионов А.Н.

28.02.2024

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ФАВИПИРАВИРА

ПОСЫПАЙКО *Елизавета Евгеньевна*

выпускник ВХК РАН РХТУ им. Менделеева 2025 г.
лаборатория Рентгеноструктурных исследований, №201

6-фтор-3-гидроксипиразин-2-карбоксамид, широко известный как Фавипиравир (Fav), зарекомендовал себя как эффективное средство для лечения COVID-19 в России, включенное в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов. Однако плохая растворимость и таблетруемость делают действующее вещество менее биодоступным; таким образом, кристаллизация фавипиравира с коформерами имеет практическое значение для фармацевтической промышленности. Коформеры на основе пиридиновых и триазиновых циклов, такие как 4-аминопиридин (NH_2py), 2-пиридон (pyOH) и 5-азацитидин (Az), были выбраны из-за их плоской структуры и основной природы. Синтезированы четыре сокристалла 4-аминопиридина (1:1), кристаллизованных из этанола, ацетона, метанола, ацетонитрила и бутилацетата. Два сокристалла фавипиравира и 2-пиридона (1:1) были получены путем перекристаллизации из раствора этанола-ацетона и смеси толуола с этанолом. Из-за плохой растворимости нуклеозида 5-азацитидина в большинстве доступных растворителей перекристаллизация проводилась в смеси этанола и воды. Стабильность многокомпонентных кристаллов на основе фавипиравира могла быть достигнута за счет комбинации водородных связей и стэкинговых взаимодействий.

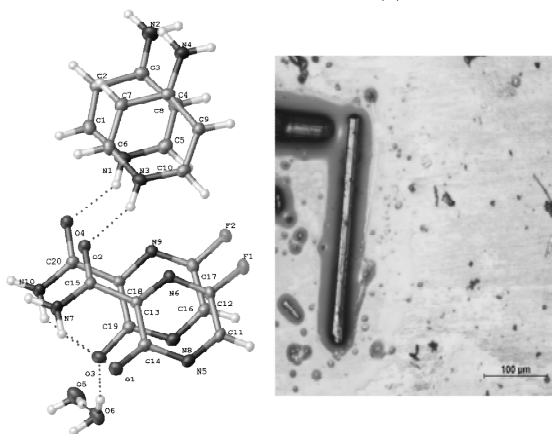


Рисунок. 1. Фрагмент кристаллической структуры (а) и снимок сокристалла (б)
Fav: NH_2py : H_2O .

В докладе будут представлены результаты по сокристаллизации в виде 6 сокристаллов (рис.1). Сокристаллы были охарактеризованы с использованием рентгеновской дифракции монокристалла, порошковой рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и инфракрасной спектроскопии. Основные типы межмолекулярных взаимодействий были охарактеризованы с использованием квантово-химических расчетов.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 20-13-00241

Список публикаций:

Автор: _____

Посыпайко Е.Е.

Руководители: _____

в.н.с., д.х.н., проф. РАН Корлюков А.А.

28.02.2025

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ В СОКРИСТАЛЛАХ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА -И ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА F_xTCNQ (X=0,1,2)

ФЕДОНИН Антон Павлович

Выпускник магистратуры КФУ, Химический институт им. А. М. Бутлерова
лаборатория ДМИ, г. Казань, ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное
подразделение ФИЦ КазНЦ РАН 2025 г.

В настоящее время, сокристаллы на основе делокализованных π -систем вызывают большой интерес в силу своих уникальных свойств, благодаря которым они находят применение в молекулярной электронике. Одним из основных факторов, влияющих на функциональные свойства сокристаллов, является их супрамолекулярная организация молекул, которая зависит от донорных и акцепторных свойств компонентов, их состава, размеров и функциональных групп. Различная упаковка молекул донора и акцептора в сокристалле и их взаимная ориентация может приводить к различным физическим свойствам.

Данная работа посвящена изучению влияния различных заместителей на супрамолекулярную организацию молекул в сокристаллах комплексов с переносом заряда. В ходе работы, нашим коллективом были исследованы сокристаллы на основе антрацена и его моно- и диметилзамещенного производного с молекулами тетрацианохинодимера (TCNQ) и его фтор-производных[1]:



Схема 1. Структура Донорных и акцепторных компонент

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 21-13-00220. Автор также выражает благодарность всем соавторам данной работы.

Список публикаций:

1. K. A. Ivshin, K. E. Metlushka, A. P. Fedonin, K. S. Latypov, V. V. Khrizanforova, Y. N. Budnikova, A. E. Vandyukov, A. G. Kiiamov, A. I. Laskin, S. E. Avdoshenko, M. Knupfer, O. N. Kataeva // Cryst. Growth Des., 2023, 23(2) 954.

Автор: _____

Федонин А.П.

Руководители: _____

Д.х.н., г.н.с. Катаева О.Н.

К.х.н., с.н.с. Вологжанина А.В.

28.02.2025

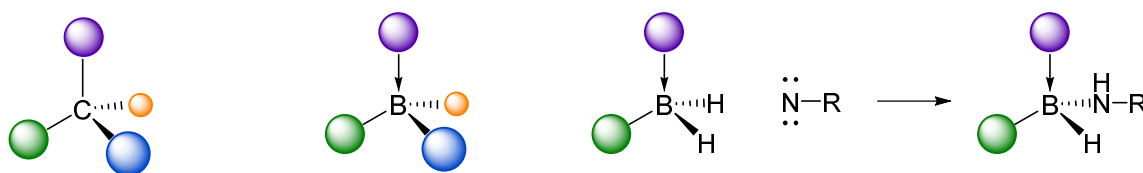
РЕАКЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВНЕДРЕНИЯ НИТРЕНОВ В БОРАНЫ

АЛЕКСЕЕВ Никита Валерьевич

Выпускник химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Лаборатория **Функциональных элементоорганических соединений, №133**

В настоящее время известно огромное число каталитических методов синтеза соединений с асимметрическим атомом углерода, однако методы синтеза хиральных соединений бора остаются малоизученными. Целью данной работы стала разработка нового подхода к созданию соединений с хиральным атомом бора на основе неизвестной ранее реакции внедрения нитренов в связь В-Н.

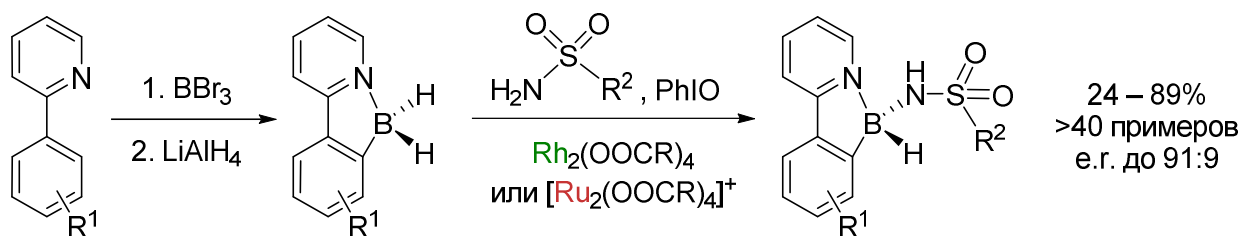


много методов синтеза

мало методов синтеза

нет опубликованных примеров

Исходные бораны были получены действием BBr_3 на замещенные 2-фенилпиридины с последующим восстановлением алюмогидридом лития. В качестве источников нитренов были использованы различные сульфонамиды и сульфаматы. Реакция катализировалась карбоксилатами родия и рутения; для синтеза хиральных соединений использовались катализаторы, полученные из оптически чистых аминокислот.



Была получена представительная серия продуктов внедрения с выходами 24-89% и энантиоселективностью до 91:9 e.r.

Автор

Н.В. Алексеев

Руководитель

д.х.н. Д.С. Перекалин

28.02.2025

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА И РУТЕНИЯ(II)

МОСОВ Данила Олегович

выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева 2025 г.

Лаборатория алифатических борорганических соединений, №127

Получение клатрохелатных гексазамещённых комплексов железа(II) представляет значительный интерес в контексте разработки методов направленной функционализации макробициклических систем. Предложенный нами синтетический подход (схема 1) основан на нуклеофильном замещении гексахлороклатрохелата $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BPh})_2$ (1), где *in situ* генерируемое в присутствии органического основания анионное производное 1,2-фенилендиамина замещает два соседних атома хлора, селективно образуя дигидрохиноксалинклатрохелат $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_2(\text{H}_2\text{QnGm})(\text{BPh})_2$ (2). Ключевым этапом методики стало мягкое окисление ранее упомянутого комплекса диоксидом свинца в тетрагидрофуране, приведшее к клатрохелату $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_2(\text{QnGm})(\text{BPh})_2$ (3) с ароматическим реберным фрагментом.

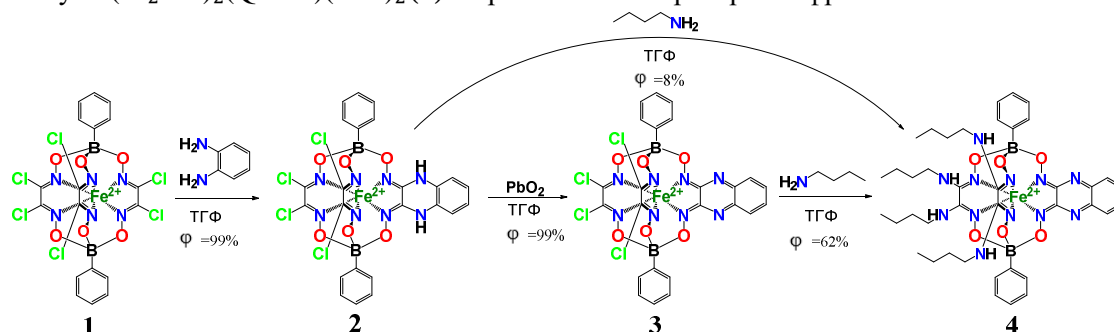


Схема 1. Реберная функционализация хиноксалинсодержащего клатрохелата железа(II).

Использованный подход позволяет увеличить скорость нуклеофильного замещения терминальных атомов хлора, преодолеть ограничение числа замещаемых азотом атомов галогена (4 в классических системах) и выделить гексааминклатрохелат $\text{Fe}((\text{BuNH})_2\text{Gm})_2(\text{QnGm})(\text{BPh})_2$ (4) с высоким выходом. Использование нового тетрахлороглиоксимата железа(II) (3) обеспечивает не только высокие выходы реакций нуклеофильного замещения N-нуклеофилами, но и открывает перспективы последующей лёгкой функционализации клатрохелата S- и O-нуклеофилами в мягких условиях.

Также, нами был предложен альтернативный (Схема 2) подход к получению реакционноспособных гексахлороклатрохелатов рутения(II). Сольвато-комплекс $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{L}_2]$ (5), используемый в качестве соединения-донора ионов металла приводит к получению макробициклических клатрохелатных предшественников с большим выходом, чем в ранее описанных методиках. Из такого гексахлороклатрохелатного предшественника $\text{Ru}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{B4-(tBu-Ph)})_2$ (6) нами был получен дифункционализованный клатрохелат рутения(II) с терминальными фенантренильными группами (7) для его иммобилизации на практически важные углеродные материалы, как потенциальный электро(пре)катализатор реакции выделения водорода $2\text{H}^+/\text{H}_2$ и ДНК-интеркалятор.

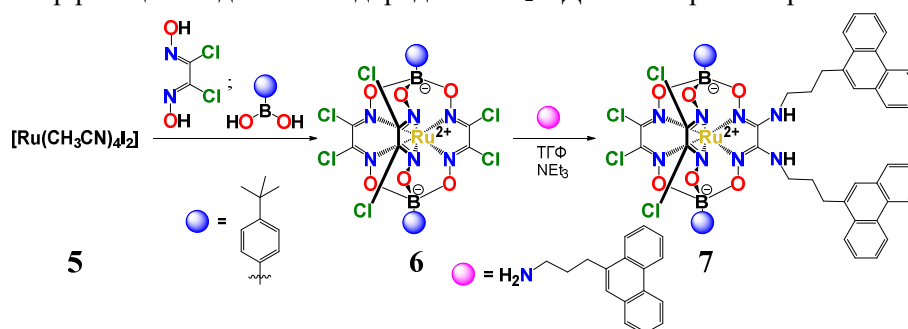


Схема 2. Получение и реберная функционализация клатрохелата рутения(II).

Автор:
Руководитель:

Д. О. Мосов
А. С. Чуприн 20.02.2025

СИНТЕЗ ПОРФИРИНАТО-СШИТЫХ ПИРИДИНОКСИМАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

СТАДНИК Николай Иванович

Выпускник магистратуры РТУ МИРЭА 2025 г.

лаборатория **Алифатических борганических соединений, №127**

Комплексы металлов с порфиринами известны своими светопоглощающими свойствами, благодаря которым могут выступать в качестве фотокатализаторов в таких процессах, как синтез водорода и окисление органических соединений. Однако, в ходе таких процессов возможно разрушение структуры порфирина в условиях окисления или длительного воздействия излучения. В свою очередь, клатрохелаты обладают высокой химической и фотостабильностью, поэтому создание гибридных комплексов порфиригато-сшитых клатрохелатов является перспективным решением проблемы деградации порфириновых катализаторов благодаря сочетанию их каталитических свойств с устойчивостью клатрохелатов.

Наиболее подходящей реакцией получения тетрапирроло-сшитых клатрохелатов является темплатная сборка на матрице иона переходного металла (Рис. 1). Мы провели ряд таких реакций с получением порфиригато-сшитых клатрохелатов с цирконий- и гафнийсодержащим апикальным фрагментом и различными противоионами для дальнейшего испытания фотокаталитической активности данных соединений.

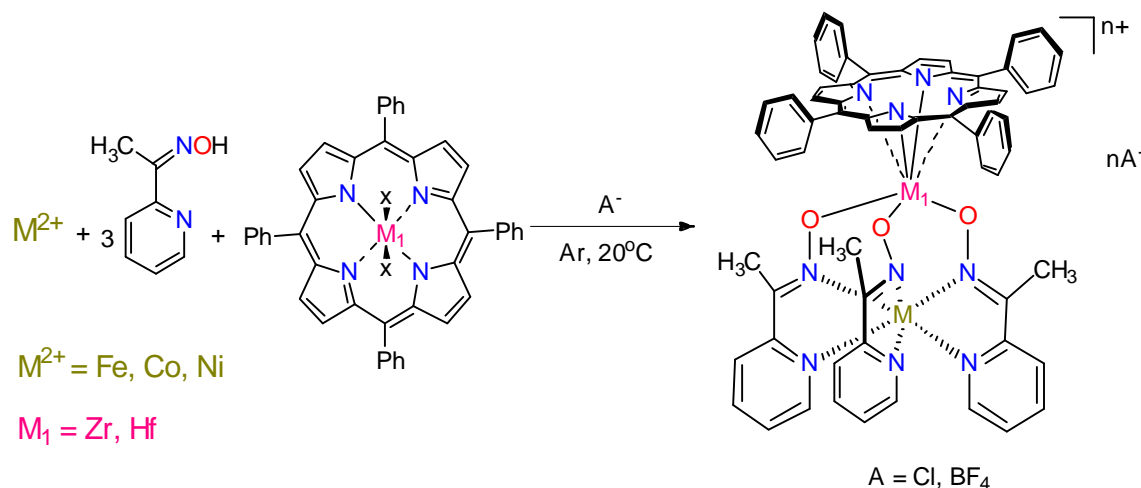


Рис. 1 – Темплатный синтез порфиригато-сшитых пиридиноксиматов.

Полученные клатрохелаты были охарактеризованы методами ЭСП, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также для некоторых комплексов были получены данные рентгеноструктурного анализа.

Автор:

Стадник Н. И

Руководители:

м.н.с. Белова С. А.

д.х.н. Белов А. С.

28.02.2025

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ 3,5-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ПИРАЗОЛАТОВ Cu(I) И Ag(I) С БИДЕНТАТНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

ЯКОВЛЕВ Глеб Борисович
выпускник ВХК РАН 2025г

Лаборатория гидридов металлов, №119

Изучение фотофизических свойств координационных соединений является важной и актуальной задачей современной химии. В работах нашей лаборатории было показано, что комплексы циклических пиразолатов меди (I) и серебра(I) ($[MPz]_n$, Pz = 3,5-(CF₃)₂Pz) с производными 2,2'-бипиридина проявляют эмиссию в широком спектральном диапазоне.

В данной работе проводилось изучение взаимодействия $[MPz]_3$ с 1,1'-диметил-2,2'-бисбензимидазолом (L^1) и производными 3-фенил-5-(пиридин-2-ил)пиразола (L^2 , L^3) (рис.1). В зависимости от стехиометрии исходных реагентов при взаимодействии $[MPz]_3$ с L^1 было получено два типа комплексов: $[MPz]_4(L^1)_1$ и $[MPz]_4(L^1)_2$. В растворе природа эмиссии полученных соединений зависит от концентрации, что связано с процессами диссоциации комплекса. Кристаллические комплексы проявляют двойственную эмиссию: флуоресценцию и фосфоресценцию. Соотношением интенсивностей наблюдаемых полос можно управлять за счёт возбуждающей энергии или температуры, что открывает возможность получения белого света.

Продукт реакции $[AgPz]_3$ с L^2 и L^3 не зависит от соотношения реагентов, были получены биядерные комплексы состава $[MPz]_2(L^x)_2$ ($x=2,3$). Данные комплексы можно выделить как в свободном виде, так и в виде сольвата с молекулой толуола. Комплекс содержащий толуол проявляет лигандцентрированную фосфоресценцию в синей области. Комплекс без молекулы толуола показывает прочные внутри- и межмолекулярные взаимодействия Ag-C, что позволяет активировать перенос заряда с металла на лиганд и приводит к фосфоресценции в жёлтой области спектра.

При взаимодействии $[CuPz]_3$ с L^2 и L^3 наблюдалось окисление одного из ионов меди до Cu^{2+} .

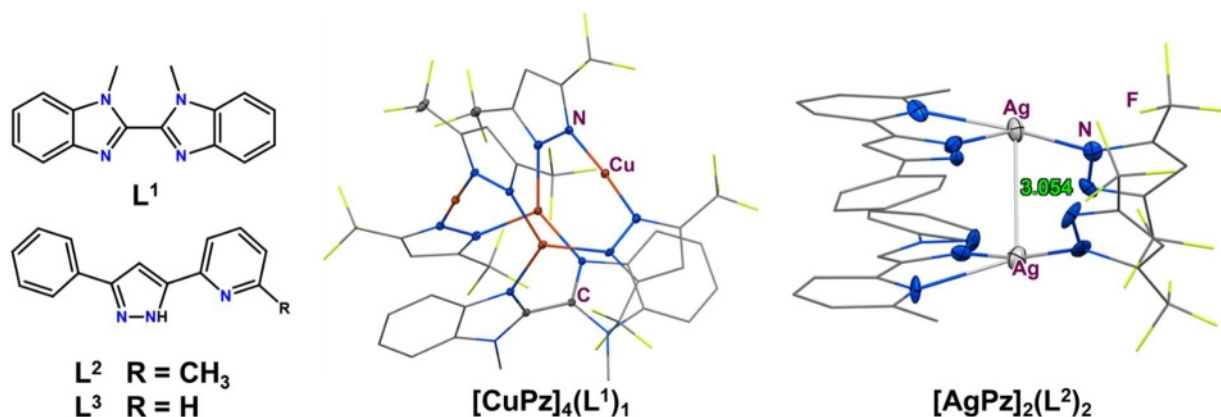


Рис.1 Условные обозначения и структуры полученных соединений

Список публикаций:

1. G.B.Yakovlev, A.A.Titov, A.F.Smol'yakov, A.Y.Chernyadyev, O.A.Filippov, E.S.Shubina, *Molecules*, 2023, 28, 1189.

Автор:

Яковлев Г.Б.

Руководители:

к.х.н., с.н.с. Титов А.А.

д.х.н., в.н.с. Филиппов О.А.

28 февраля 2025 г.