

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ГЛОБУЛ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ИЗ ГИБКИХ И СПИРАЛЬНЫХ БЛОКОВ

АБРАМОВА Анна Андреевна

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 5 курс

Лаборатория компьютерного моделирования макромолекул (327)

Как для природных, так и для синтетических полимеров характерно явление самоорганизации – формирование упорядоченных структур из неупорядоченных систем в результате их стремления минимизировать свою свободную энергию. В большинстве случаев это происходит за счет разницы в энергиях взаимодействия различных участков цепи между собой, но также может быть наличие в отдельных частях системы конформационных ограничений, что позволяет менять свойства полимера, сохраняя его химический состав. Так, блок-сополимеры с жесткими блоками формируют структурированные глобулы с различными морфологиями [1], [2]. В то же время многие биологические и промышленно значимые полимеры характеризуются не только жесткостью цепи, но и наличием локальной спиральной структуры, которая влияет на самоорганизацию макромолекул и может приводить к воспроизведению хиральности на более высоком уровне [3]. В связи с этим важно рассмотреть влияние блоков с явно заданной локальной спиральной структурой на структурирование глобул блок-сополимера, что впервые сделано в представленной работе методом компьютерного моделирования.

Рассмотрена модель мультиблок-сополимера из чередующихся гибких и спиральных блоков, помещенного в неселективный растворитель, качество которого ухудшалось в процессе моделирования.

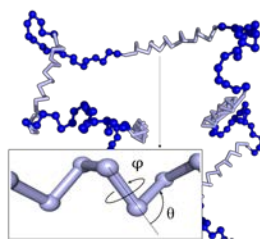


Рис. 1. Модель мультиблок-сополимера с чередующимися гибкими и спиральными блоками. Гибкие блоки представлены в виде соединенных сфер синего цвета, спиральные блоки – в виде цилиндров серого цвета.

Приближенный рисунок изображает угол изгиба θ и угол внутреннего вращения φ в спиральных блоках.

В результате анализа была построена диаграмма состояний в зависимости от длины блоков и жесткости фиксации локальной структуры спиральных блоков. Были выделены следующие типы структурированных глобул: сферические и вытянутые глобулы типа ядро-оболочка, гантелевидные, Янусы, сатурноподобные и структуры с формой полумесяца.

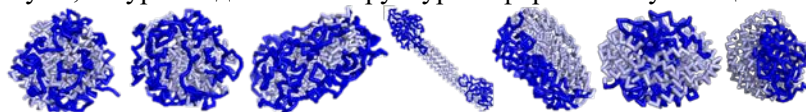


Рис. 2. Структурированные глобулы

С фундаментальной точки зрения результаты исследования важны для направленного дизайна структурированных полимерных материалов и развития представлений о поведении и самоорганизации в широком классе синтетических и биологических полимеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00469).

Список литературы

- [1] Zablotskiy S.V., Martemyanova J.A., Ivanov V.A., Paul W. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 244903
- [2] Martemyanova J.A., Ivanov V.A., Paul W. *J. Chem. Phys.* **2014**, *510*, 012023
- [3] Pieraccini S., Masiero S., Ferrarini A., Spada G.P. *Chem Soc Rev.* **2011**, *40*, 258-271

Подпись докладчика:

/А.А. Абрамова/

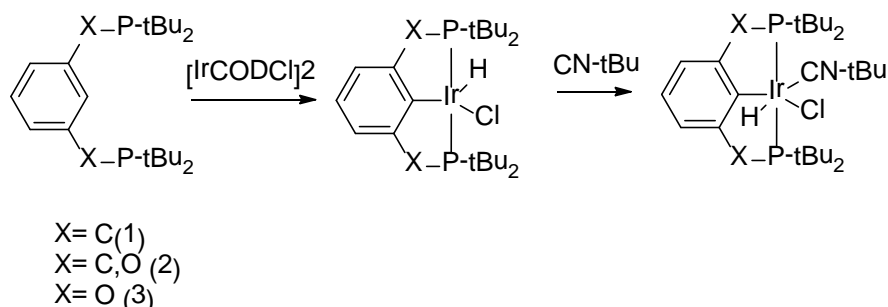
Подпись руководителя(ей):

/К.ф.-м.н., М.К. Глаголев/

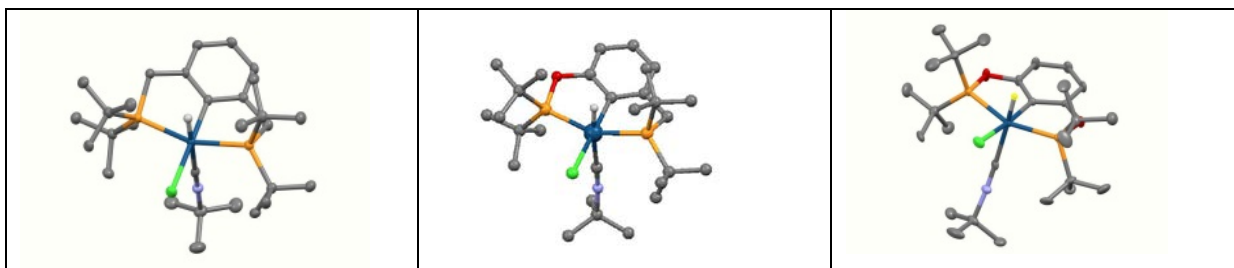
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРИДОХЛОРИДНЫХ ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ С ИЗОНИТРИЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ.

Андреев Дмитрий Иванович
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, 2 курс
Лаборатория гидридов металлов (номер 119)

С целью изучения влияния электронных факторов пинцерного лиганда на химические свойства гидридохлоридных комплексов иридия был синтезирован ряд новых пинцерных гидридохлоридных комплексов иридия с *трет*-бутил-изонитрильным лигандом. Структура конечных комплексов подтверждена физико-химическими методами анализа (ИК, ЯМР), а также результатами РСА. В отличие от реакции с бензонитрилом¹ взаимодействие с *трет*-бутил-изонитрилом происходит с образованием одного типа комплекса (согласно ¹H и ³¹P ЯМР)



В ИК спектрах в таблетках KBr и растворах, наблюдаются значительные различия в интенсивностях полос поглощения колебаний $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{IrH})$ в зависимости от типа мостикового фрагмента пинцерного лиганда, при неизменной геометрии комплекса (согласно данным РСА).



Подпись докладчика:

/Д.И. Андреев/

Подпись руководителя:

/к.х.н., Е.И. Гуцул/

СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ ЧЕРЕЗ АЦЕТАТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНИЛКАРБИНОЛОВ

АНИСИМОВА Татьяна Викторовна

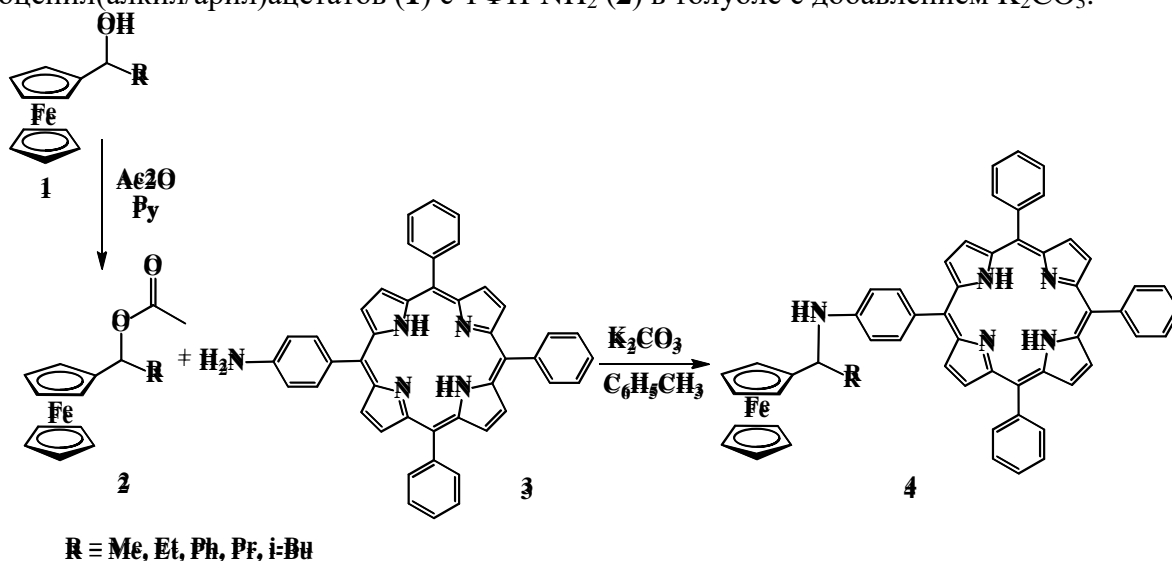
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 4 курс

Лаборатория механизмов реакций (110)

Разработка эффективных методов синтеза потенциальных лекарственных препаратов селективного действия для лечения онкологических заболеваний на основе гибридных ферроценсодержащих порфиринов является актуальной и современной областью для исследований.

Недавние исследования [1,2] показали, что ферроценмодифицированные порфирины с гетероциклическим линкером проявляют противоопухолевую активность под действием ультразвука в исследованиях *in vitro*, что делает их потенциальными соносенсибилизаторами для СДТ.

В данной работе был изучен способ получения ферроценопорфиринов с помощью реакции нуклеофильного замещения ацетатной группы ферроценилкарбинолов на аминогруппу 5-(*para*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (ТФП-NH₂). В качестве исходных соединений были выбраны синтетически доступные ферроценилкарбинолы, однако, поскольку ОН-группа является плохой уходящей группой, было принято решение действовать через ацетаты. Ферроценовые спирты ацилировали уксусным ангидридом в безводном пиридине. Гибридные ферроцено-порфирины (3) получали взаимодействием ферроценил(алкил/арил)ацетатов (1) с ТФП-NH₂ (2) в толуоле с добавлением K₂CO₃.



В дальнейшем планируется исследовать цитотоксический эффект полученных соединений в экспериментах *in vitro* под воздействием ультразвука для выявления зависимости «структура-активность» и выбора соединений-лидеров.

Список литературы

- [1] E. Yu. Rogatkina, A. N. Rodionov, S. E. Mazina, Yu. A. Belousov, A. A. Simenel.. *Macroheterocycles*, **2020**, 13(3), 248-251.
- [2] E. Yu. Rogatkina, A. N. Rodionov, S. E. Mazina, A. A. Simenel.. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2021**, 25, 31-36.

Подпись докладчика:

/Т.В. Анисимова/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., с.н.с., Е.Ю. Рогаткина/

Полимеризация в среде аммиака - новый подход к синтезу звездообразных силоксановых полимеров

БАШКОВА Екатерина Васильевна

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория кремнийорганических соединений (№304)

Звездообразные полимеры (ЗП) – это класс разветвленных полимерных структур, представляющих собой совокупность линейных фрагментов – «лучей», исходящих из центральной точки ветвления, называемой «ядром» – атома, молекулы или макромолекулы. Благодаря специфике своего строения ЗП характеризуются рядом уникальных свойств, делающих их перспективными для использования во многих областях промышленности – в качестве ПАВ, добавок к маслам и топливным материалам, модификаторов вязкости и многое другое. Особый интерес представляют силоксановые ЗП, т.к. силиконы обладают комплексом ценных физико-химических свойств.

В лаборатории кремнийорганических соединений №304 широко применяется метод «grafting-onto» для получения силоксановых ЗП – отдельный синтез ПДМС-лучей и многофункционального ядра с последующей сборкой полимера. Этот метод представляется наиболее перспективным для получения силоксановых звездообразных полимеров благодаря легкости регулирования структуры полимера на всех этапах – от синтеза составляющих до сборки целевого продукта. Однако, несмотря на представленные преимущества, данный подход является сложным, многостадийным, а также экономически невыгодным в силу использования дорогих реагентов. Поэтому, в настоящее время, актуальной задачей является упрощение схемы синтеза данных соединений.

В данной работе нами был разработан новый способ получения силоксановых ЗП методом «core-first» путем полимеризации исходных мономеров (гексаметилциклотрисилоксана (D₃) и *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола) в аммиаке, который выступает в качестве растворителя и катализатора процесса.

Таким образом, целью данной работы является синтез и исследование свойств звездообразных полимеров, полученных в среде аммиака.

Данный метод является эффективной и простой альтернативой методу «grafting-onto». Стоит отметить, что с его помощью с хорошим выходом был получен ряд звездообразных полимеров. Все полученные соединения были исследованы комплексом физико-химических методов анализа.

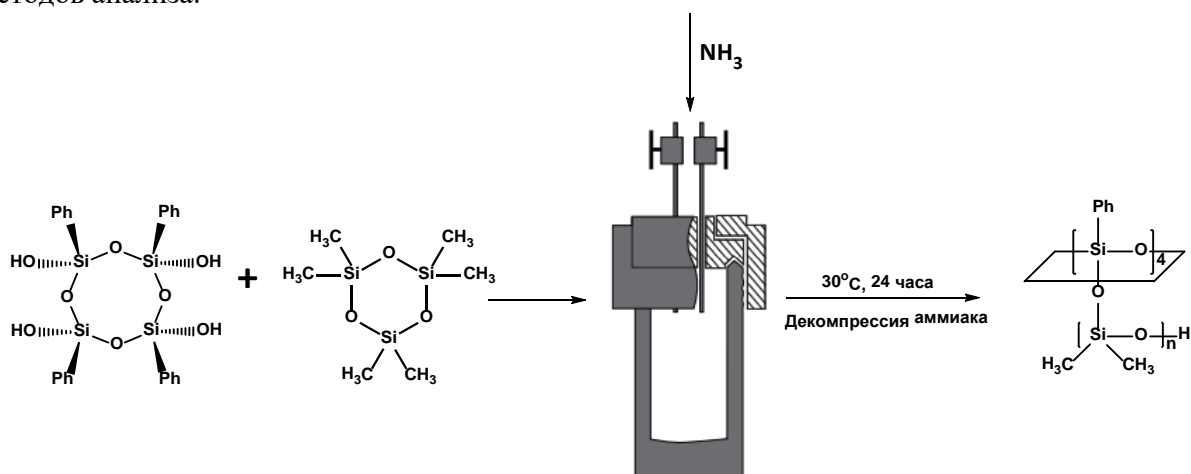


Рисунок 1. Схема синтеза силоксановых ЗП в среде аммиака.

Подпись докладчика:

/ Е.В. Башкова /

Подпись руководителя:

/аспирант 3-го года, м.н.с. Т.О. Ершова /

ГИБРИДНЫЕ МАГНИТНО-ОТДЕЛЯЕМЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С УЧАСТИЕМ ДЕНДРИТНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ

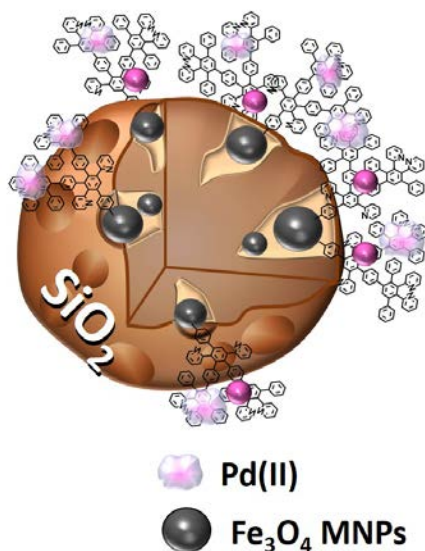
Белякина Полина Сергеевна

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория макромолекулярной химии (ЛМХ) № 301

Магнитное отделение катализатора приводит к более экологичным и экономичным процессам, а использование пиридилфениленовых дендронов в качестве лигандов обеспечивает стабильность каталитически активных металлов, что приводит к высокой активности и селективности катализатора [1].

Целью данной работы является разработка и исследование каталитической активности новых гибридных магнитно-отделяемых катализаторов с дендритными лигандами для реакции Соногаширы.

В результате работы был синтезирован Pd-содержащий катализатор на основе магнитного силикагеля, каталитически активные частицы которого стабилизированы пиридилфениленовым дендроном третьей генерации. Полученный нанокompозит был охарактеризован с помощью элементного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгеновской дифракции. Нанесение пиридилфениленового дендрона на силикагель позволило получить более гидрофильный катализатор по сравнению с катализаторами на основе дендронов без подложки, и использовать “зеленые” растворители, такие как вода и этанол с сохранением активности катализатора. Полученный катализатор был протестирован в пяти последовательных каталитических циклах и показал высокую активность и селективность в реакции Соногаширы без использования меди, аминов и фосфинов, на воздухе, обеспечивая высокие выходы целевых продуктов в водной среде.



Список литературы

- [1] Bronstein, L.M.; Shifrina, Z.B. *Chemical Reviews*, **2011**, *111*, 5301-5344.

Подпись докладчика:

/П. С. Белякина/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., с.н.с. С. А. Сорокина/

ПОРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ВТЮРИНА *Елизавета Сергеевна*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, выпускница
Лаборатория синтеза гетероциклических полимеров (308)*

Усовершенствование мембранно-электродного блока (МЭБ) для высокотемпературных топливных элементов (ТЭ) на протонообменной полимерной мембране (НТ-РЕМФС) является одной из первостепенных задач в области ТЭ, в частности, и альтернативной энергетики в целом. Одним из недостатков данного типа ТЭ (в качестве мембраны используется полимерно-электролитный комплекс полибензимидазола (ПБИ) с *o*-фосфорной кислотой) является снижение ресурса работы ТЭ в связи с электрохимической коррозией сажи в каталитическом слое в среде агрессивной фосфорной кислоты при рабочих температурах в области 150-200 °С. В результате, в условиях работы МЭБ происходит потеря и последующая агрегация наночастиц Pt-электрокатализатора, нанесенного на поверхность сажи. Чтобы кинетически замедлить этот процесс, в ряде работ в качестве носителей Pt предложены более устойчивые к коррозии наноструктурированные углеродные материалы, например, углеродные нановолокна (УНВ). [1,2] Для повышения устойчивости УНВ и активности платины в формовочный раствор вводили соли переходных металлов - Ni и Zr, последовательно проводя затем, электроформование (со струны по технологии Nanospider™), окислительную стабилизацию и пиролиз материалов приводящие к получению самонесущих композиционных УНВ матов. Показатели работы такого типа ТЭ повышаются за счет высокой газопроницаемости УНВ матов (особенно для катода) и за счёт увеличения удельной площади поверхности образца. Целью данной работы являлось получение самонесущих композиционных УНВ матов на основе полиакриланитрила (ПАН) и полимера с внутренней микропористостью (PIM-1, от *англ.* Polymer of Intrinsic Microporosity) и сравнительная оценка их порометрических свойств.

Карбонизованные материалы получали после стабилизации матов при 300 °С на воздухе с дальнейшим пиролизом (900, 1000 и 1200°С) в вакууме или в среде Ar-H₂. Пористые образцы пиролизованных полимеров были исследованы методом адсорбции N₂ и CO₂. УНВ композиционные маты на основе ПАН имеют удельную площадь поверхности в 102 м²/г (по методу адсорбции CO₂, NLDFT). При стабилизации в 300°С происходит увеличение удельной площади поверхности (304 м²/г). Пиролиз (900°С, вакуум) приводит к незначительному росту удельной площади поверхности (312 м²/г); однако, при температуре 1000 и 1200 °С наблюдалось «схлопывание» пор (291 и 227 м²/г соответственно). С увеличением температуры пиролиза происходит увеличение электропроводности матов. Увеличение температуры пиролиза в среде Ar-H₂ у матов на основе PIM-1 с 900 до 1200°С, приводит к увеличению площади поверхности и объема пор (до 683 м²/г). При этом электропроводность матов растет. При переходе от пиролизованного в Ar-H₂ к вакуумному пиролизу, также происходит увеличение удельной площади поверхности и рост удельного объема пор (877 м²/г). Таким образом, в работе показана возможность регулирования микропористости УНВ, полученных методом электроспиннинга.

Список литературы

- [1] Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev I.I., Skupov K.M., Razorenov D.Y., Ponomarev Iv.I., Kiselev N.A., Leitinger G. *CrystEngComm*, **2017**, 19, 3792-3800.
- [2] Skupov K.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y., Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev Iv.I., Volkova Y.A., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E. *Macromol. Symp.*, **2017**, 375, 1600188 (6 pp.)

Подпись докладчика:

/Е.С. Втюрина/

Подпись руководителя:

/к.х.н. К.М. Скупов/

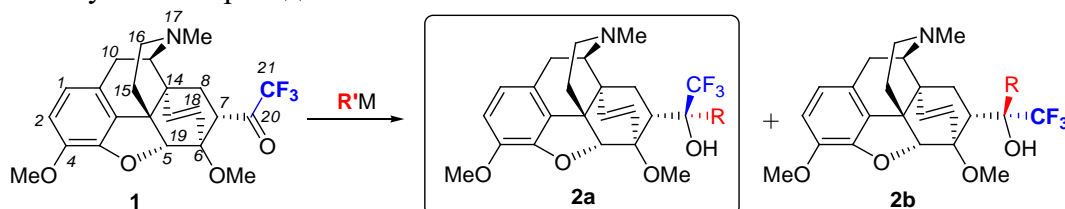
РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К СЕЛЕКТИВНОМУ ПОЛУЧЕНИЮ С(20)-ЭПИМЕРОВ С(20)-ТРИФТОРМЕТИЛТЕВИНОЛОВ

ГОРЛОВ Сергей Николаевич

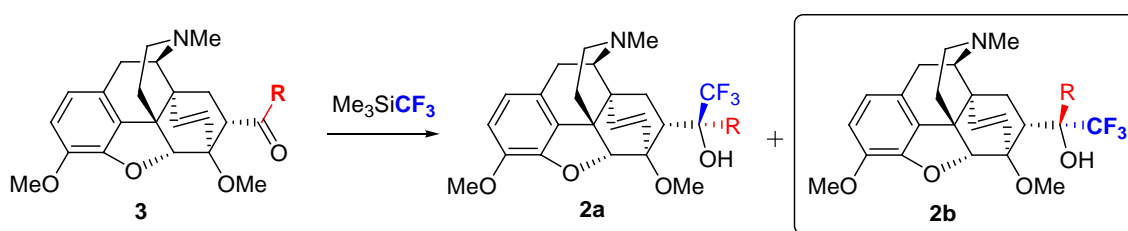
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», 2 курс
Лаборатория тонкого органического синтеза (109)

Тевинолы (один из типов производных алкалоида тебаина) представляют собой важнейший класс морфинановых структур [1]. Являясь лигандами опиоидных рецепторов, они обладают уникальными фармакологическими свойствами и в связи с этим широко применяются в медицине и ветеринарии. Введение атомов фтора в молекулу биологически активного соединения может сильно повлиять на профиль биологической активности этого соединения за счет повышения липофильности, а также повышения его устойчивости к метаболическим процессам [2]. Разработка синтетических подходов к фторированным аналогам известных тевинолов является весьма актуальной задачей, поскольку в этой серии могут оказаться структуры с более выгодным и безопасным фармакологическим профилем по сравнению с их нефторированными аналогами.

В нашей работе были разработаны два подхода к селективному синтезу трифторметилированных тевинолов **2**, позволяющие получить оба С(20)-эпимера. Было показано, что стереоселективность присоединения металлорганических реагентов и реагента Рупперта-Пракаша к карбонильной группе соответствующих кетонов **1** [3] и **3** зависит от условий проведения синтеза.



R'M	Условия	Соотношение 2a : 2b	Выход 2a , %
EtLi	ТГФ, -78°C	1 : 0 (R = Et)	41
MeLi	ТГФ, -78°C	4 : 1 (R = Me)	35
MeLi	ТГФ, 0°C	4 : 3 (R = Me)	-
MeLi	ТГФ, r.t.	3 : 2 (R = Me)	-
MeMgI	Et ₂ O, r.t.	2 : 3 (R = Me)	-
EtMgBr	ТГФ, r.t.	8 : 1 (R = H)	-



R	Условия	Соотношение 2a : 2b	Выход 2b , %
Me	ТГФ, 5°C ТВАФ (2.5 мол.%)	1 : 10 (R = Me)	65
Me	ТГФ, r.t. CsF (5 мол.%)	1 : 4 (R = Me)	19
Et	ТГФ, r.t. CsF (5 мол.%)	2 : 5 (R = Et)	24

Список литературы

- [1] K. W. Bentley, D. G. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89 (13), 3267-3273
 [2] E. P. Gillis, K. J. Eastman, M. D. Hill, D. J. Donnelly, N.A. Meanwell, *J. Med. Chem.*, **2015**, 58 (21), 8315-8359
 [3] I.V. Sandulenko, E. S. Kovaleva, A. S. Peregudov, V. N. Kalinin, S. K. Moiseev, *ChemistrySelect*, **2016**, 1 (5), 1004-1005

Подпись докладчика

/С.Н. Горлов/

Подпись руководителя

/аспирант, м.н.с. М.В. Зеленцова/

Верификация оценок энергии нулевых колебаний из свойств межатомных поверхностей

Дубасова Екатерина Владимировна

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, 3 курс
Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН (201)

Несмотря на все возрастающую точность квантово-химических методов, проведение корректных оценок относительной стабильности молекул во многих случаях остается сложной задачей. Одним из «источников неопределенности» является энергия нулевых колебаний (zero-point vibrational energy, ZPVE), отражающая наиболее значимый динамический вклад в свободную энергию системы. Чаще всего величина ZPVE определяется в рамках приближения Борна-Оппенгеймера – как разница между энергией нулевого колебательного уровня для седловой точки поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и соответствующей электронной энергией. Таким образом, учет ZPVE требуется для корректного моделирования термодинамических и кинетических параметров любого химического процесса, описываемого через движение по ППЭ.

Расчет ZPVE для средних и больших систем оказывается чрезвычайно ресурсозатратным: даже в простом гармоническом приближении в общем случае для системы из n атомов требуется оценка не менее $3n-6$ вторых производных электронной энергии. Именно поэтому, несмотря на развитие вычислительных мощностей, в научном сообществе сохраняется интерес к поиску более простых способов оценки данной величины. Так, известны эмпирические схемы оценки ZPVE, основанные на правиле аддитивности [1,2], а также полуэмпирические схемы, учитывающие структурные характеристики анализируемых молекул [3,4].

На основании теории «Атомы в Молекулах» [5] (AIM), определяющей вклад межатомного связывания в свойства системы через свойства межатомных поверхностей, в нашей лаборатории был предложен следующий метод оценки ZPVE:

$$ZPVE_{AIM} = \sum_{i < j} \sqrt{\frac{\phi_{ij} v(\mathbf{r}) dS(\mathbf{r})}{2\mu_{ij} * R_{ij}}},$$

где суммирование ведется по всем межатомным поверхностям, $v(\mathbf{r})$ – плотность потенциальной энергии электронов, а R_{ij} и μ_{ij} – расстояние между ядрами связанных атомов i и j и приведенная масса осциллятора, соответственно.

Апробация предложенного подхода была проведена с использованием различных уровней теории и основывалась на расчетах для большого набора систем, включающего как малые молекулы различной природы, пары изомеров и таутомеров, так и продукты/исходные химических реакций. Анализ отклонений $ZPVE_{AIM}$ от энергии нулевых колебаний, рассчитанной в гармоническом приближении, позволяет говорить об общей работоспособности предложенного метода и его применимости для исследований химических реакций и структурной нежесткости.

Список литературы

- [1] J.M. Schulman, R.L. Disch. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 113, 291.
- [2] M. R. Ibrahim, Z. A. Fataftah. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 125, 149.
- [3] S. Fliszar, F. Poliquin, I. Badilescu, E. Vauthier, *Can. J. Chem.*, **1988**, 66, 300.
- [4] M.J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3902.
- [5] C. F. Matta and R. J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA, Drug Design*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2007.

Подпись докладчика:

/Е.В. Дубасова/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., с.н.с. И.В. Ананьев/

Анионная полимеризация гексаметилциклотрисилоксана в среде аммиака, инициируемая спиртами различного строения

Ефимов Кирилл Владимирович

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория кремнийорганических соединений (№304)

Полиорганосилоксаны – обширный класс полимеров с неорганическими основными цепями макромолекул. Они обладают широким спектром применений – их используют в лакокрасочной и косметической промышленности, в электронике и даже в самолётостроении.

Для контроля свойств новых получаемых материалов необходимо использовать узкодисперсные олигомеры и полимеры. Основным методом получения узкодисперсных ПДМС является анионная полимеризация гексаметилциклотрисилоксана D_3 , инициируемая литийорганическими соединениями. Однако применение данного метода ограничено вследствие высокой чувствительности соединений лития к воздуху и влаге; кроме того, в результате такой полимеризации получается смесь продуктов из олигомеров циклического строения и полимера с широким ММР.

В лаборатории кремнийорганических соединений при ИНЭОС РАН был разработан метод полимеризации D_3 в среде аммиака, инициируемой водой. Все реагенты, участвующие в реакции полимеризации, хорошо растворимы в жидком аммиаке; кроме того, сам аммиак способен катализировать процесс. Полученные таким методом ПДМС- $(OH)_2$ имеют узкое молекулярно-массовое распределение.

В данной работе показана возможность получения узкодисперсных ПДМС с различными функциональными концевыми группами методом анионной полимеризации D_3 в среде аммиака, инициируемой спиртами различного строения, а также исследование влияния продолжительности реакции и концентрации спирта на молекулярно-массовые характеристики получаемого полимера. В таких условиях отсутствует необходимость в выделении полимера: после осуществления декомпрессии весь аммиак удаляется из реактора.

Предлагаемый метод позволяет решить проблемы наших предшественников: он предполагает отсутствие необходимости в использовании – то есть, в очистке и регенерации, – органических растворителей.

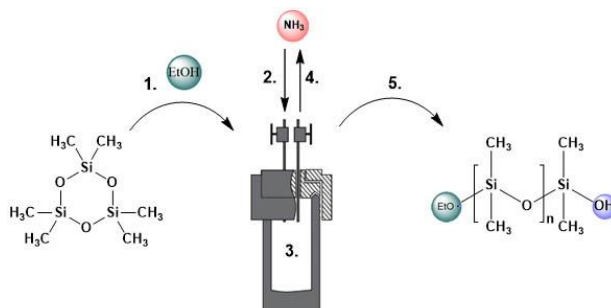


Рис. 1 Схема проведения реакции полимеризации $D_3^{Me_2}$ в среде аммиака

Подпись докладчика:

/К.В. Ефимов/

Подпись руководителя:

/ А.А. Анисимов/

Исследование свойств карборансодержащих полидиметилсилоксанов различного строения

ЗУБОВА Валерия Юрьевна

РХТУ им. Д. И. Менделеева, 4 курс

Лаборатория кремнийорганических соединений № 304

Полидиметилсилоксаны (ПДМС) – наиболее крупнотоннажные и используемые полиорганосилоксаны. ПДМС широко применяют в различных сферах производства. Но высокая степень регулярности полимерных цепей полидиметилсилоксанов, содержащих одинаковые заместители при атоме кремния, приводит к появлению кристаллизации, что определяет не слишком высокие показатели механических характеристик таких полимеров [1]. В связи с этим, на сегодняшний день одной из актуальных проблем материаловедения является улучшение исходных свойств таких полимеров и придание им новых ценных характеристик.

Одним из способов решения данной проблемы представляется введение в структуру ПДМС карборанильных заместителей. Это оказывает стабилизирующий эффект на силоксановую цепь за счет чрезвычайно высокой термической и термоокислительной стабильности карборанового полиэдра [2]. Результаты научных исследований показывают, что карборан-замещённые силоксаны являются перспективными продуктами для создания новых термостойких жидкостей, масел и смазок [3]. Достоинством этого класса соединений является то, что при сохранении высокой термической и термоокислительной стабильности они приобретают одновременно и химическую устойчивость.

Таким образом, целью данной работы является получение карборансодержащих ПДМС различного строения, изучение влияния карборанильных заместителей на термические и механические свойства ПДМС и оценка возможности их практического использования.

В данной работе по реакции гидросилилирования ранее полученных ПДМС с распределёнными метилгидридсильными звеньями 9-аллил-*m*-карбораном в присутствии катализатора Карстеда были синтезированы соответствующие карборансодержащие полисилоксаны с выходом около 90% (Рис.1).

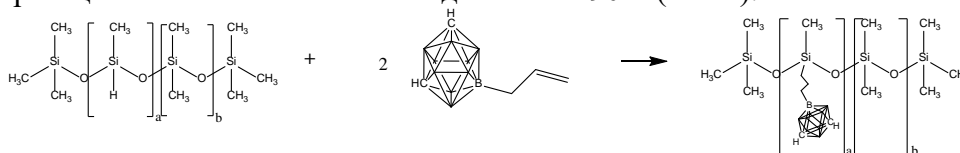


Рис. 1. Схема получения карборансодержащих полидиметилсилоксанов

Структура и чистота всех полученных соединений были подтверждены методами ^1H ЯМР, ИК-спектроскопии, ГПХ.

Термические свойства полученных поликарборансилоксанов были изучены методом ДСК. Было установлено, что введение полиэдрических карборанов в структуру ПДМС способствует подавлению кристаллизации при содержании карборанов более 5 % масс. Также были изучены термическая и термоокислительная стабильность синтезированных полимеров методом ТГА, их реологические свойства в растворе и блоке.

Список литературы

- [1] Воронков М. Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А.. *Силоксановая связь*, 1976.
- [2] R. N. Grimes. *Carboranes*. Sec. Ed. 2011.
- [3] A. A. Anisimov, A. V. Zaitsev, V. A. Ol'shevskaya, M. I. Buzin, V. G. Vasil'ev, O. I. Shchegolikhina, and A. M. Muzafarov. CARBORANE-SILOXANES: SYNTHESIS AND PROPERTIES NEW POSSIBILITIES FOR STRUCTURE CONTROL, *INEOS OPEN*, 2018, 1 (2), 71–84.

Подпись докладчика:

/В. Ю. Зубова/

Подпись руководителя(ей):

/м. н. с., аспирант 3-го года Е. О. Миняйло/

РАЗЛОЖЕНИЕ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ-НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

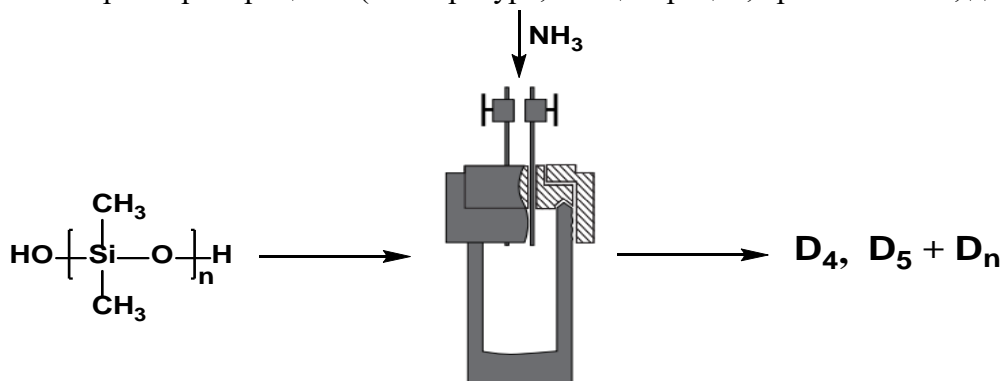
Краснов Димитрий Сергеевич

*Московский физико-технический институт, 1 курс магистратуры
Лаборатория кремнийорганических соединений (№304)*

Силиконовая резина представляет собой эластичный материал, получаемый на основе высокомолекулярных кремнийорганических соединений и по внешнему виду напоминающий синтетическую или обычную натуральную резину. Силоксановые каучуки находят широкое применение в различных отраслях промышленности и быта, а также часто используются в качестве альтернативы полимерам на масляной основе. Благодаря особенностям своей химической структуры они отличаются целым рядом свойств, которые позволяют им занять особое место среди резиновых эластичных материалов [1].

Одной из важнейших проблем на сегодняшний день является переработка и утилизация отходов силиконовых резин. На данный момент мало изучены оптимальные технологии переработки, и поэтому, существует необходимость в разработке более простого, но в то же время эффективного метода переработки. Основным решением этой проблемы может быть деполимеризация отходов в мономеры [2].

Таким образом, целью данной работы являлось создание высокоэффективного метода переработки силиконовых резин. Для этого на данном этапе работы проводилась деполимеризация линейного полидиметилсилоксана (СКТН-А) в среде аммиака до исходных циклических мономеров в металлических автоклавах, а также были подобраны оптимальные параметры процесса (температура, концентрация, время синтеза, давление).



Продукты реакции были проанализированы методами ГПХ, ЯМР-, ИК-спектроскопия, вискозиметрии и элементного микроанализа.

Список литературы

- [1] Full Circle Recycling of Polysiloxanes via Room-Temperature Fluoride-Catalyzed Depolymerization to Repolymerizable Cyclics Buddhima Rupasinghe and Joseph C. Furgal ACS Applied Polymer Materials **2021** 3 (4), 1828-1839 DOI: 10.1021/acsapm.0c01406
- [2] Р. А. Садыков, Д. В. Бескровный, А. П. Рахматуллина, В. М. Войлошников *Исследование деградации отходов силоксановых резин и свойств полученных деструктатов*

Подпись докладчика:

/Д.С. Краснов/

Подпись руководителя(ей):

/с.н.с., к.х.н, А.А.Анисимов/

СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИЛСЕСКВИОКСАНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ.

Кудрявцева Анастасия Ивановна

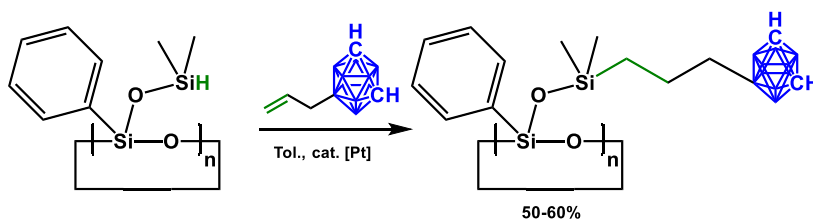
*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория кремнийорганических соединений (№304)*

Органосилсесквиоксаны – кремнийорганические соединения с эмпирической формулой $(RSiO_{1.5})_n$, где R может быть водородом или любым органическим заместителем [1]. Введение карборанильных фрагментов в структуру силсесквиоксана обеспечивает высокие термическую, термоокислительную и радиационную стабильности за счет уникальных свойств полиэдрических карборанов [2]. Таким образом, предполагается возможность использования композитов на основе поликарборансилоксанов с наполнителями в виде карборансилсесквиоксана в качестве огнеупорных материалов и радиационно-устойчивых покрытий.

В данной работе 4-звенные, 6-звенные, 8-звенные макроциклы, содержащие силанольные группы, были получены по реакции конденсации между фенилтриалкоксиланом и металлическим прекурсором с последующим кислотным гидролизом силоксанолята металла. Молекулы таких органометаллосилоксанов имеют сэндвичевую структуру и содержат один или два стереорегулярных органоциклоксиланольных фрагмента, координированных ионами металлов. Можно сказать, что используется эффект металлической матрицы для синтеза отдельных металлоорганических силоксанов, эти стереорегулярно образованные силоксановые циклы впоследствии высвобождаются, пройдя стадию кислотного гидролиза, в виде силанолов макроциклического строения [3].

Подобный подход к синтезу силоксанов позволяет избирательно получать стереорегулярные макроциклы заданного размера, т.е. с четко определенным количеством звеньев, с высокими выходами (>50%) и различными функциональными группами при атоме кремния.

Также в работе макроциклические 4-звенные, 5-звенные, 6-звенные, 8-звенные, 12-звенные карборансилсесквиоксаны были получены по реакции гидросилилирования макроциклических гидрид содержащих прекурсоров, синтезированных путем присоединения диметилхлорсилана к силанолам макроциклического строения, 9-аллил-м-карбораном.



Структура, чистота и свойства полученных соединений были подтверждены комплексом методов физико-химического анализа: 1H , ^{29}Si , ^{13}C , ^{11}B ЯМР, ИК – спектроскопии, ГПХ, элементного микроанализа, масс-спектрометрии.

Список литературы

- [1] М.Н. Темников, А.М. Музафаров. *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 43129-43152
- [2] Anisimov, Anton & Zaitsev, A. & Ol'shevskaya, V. & Buzin, Mikhail & Vasil'ev, V. & Shchegolikhina, Olga & Muzafarov, Aziz. *INEOS OPEN*, **2018**, *1*, 71-84.
- [3] А. А. Анисимов, Ю. Н. Кононевич, М. И. Бузин, А. С. Перегудов, О. И. Щеголихина, А. М. Музафаров, *Макрогетероциклы*, **2016**, *9(4)*, 442-452

Подпись докладчика:

/А.И. Кудрявцева/

Подпись руководителя(ей):

/м.н.с., аспирант 3-ого года, Е.О. Миняйло/

ПАЛЛАДИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВОГО ПОЛИМЕРА И МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ-МИЯУРЫ

КУЛАКОВА Маргарита Павловна

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория макромолекулярной химии (301)

Поиск эффективных каталитических систем, отвечающих требованиям, предъявляемым к катализаторам, а именно: высокая конверсия и селективность, отсутствие «уноса», легкость отделения и повторное использование без значительной потери активности является актуальной задачей [1]. Традиционно в реакциях кросс-сочетания (например, реакция Сузуки-Мияуры) в качестве катализаторов используют системы, содержащие растворимые комплексы переходных металлов с различными лигандами – гомогенные катализаторы, которые характеризуются высокой активностью и селективностью. Однако, сложности, возникающие при отделении гомогенных катализаторов от реакционной массы, отягощают процесс полного удаления катализатора из конечного продукта, а также повторное использование катализатора, что значительно ограничивает их широкое применение в промышленности. Возможность регенерации катализаторов достигается их гетерогенизацией, но вместе с этим снижаются активность и селективность данных систем. Логичным подходом к решению этой проблемы является создание каталитических металлических наночастиц, обладающих высоким соотношением площади поверхности к объему и способных отделяться от реакционной массы с помощью магнита.

Целью данной работы является синтез и исследование каталитической активности катализатора на основе разветвленного пиридилфениленового полимерного лиганда, координирующего ацетат палладия, и мезопористой подложки, содержащей магнитные наночастицы оксида железа. Полимерная составляющая отвечает за формирование каталитических центров, а мезопористая подложка с магнитными наночастицами обеспечивает эффективное магнитное отделение катализатора от реакционной смеси с возможностью его повторного использования. Синтез композита проводили поликондесацией по Дильсу-Альдеру *in situ* двух мультифункциональных мономеров в присутствии магнитного мезопористого силикагеля с последующим взаимодействием композита с ацетатом палладия. Полученный композит был проанализирован различными физико-химическими методами анализа: просвечивающей электронной микроскопией, ИК-спектроскопией, термогравиметрическим анализом, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Тестирование катализатора проводили в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры при взаимодействии фенилборной кислоты с различными субстратами. Катализатор показал превосходную каталитическую активность, селективность и конверсию, которые сохранялись в пяти последовательных каталитических циклах. В особенности, можно отметить превосходные каталитические свойства катализатора в реакции с 4-бромбензальдегидом, в которой были достигнуты 100% селективность и конверсия при ТОФ, равной 23438 ч^{-1} , с очень низкой загрузкой катализатора.

Список литературы

[1] Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M. *Chem. Rev.* **2018**, 118 (4), 2249–2295.

Подпись докладчика:

/М.П. Кулакова/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., с.н.с. Н.В. Кучкина/

RU-СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

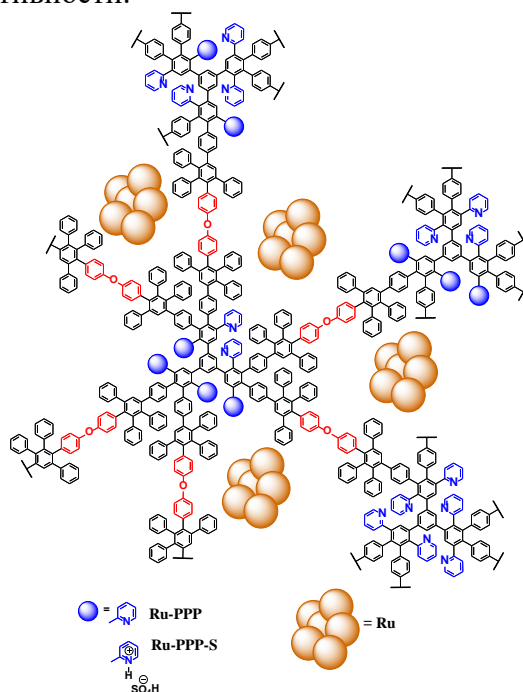
Михальченко Александр Валерьевич

Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория макромолекулярной химии (ЛМХ) № 301

Гамма-валеролактон (ГВЛ) – перспективное соединение с большим потенциалом использования, получаемое путем селективного гидрирования левулиновой кислоты. В частности, ГВЛ является компонентом жидкого топлива, а также промышленно важным химическим соединением [1].

Целью данной работы является синтез и исследование каталитической активности Ru-содержащих гетерогенных катализаторов на основе ароматического полимера в реакции селективного гидрирования левулиновой кислоты.

В ходе работы было получено два новых Ru-содержащих катализатора, в которых наночастицы металла стабилизированы сверхразветвленным пиридилфениленовым полимером. Полученные композиты были тщательно охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, термогравиметрическим анализом. Функционализация нанокompозита серной кислотой привела к значительному увеличению каталитической активности, позволив получить количественный выход ГВЛ в мягких условиях реакции (100 °С, 2 МПа), низкой загрузке катализатора (0,016 моль%) и с использованием воды в качестве растворителя. Полученные катализаторы были протестированы в четырёх последовательных каталитических циклах и не показали значительного снижения активности.



Список литературы

- [1] Xu, W.P.; Chen, X.F.; Guo, H.J.; Li, H.L.; Zhang, H.R.; Xiong, L.; Chen, X.D. J. Chem. Tech. Biotech., **2021**, 96, 3009-3024.

Подпись докладчика:

/А.В. Михальченко/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с., С.А. Сорокина/

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРСОДЕРЖАЩИХ КУРКУМИНОВ

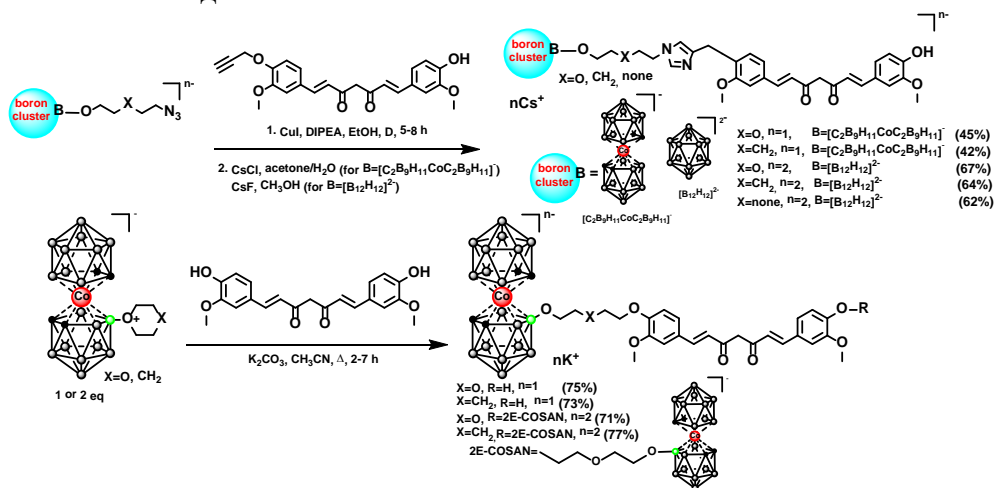
НЕКРАСОВА Наталья Анатольевна

МИРЭА – Российский технологический университет, магистратура 2 курс
Лаборатория алюминий- и борорганических соединений ИНЭОС (104)

В настоящее время большой интерес представляют лекарственные препараты на основе модифицированных куркуминов, поскольку этот класс соединений обладает широким спектром биологической активности, а именно, противовоспалительной, антимикробной, противогрибковой, противоопухолевой [1,2]. Весьма перспективными в этом отношении представляются борсодержащие производные куркумина.

В ходе выполнения работы по CuI-катализируемой реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения алкинил куркумина с азидами на основе бис(дикарболлида) кобальта и *клозо*-додекаборатного аниона в присутствии DIPEA и CuI синтезированы новые борсодержащие конъюгаты куркумина, содержащие триазольный фрагмент в спейсере. Исследование антимикробной активности полученных производных показало, что все борсодержащие конъюгаты оказались активны в отношении грамположительных бактерий. Конъюгат пиранорового производного бис(дикарболлида) кобальта с куркумином показал активность для грамположительных бактерий *A. fumigatus* выше, чем у куркумина.

По реакции нуклеофильного раскрытия циклических оксониевых производных бис(дикарболлида) кобальта OH-группой куркумина в присутствии K_2CO_3 получены также борсодержащие конъюгаты куркумина с бис(дикарболлидом) кобальта с одним и двумя борными кластерами. Для борсодержащих куркуминов с этилгликольным фрагментом был выполнен МТТ-тест. Все соединения не обладают заметной цитотоксичностью. На основании собственной флуоресценции путем инкубирования клеток аденокарциномы толстой кишки человека НСТ116 исследовано внутриклеточное накопление соединений. Наилучший результат накопления показал моноконъюгат диоксанового производного бис(дикарболлида) кобальта с куркумином, в связи с чем он является весьма перспективным для дальнейших биологических исследований в качестве потенциального агента для БНЗТ.



Список литературы

- [1] Esatbeyoglu T., Huebbe P., Ernst I.M.A., Chin D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 5308-5332.
- [2] Shabaninejad Z., Pourhanifeh M.H., Movahedpour A., Mottaghi R., Nickdasti A., Mortezaipoor E., Shafiee A., Hajighadimi S., Moradizarmehri S., Sadeghian M., Mousavi S.M., Mirzaei H. *Eur. J. Med. Chem.*, **2020**, 188, 112040-112049.

Подпись докладчика:

/Н.А. Некрасова/

Подпись руководителя:

/ к.х.н., с.н.с. А.А. Друзина/

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРАЗОЛАТОВ МЕТАЛЛОВ 11 ГРУППЫ С ПИРИДИН-ХАЛКОНАМИ

ОЛЬБРЫХ Арина Павловна

РХТУ имени Д. И. Менделеева, ВХК РАН, 2 курс
Лаборатория гидридов металлов (119)

Пиразолатные комплексы металлов 11 группы привлекают интерес исследователей способностью образовывать супрамолекулярные системы с широким кругом оснований и фотофизическими свойствами (Схема 1). [1] Взаимодействие с внешними лигандами открывает возможности управления люминесцентным поведением полученных соединений. [2]

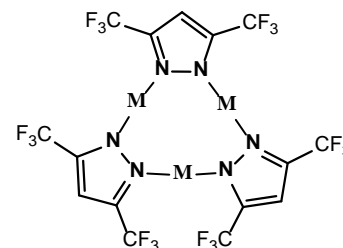


Схема 1

В данной работе было проведено исследование комплексообразования трехчленных макроциклических пиразолатов металлов 11 группы с пиридин-халконами, содержащими группы люминофоры (трифениламин и антрацен). Данные соединения содержат три потенциальных центра координации к макроциклу: кето-группа, π-электронная система и пиридиновый фрагмент. Исследование проводилось в растворе методами ИК-, УФ- и ЯМР спектроскопии. Установлено, что основными координационными центрами являются кето-группа и атом азота пиридина. В УФ спектре наблюдается появление новых полос переноса заряда, демонстрирующих влияние макроцикла на электронные переходы. Более того, в зависимости от атома металла и растворителя наблюдается поглощение в широком видимом диапазоне (420-620 нм) (Рисунок 1, слева). Структура комплексов установлена РСА. Подтверждено, что основной центр координации сохраняется, а супрамолекулярная упаковка реализуется за счет дополнительной координации с ароматической системой заместителя (Рисунок 1, справа).

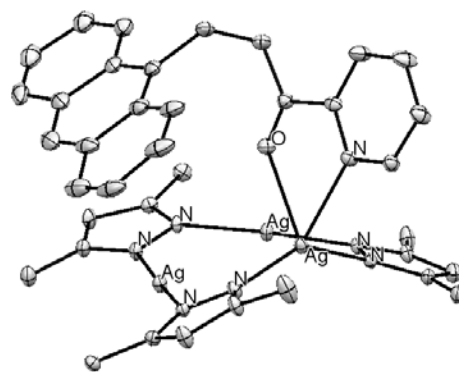
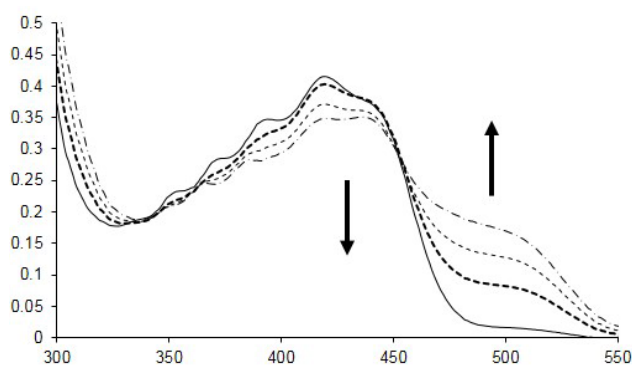


Рисунок 1. Спектр поглощения свободного 3-антраценил-1-пиридилилкетона и при добавлении $[Ag(L)]_3$, $L - (CF_3)_2Pz$, в растворе CCl_4 (слева) и структура комплекса (справа).

Проведены исследования фотолюминесцентных свойств. Установлена зависимость эмиссионного поведения от атома металла, прочности взаимодействия и растворителя.

Список литературы

- [1] Zheng, J.; Lu, Z.; Wu, K.; Ning, G. H.; Li, D., Coinage-Metal-Based Cyclic Trinuclear Complexes with Metal-Metal Interactions: Theories to Experiments and Structures to Functions. *Chem Rev* **2020**, *120*(17), 9675-9742
- [2] Titov, A. A.; Filippov, O. A.; Smol'yakov, A. F.; Godovikov, I. A.; Shakirova, J. R.; Tunik, S. P.; Podkorytov, I. S.; Shubina, E. S., Luminescent Complexes of the Trinuclear Silver(I) and Copper(I) Pyrazolates Supported with Bis(diphenylphosphino)methane. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*(13), 8645-8656.

Подпись докладчика:
Подпись руководителя:

/А.П. Ольбрых/
/к.х.н., с.н.с. А.А. Титов/

Модификация нефтеполимерных смол с помощью гидротиилирования и гидросилилирования

Ратников Андрей Кириллович

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория Кремнийорганических Соединений №304

Нефтеполимерные смолы (НПС) – синтетические термопластичные низкомолекулярные сополимеры, получаемые полимеризацией жидких продуктов пиролиза различных углеводородов. Широкие возможности НПС к модификации позволяют улучшать имеющиеся и добавлять новые свойства покрытиям на их основе [1], однако на данный момент в модификации НПС не были использованы реакции гидротиилирования и гидросилилирования. Исходя из информации о свойствах, которыми обладают покрытия на основе кремнийорганических соединений [2], можно предположить, что функционализация НПС кремнийорганическими соединениями способна существенно улучшить имеющиеся и придать новые свойства.

Целью работы является доказательство возможности модификации НПС с помощью реакций гидротиилирования и гидросилилирования и оценка некоторых физико-механических и антикоррозионных свойств покрытий, которые были получены на их основе.

В рамках работы были разработаны методики модификации смолы. В качестве реагента для реакции гидротиилирования использовался меркаптопропилтриметоксисилан, а для реакции гидросилилирования триэтоксисилан. Модификации подвергали смолы С5 и С9, степень протекания реакции определяли по уменьшению сигналов двойных связей на ЯМР-¹H спектре.

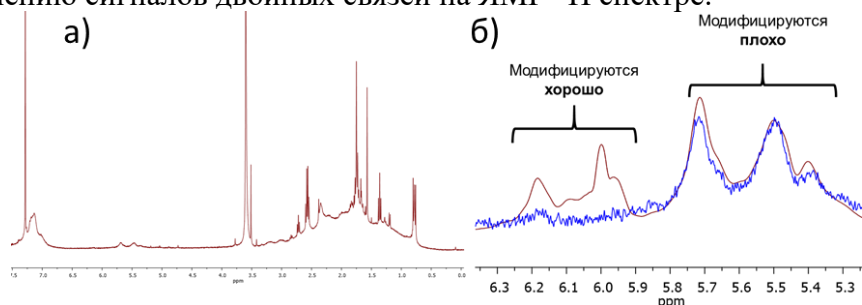


Рис. 1. а) спектр модифицированной смолы; б) наложенные сигналы двойных связей исходной смолы и модифицированной.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Впервые были использованы реакции радикального гидротиилирования и каталитического гидросилилирования для модификации НПС.
2. Растворитель не оказывает существенного влияния на степень превращения двойных связей. При этом, низкая растворимость продуктов модификации НПС в алифатических растворителях может быть использована для облегчения их выделения из реакционной массы.
3. Покрытия на основе модифицированных НПС обладают лучшей (по сравнению с покрытиями на основе немодифицированной смолы) защитной способностью, но низкой адгезией и плохими механическими свойствами.

Список литературы

- [1] Царева Е. Е. Нефтеполимерные смолы в полимерной промышленности. *Вестник Казанского технологического университета*, **2012**, 15 (7), 163-167.
- [2] The use of organosilanes to inhibit metal corrosion. A review. *Int. J. Corros. Scale Inhib*, **2019**, 8 (4).

Подпись докладчика:

/А.К. Ратников/

Подпись руководителя(ей):

/м.н.с., аспирант 2-го года И.Н. Крижановский /

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ ($n=1-5$) ИЗ МАТРИЦЫ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Рыжова Александра Сергеевна

Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, 4 курс

Лаборатория криохимии (био)полимеров №322

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – нековалентные (физические) макропористые гели, образующиеся в результате замораживания-оттаивания концентрированных растворов ПВС. Такие свойства, как механическая прочность, биосовместимость, а также упруговязкое поведение, делают эти криогели схожими по ряду параметров с мягкими биологическими тканями, что открывает широкие перспективы для использования криогелей ПВС в биотехнологии, медицине, косметологии и других областях [1-3].

В последнее время криогели ПВС находят все большее применение в качестве носителей для «депо-форм» биологически активных веществ. В данной работе была изучена кинетика высвобождения из такого носителя аминокислот гомологического ряда общей формулы $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ ($n=1-5$). Предварительно сформированные криогели ПВС были насыщены в растворах этих аминокислот различных концентраций, а затем была исследована кинетика высвобождения аминокислот из гелевого носителя.

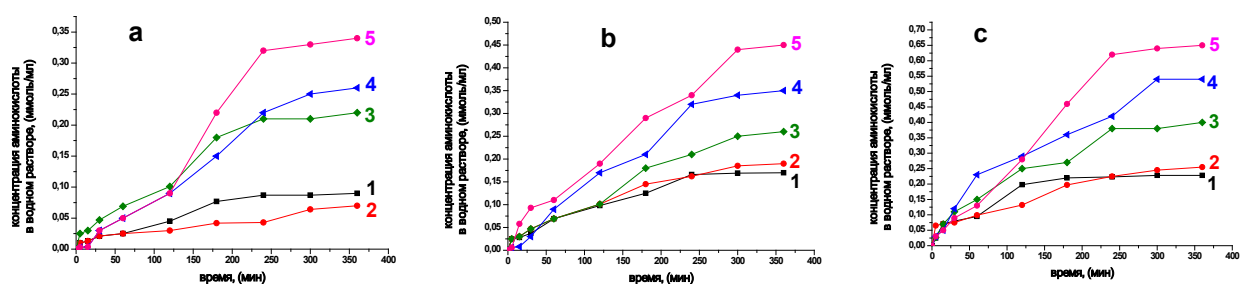


Рис. 1. Кинетика высвобождения аминокислот (1-глицин, 2-аланин, 3-аминомасляная, 4-аминовалериановая, 5-аминокапроновая) из криогелей ПВС при насыщении образцов растворами аминокислот следующих концентраций : а – 0.1 моль/л; б - 0.2 моль/л; с - 0.3 моль/л.

Показано, что высвобождение аминокислот протекает свободно и в отсутствие диффузионных препятствий. Таким образом, криогели поливинилового спирта могут быть потенциальными носителями в «депо-формах» биологически активных веществ схожей природы.

Список литературы.

- [1] Лозинский В. И., *Успехи химии*, **1998**, 67(7), 641–670.
- [2] Hassan SM, Stewart JE, Peppas NA. *Eur J Pharm Biopharm* **2000**,49,161-165.
- [3] Lozinsky V.I., Okay O. *Adv Polym Sci*; **2014**, 263,49-102.

Подпись докладчика:

/А. С. Рыжова /

Подпись руководителя:

/к.х.н. О. Ю. Колосова/

САМООРГАНИЗАЦИЯ АМФИФИЛЬНЫХ ГОМОПОЛИМЕРОВ, ПРИВИТЫХ К СФЕРИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЕ.

САРАЕВ Захар Романович

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 1 курс магистратуры

Лаборатория компьютерного моделирования макромолекул (327)

Наночастицы с привитыми к их поверхности полимерами в последнее время активно изучаются научным сообществом, как один из наиболее перспективных методов создания «умных» поверхностей, что имеет широкий спектр применения в нефтедобыче или медицине. [1-2] Использование в качестве привитого слоя полимеров, чувствительных к внешним воздействиям позволяет изменять конформацию привитого слоя. Такой полимер называют амфифильным, так как в каждом мономерном звене он содержит и гидрофобную, и гидрофильную группу. В компьютерном эксперименте макромолекула моделируется как цепь гантелей A-graft-B, состоящих из бусинок двух типов: бусинок А, составляющих основную цепь, и боковых подвесок бусинок В. [3-4] Привитой слой из подобных полимеров в селективном для полимерной системы растворителе будет проявлять тенденцию к микросегрегации групп. Поэтому полимерная оболочка, в хорошем растворителе образывавшая защитную поверхность, самособирается в агрегаты различной структуры, оставляя часть поверхности наночастицы незащищенной.

В нашей работе методом молекулярной динамики исследуются особенности самоорганизации амфифильных макромолекул, плотно-привитых к сферической наночастице в зависимости от качества селективного растворителя и поверхностной активности звеньев. Было проведено компьютерное моделирование наночастицы радиуса $R=5$ с привитым слоем из $M=100$ одиночных цепей со степенью полимеризации $N=50$. Бусинки основной цепи А являлись гидрофобными, а боковые подвески В – гидрофильными. Растворитель моделировался неявно, качество растворителя задавалось посредством притяжения между бусинками А с энергетическим параметром ϵ_{AA} , а несовместимость групп А и В задавалась потенциалом отталкивания с энергетическим параметром ϵ_{AB} потенциалом Юкавы. Кроме того, учитывался исключенный объем бусинок и наночастицы и неизменность длины связи.


В результате, было показано, что в зависимости от энергетических параметров ϵ_{AA} и ϵ_{AB} макромолекулы на поверхности наночастицы могут объединяться в цилиндрические агрегаты с гидрофобным ядром и гидрофильной оболочкой, радиально отходящих от поверхности, формировать жгуты со слипшимися торцами или плотную упорядоченную оболочку. С помощью предложенных параметров порядка была построена диаграмма состояний в координатах энергетических параметров ϵ_{AA} и ϵ_{AB} , на которой показаны области существования указанных структур и область, где одиночные цепи образуют полимерную щетку на поверхности наночастицы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №19-73-20104).


Список литературы

- [1] Zou H., Wu S., Shen J. *Chem. Rev.*, **2008**, 108 (9), 3893-3957
- [2] Wu L., Glebe U., Boker A. *Polym. Chem.*, **2015**, Vol. 6, 5143-5184
- [3] Wan-Fen P., Ushakova A., Liu R., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V. *J. Chem. Phys.*, **2020**, Vol. 152, no. 23, 234903(1–10)
- [4] Ushakova A.S., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V. *Macromol.*, **2021**, Vol. 54, № 13., 6285–6295.

Подпись докладчика:

 /З. Р. Сараев/

Подпись руководителя(ей):

 /к.ф.-м.н., А. А. Лазутин/

СИНТЕЗ ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИДО-КАРБОРАНА

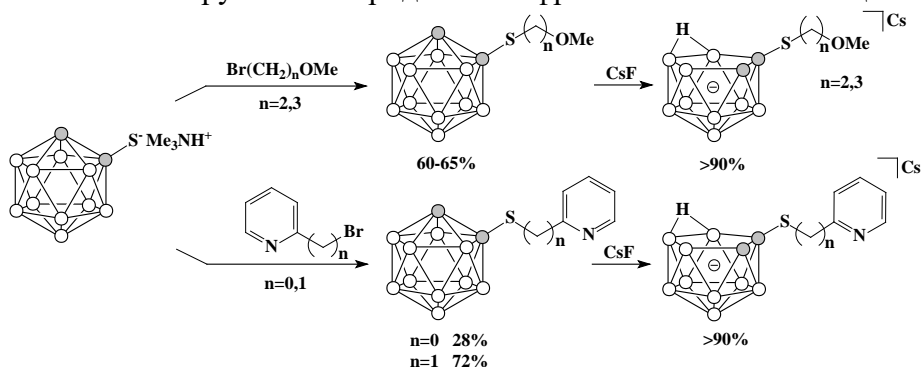
Д.К. Семёнов

РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 4 курс

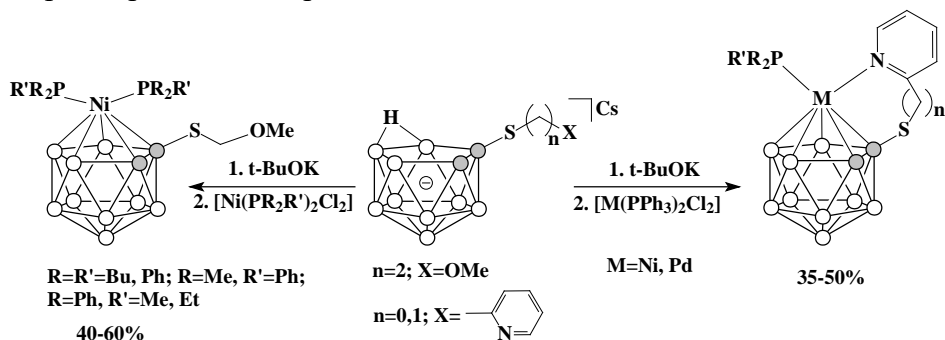
Лаб. № 104, Лаборатория алюминий- и борорганических соединений

dksemyonov@mail.ru

Благодаря своей необычной трехмерной структуре *нидо*-карборан и его производные являются перспективными лигандами для синтеза металлокомплексов [1]. Целью данной работы был синтез новых углеродзамещенных лигандов на основе *нидо*-карборана, в том числе с боковым заместителем, имеющим дополнительные донорные группы, и изучение их в комплексообразовании с рядом металлов VIII группы. Так, были получены производные *нидо*-карборана с метокси-группой и пиридиновым фрагментом в боковой цепи.



Полученные производные исследованы в реакциях с фосфиновыми комплексами никеля(II) $[\text{Ni}(\text{PR}_2\text{R}')_2\text{Cl}_2]$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{Bu}$, Ph ; $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Ph}$; $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{Me}$, Et) и с $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$. В случае $\text{Cs}[7\text{-MeOCH}_2\text{CH}_2\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ получены полусэндвичевые комплексы никеля(II) с некоординированным боковым заместителем, тогда как использование производного с пиридиновым заместителем в реакциях с фосфиновыми комплексами никеля(II) и палладия(II) привело к получению полусэндвичевых комплексов с одним фосфиновым лигандом и координированным через атом азота боковым заместителем.



В результате данной работы получен ряд углеродзамещенных производных *нидо*-карборана, которые были использованы в качестве лигандов для синтеза комплексов никеля(II) и палладия(II) полусэндвичевого типа с различной координацией бокового заместителя с металлом-комплексобразователем. Полученные комплексы представляют интерес в качестве новых катализаторов [2].

Список литературы

- [1] Grimes R.N. Carboranes. - Academic Press, London, 2016, p. 711-903.
 [2] Wang L., Perveen S., Ouyang Y., Zhang S., Jiao J., He G., Nie Y., Li P. Chem. Eur. J. 2021. V. 27. p. 5754-5760.

Подпись докладчика:

/Д.К. Семенов/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н. с.н.с. М.Ю. Стогний/

Синтетические подходы к новым редокс-активным карбеновым лигандам

Спиридонов Кирилл Александрович

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 4 курс

Центр исследования строения молекул (209)

Создание современных “умных” материалов требует внедрения в их молекулярную структуру различных функциональных групп, способных предсказуемо изменять свое состояние при определенном направленном внешнем воздействии [1]. Одним из наиболее простых способов такого переключения является обратимое изменение степени окисления одного из атомов в молекуле под действием электрического потенциала или окислителя/восстановителя [2].

В литературе известен ряд N-гетероциклических карбеновых комплексов, содержащих ферроценильный фрагмент [3]. Следует отметить, что в большинстве подобных соединений ферроценилметильный заместитель находится на атоме азота и отделен от карбенового атома углерода несколькими несопряженными связями [4]. В результате окисление/восстановление ферроценильного фрагмента практически не оказывает влияние на электронодонорную способность лиганда, что делает подобный синтетический дизайн неудачным для редокс-переключаемых систем. Мы разработали синтетически простой метод получения нового карбенового комплекса, в котором гетероциклическое кольцо аннелировано с металлоценовым фрагментом, что потенциально позволяет непосредственно влиять на карбеновый центр (рис. 1) [5].

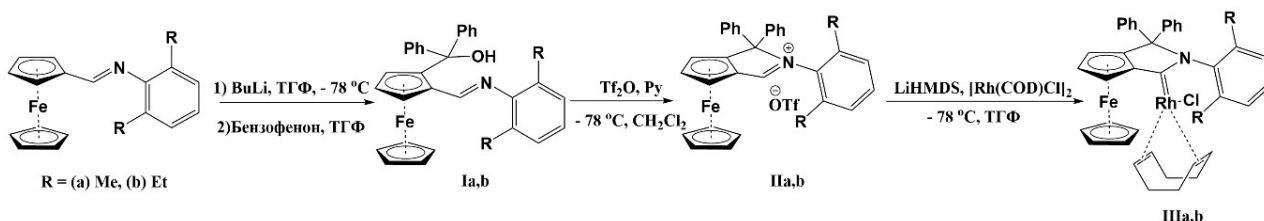


Рис. 1. Трехстадийный синтез новых редокс-активных карбеновых комплексов.

Все соединения были охарактеризованы мультаядерной ЯМР спектроскопией, элементным анализом, а также методом рентгеноструктурного анализа. Полученные комплексы были протестированы в реакциях гидроформилирования и полимеризации алкинов.

Список литературы

- [1] Canary J. W. *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38 (3), 747-756.
- [2] Wang X., Song S., Zhang H. *Chemical Society Reviews*, **2020**, 49 (3), 736-764.
- [3] Siemeling U. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 2012 (22), 3523-3536.
- [4] Peris E. *Chemical reviews*, **2017**, 118 (19), 9988-10031.
- [5] Nikovskii I. A., Spiridonov K. A., Pavlov A. A., Nelyubina Y. V., Karnaukh K. M., Polezhaev A. V. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **2021**, 47(2), 117-126.

Подпись докладчика:

/К.А. Спиридонов/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., н.с. И.А. Никовский/

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ КАК КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

ТАРАСЕНКО Оксана Владимировна

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2 курс
магистратуры

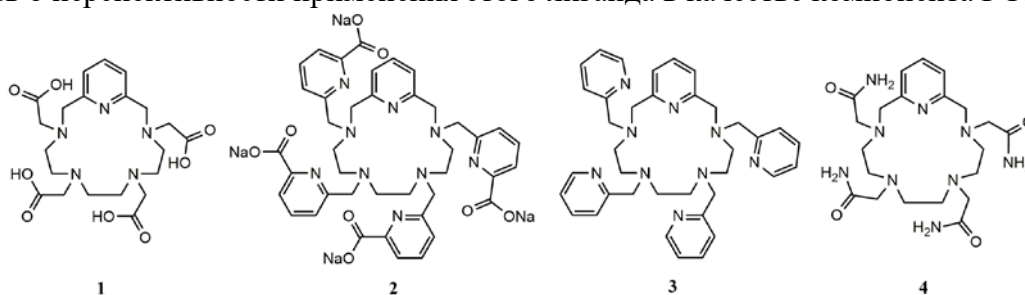
Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем (107)

Радиофармацевтические препараты, широко используемые в диагностике и лечении целого спектра онкологических заболеваний, представляют собой прочные комплексы лигандов с ионами радионуклидов, пришитые посредством линкера к векторной биомолекуле. Существующие лиганды для РФП не способны удовлетворить всем предъявляемым к ним требованиям, поэтому разработка новых комплексонов является актуальной задачей.

Целью данной работы является синтез новых хелатных производных пиридинсодержащих азакраун-соединений, способных быстро и эффективно связывать ионы различных металлов. Использование пиридинсодержащих азакраун-соединений способно обеспечить высокую термодинамическую стабильность полученных комплексов, а также их химическую инертность в физиологических условиях благодаря наличию жесткого фрагмента в структуре комплексона.[1].

В результате работы было получено 4 целевых макроциклических лиганда с карбоксильными, пиколинатными, пиридинными и амидными хелатирующими группами. Их структура была подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. На следующем этапе работы проводилось изучение комплексообразующих свойств полученных хелаторов с катионами медицинского назначения. Комплексообразующие свойства лиганда **1** исследовались с катионами Pb^{2+} , Bi^{3+} методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Изучалась эффективность меченых хелаторов **1** и **4** катионами Ga^{3+} и Lu^{3+} . Методами масс-спектрометрии и спектрофотометрического титрования исследована способность лиганда **3** связывать катионы Pb^{2+} и Cu^{2+} .

Было показано, что полученные лиганды образуют комплексные соединения с изучаемыми металлами при комнатной температуре. Соединение **1** образует комплексы с жесткой структурой с Pb^{2+} , Bi^{3+} , а также связывает Ga^{3+} и Lu^{3+} прочнее, чем **4**, что делает актуальным его дальнейшее изучение в качестве лиганда для радиофармпрепаратов. Полученные константы устойчивости для **3** с Pb^{2+} и Cu^{2+} недостаточно высокие, чтобы говорить о перспективности применения этого лиганда в качестве компонента РФП.



Список литературы

[1] Le Fur M.; Beyler M.; Molnar E. *Chemical Communications*, **2017**, 53, 9534-9537.

Подпись докладчика:

/О. В. Тарасенко/

Подпись руководителя(ей):

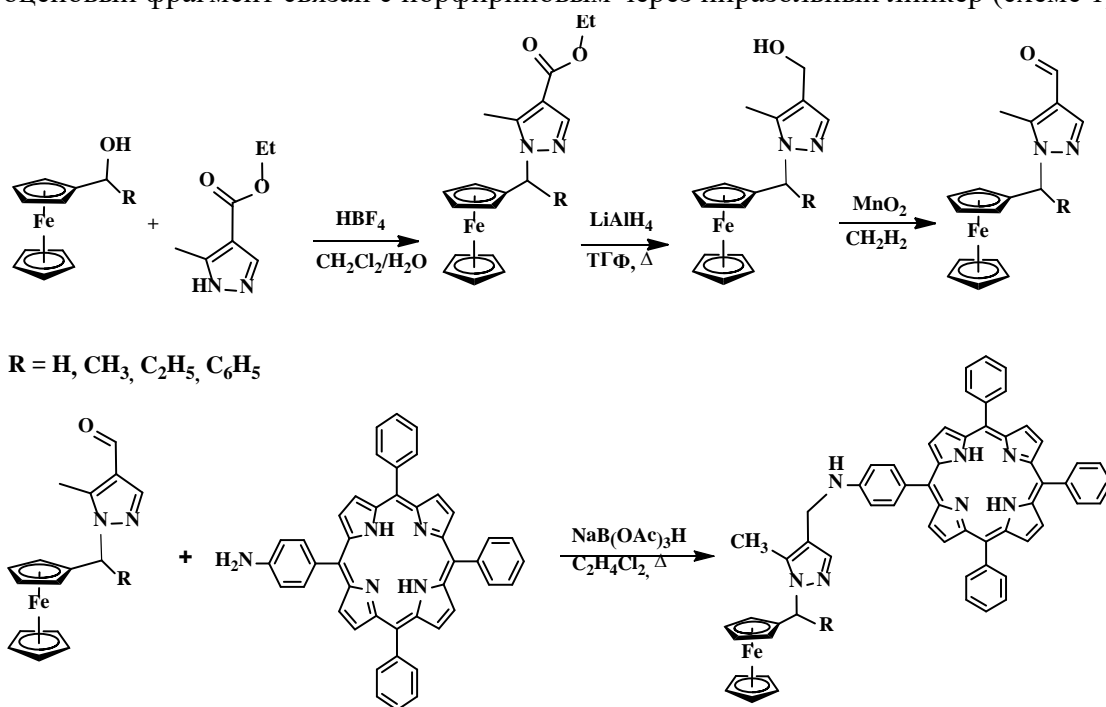
/к.х.н., н.с. А. Д. Зубенко/
/асп., м.н.с. А. А. Щукина/

СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ С ПИРАЗОЛЬНЫМ ЛИНКЕРОМ

ФИЛИМОШКИНА Вероника Алексеевна

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Лаборатория механизмов реакций (110)

Благодаря своим уникальным свойствам, ферроценмодифицированные порфирины, зарекомендовали себя в качестве материалов для электроники [1]. Однако недавние исследования показали, что у таких молекул наблюдается противогрибковой активности [2], а также антибактериального эффекта в отношении *S. aureus* и *E. coli* в условиях воздействия ультразвуком [3]. Данные результаты указывают на потенциальную возможность применения ферроценпорфиринов в качестве сенсбилизаторов для сонодинамической терапии – метода лечения онкологических заболеваний и воспалительных процессов с помощью специальных веществ, сенсбилизаторов, активация которых происходит под действием ультразвука определённой мощности. В данной работе предложены подходы к синтезу ферроцено-порфиринов, в которых ферроценовый фрагмент связан с порфириновым через пиразольный линкер (схеме 1).



Список литературы

- [1] C. Bucher, C. H. Devillers, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, Ferrocene-appended porphyrins: Syntheses and properties. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253(1-2), 21-36.
- [2] R. Lippert, S. Vojnovic, A. Mitrovic, N. Jux, I. Ivanovic'-Burmazovic', B. Vasiljevic, N. Stankovic, Effect of ferrocene-substituted porphyrin RL-91 on *Candida albicans* biofilm formation. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, 24, 3506-3511.
- [3] E. Yu. Rogatkina, A. N. Rodionov, S. E. Mazina, A. A. Simenel Synthesis and ultrasound mediated antibacterial activity of ferrocene-triazole-porphyrin derivative *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2021**, 25, 31–36.

Подпись докладчика:

/В.А. Филимошкина/

Подпись руководителя:

/ к.х.н., с.н.с. Е.Ю. Рогаткина/

СИНТЕЗ АЛЛИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО 9,10-ДИФЕНИЛАНТРАЦЕНА И ЕГО ПРИВИВКА НА СИЛОКСАНОВЫЕ МАТРИЦЫ

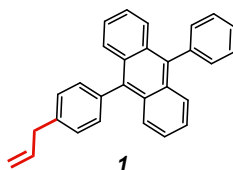
ХЧОЯН Аревик Грантовна

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория кремнийорганических соединений ИНЭОС (№ 304)*

Органические люминофоры на основе функциональных производных 9,10-дифенилантрацена (ДФА) находят применение в качестве органических светоизлучающих диодов (ОСИД) [1], металлоорганических структур (МОС) [2], а также в фотокаталитических и биологических областях [3]. Кроме того, производные ДФА применяются в качестве излучателей в системах с ап-конверсионной флуоресценцией [4]. Такой широкий круг применения обусловлен их оптическими свойствами: фотостабильностью, высоким квантовым выходом и коэффициентом экстинкции, а также интенсивной флуоресценцией.

Целью данной работы является получение монофункционального производного 9,10-дифенилантрацена, содержащего аллильную группу **1** и его прививка на различные силоксановые матрицы **2-4** для последующего использования в системах с ап-конверсионной флуоресценцией. В качестве исходных матриц были выбраны дифункциональный гексаметилтрисилоксан, а также полимеры с распределенными по цепи гидридными группами (рис. 1).

Аллильное производное ДФА



Силоксановые матрицы

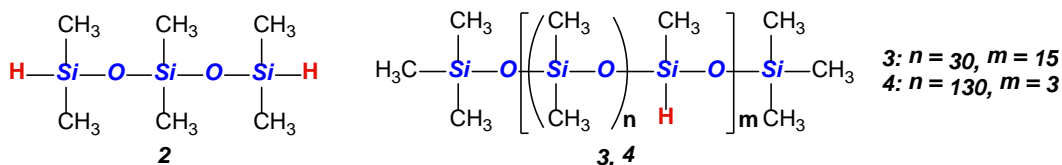


Рис. 1. Функциональное производное ДФА **1** и исходные силоксановые матрицы **2-4**.

Строение полученных соединений подтверждено данными ^1H , ^{13}C ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Для полученных соединений также были изучены фотофизические свойства в различных растворителях.

Список литературы

- [1] Gosselin, A. J., Decker, G. E., McNichols, B. W., Baumann, J. E., Yap, G. P., Sellinger, A., Bloch, E. D.. *Chemistry of Materials*, **2020**, 32 (13), 5872-5878.
- [2] Hu, X., Wang, Z., Su, Y., Chen, P., Chen, J., Zhang, C., Wang, C.. *Inorganic Chemistry*, **2020**, 59 (7), 4181-4185.
- [3] Lv, X., Xu, X., Miao, T., Zang, X., Geng, C., Li, Y., Fang, Y.. *ACS Applied Bio Materials*, **2020**, 3 (12), 8933-8942.
- [4] Poznik, M., Faltermeier, U., Dick, B., König, B.. *RSC advances*, **2016**, 6 (48), 41947-41950.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 18-73-10152).

Подпись докладчика:

/А.Г. Хчоян/

Подпись руководителя:

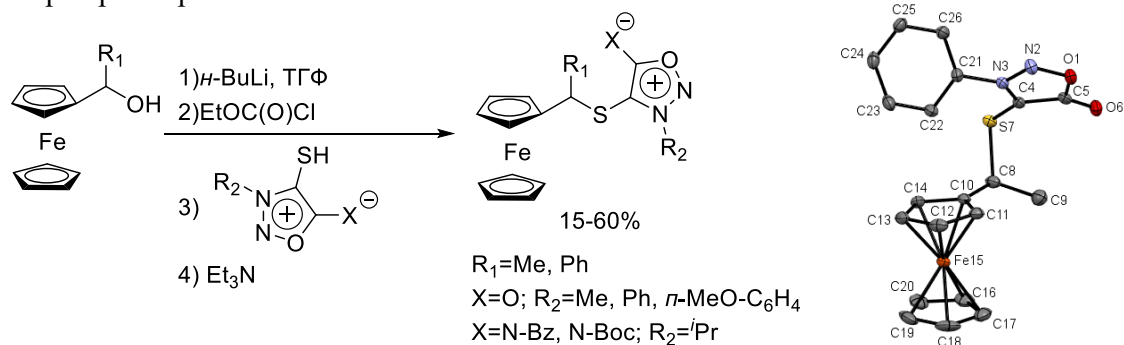
/м.н.с., А.С. Белова/

ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛИРОВАНИЕ 4-МЕРКАПТОПРОИЗВОДНЫХ СИДНОНОВ И СИДНОНИМИНОВ (α -ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)КАРБОНАТАМИ

ЦЫГАНОВ Владимир Алексеевич

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2 курс магистратуры
Лаборатория тонкого органического синтеза (109)

Введение ферроценового фрагмента в различные биологически активные молекулы, способно улучшать их свойства, например, снижать токсичность, улучшать стабильность в биологических средах и облегчать прохождение модифицированных соединений через клеточные мембраны [1]. Одними из перспективных субстратов для конъюгации с ферроценом могут служить мезоионные соединения (например, сидноны и сиднонимины), обладающие широким спектром биологической активности [2]. В частности, показано, что производные сиднонов и сиднонимин проявляют рострегулирующую активность по отношению к семенам кукурузы, причем в сверхмалых дозах [3]. Целью данной работы стало создание универсального подхода к получению нового класса соединений – ферроценилалкильных производных 4-меркаптосиднонов и 4-меркаптосиднонимин. Такие соединения, могут сочетать в себе полезные свойства обоих биологически активных фрагментов, что делает их перспективными объектами для исследования в качестве регуляторов роста растений.



В работе показана возможность ферроценилалкилирования по SH-группе 4-меркаптосиднонов с метильным, фенильным, n -метоксифенильным заместителями в положении 3 сиднонового кольца, а также N_6 -бензоил- и N_6 -*трет*-бутоксикарбонил-3-изопропил-4-меркаптосиднонимин. В качестве ферроценилалкилирующего реагента использовали (α -ферроценилалкил)карбонаты (генерируемые *in situ* из доступных ферроценилкарбинолов), позволяющие проводить реакции ферроценилалкилирования в мягких условиях. Все полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР спектроскопии и элементным анализом, а строение 3-фенил-4-[(1-ферроценилэтил)тио]сиднона было доказано данными РСА. На данный момент проводятся исследования рострегулирующей активности полученных соединений.

Работы была выполнена при поддержке гранта РФФ №22-23-00726

Список литературы

- [1] Снегур Л.В., Сименел А.А., Родионов А.Н., Боев В.И., *Изв. АН Сер. хим.*, **2014**, *1*, 26-36.
- [2] Cherepanov I.A., Moiseev S.K. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2020**, *131*, 49-164
- [3] Cherepanov I.A., Shevaldina E.V., Lapshin D.A., Spiridonov Yu.Ya., Abubikero V.A., Moiseev. S.K., *J. Organomet. Chem.*, **2021**, *943*, 121841.

Подпись докладчика:

/В.А. Цыганов/

Подпись руководителя(ей):

/д.х.н., в.н.с. С.К. Моисеев/
/к.х.н., н.с. Е.В. Шевалдина/

Синтез и исследование свойств полифенилсилсесквиоксанов, полученных из прекурсоров различного строения

ШАКИРОВА Альбина Рафаэлевна

Московский физико-технический институт, магистратура 1 курс

Лаборатория кремнийорганических соединений №304

Полифенилсилсесквиоксаны – важный класс кремнийорганических соединений, обладающий рядом ценных физико-химических свойств, благодаря которым их можно использовать в качестве термостойких, защитных и гидрофобных покрытий, а также материалов для оптоэлектроники. Наибольший интерес среди таких полимеров вызывают полифенилсилсесквиоксаны лестничного строения (л-ПФСС). Классический способ получения л-ПФСС представляет собой трехстадийный процесс, который требует проведения реакции в жестких условиях с использованием различных органических растворителей и катализаторов [1]. Таким образом, поиск новых, простых и эффективных методов получения полимеров данного класса в настоящее время является актуальной задачей.

Ранее в лаборатории КОС №304 был впервые разработан и оптимизирован метод синтеза л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака, который выступает в качестве растворителя и катализатора процесса [2-3].

Целью данной работы является синтез и исследование свойств л-ПФСС, полученных из прекурсоров различного строения.

В качестве исходных мономеров нами были выбраны *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаол, *трис-цис-трис-транс*-додекафенилциклододекасиландодекаол и фенилсилантриол (Рис 1). В результате работы были получены растворимые высокомолекулярные лестничные полифенилсилсесквиоксаны, способные образовывать прозрачные, прочные пленки. Структура и свойства синтезированных полимеров были исследованы комплексом физико-химических методов анализа.

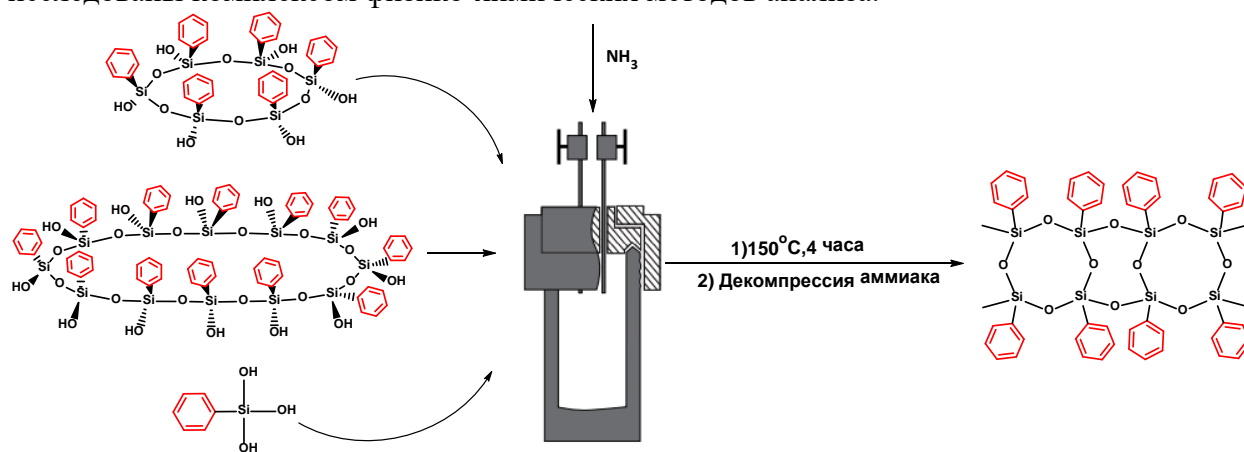


Рис.1. Общая схема синтеза л-ПФСС в среде аммиака.

Список литературы

1. Brown J.F. et al. Double chain polymers of phenylsilsequioxane // *J. Am. Chem. Soc.* **1960**. Vol. 82, № 23. P. 6194–6195.
2. A. A. Anisimov et al. Condensation of all-cis-tetraphenylcyclotetrasiloxanetetraol in ammonia: new method for preparation of ladder-like polyphenylsilsequioxanes// *Mendeleev Commun.*, **2019**, Vol. 29, P. 421–423.
3. T.O. Ershova et al. A Versatile equilibrium method for the synthesis of high-strength, ladder-like polyphenylsilsequioxanes with finely tunable molecular parameters // *Polymers*. **2021**, Vol. 13. P. 4452.

Подпись докладчика:

/А.Р.Шакирова/

Подпись руководителя:

/м.н.с., аспирант 3-го года Т.О.Ершова/

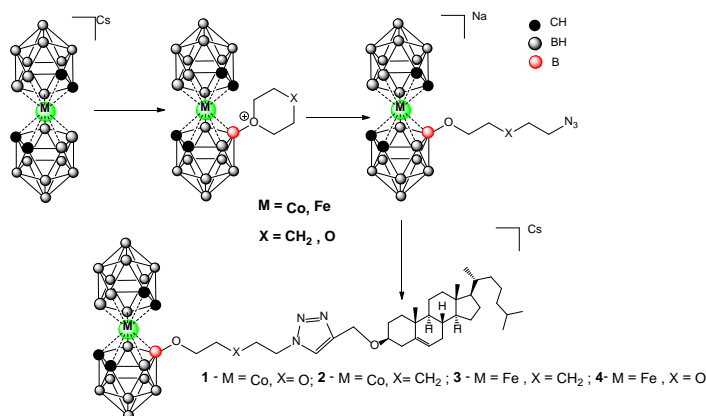
СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ БИС(ДИКАРБОЛЛИД) КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА С ХОЛЕСТЕРИНОМ

Эрдели Кирилл Андреевич

*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 3 курс
бакалавриата
Лаборатория алюминий- и борорганических соединений (№104)*

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) — это бинарная противораковая технология, основанная на ядерной реакции двух нетоксичных компонентов - нерадиоактивного ^{10}B и низкоэнергетических тепловых нейтронов, которая приводит к образованию продуктов, поражающих раковую клетку.

Целью данной работы стал синтез ряда новых биоконъюгатов на основе бис(дикарболлид)ов кобальта и железа с холестерином. [1–4]



Были синтезированы новые биоконъюгаты на основе бис(дикарболлид)ов железа и кобальта. Полученные соединения выделены и охарактеризованы методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{11}B , ЯМР ^{13}C -спектроскопии и масс-спектрометрией высокого разрешения. Также было проведено исследование на цитотоксичность полученных соединений, которое показало, что токсичным для клеток является лишь один биоконъюгат из четырех. Оставшиеся три соединения были отправлены на исследования селективности накопления в клетках для их возможного дальнейшего использования в БНЗТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант: 20-73-00228).

Список литературы

1. Druzina A.A. et al. 'Click' synthesis of cobalt bis(dicarbollide)-cholesterol conjugates // *Mendeleev Commun. Elsevier Srl*, 2019. Vol. 29, № 6. P. 628–630.
2. Lobanova I. et al. Synthesis and the structure of 8-tetrahydrofuronium and 8-tetrahydropyryonium derivatives of iron bis(dicarbollide)(-I) and their cleavage reactions // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44, № 4. P. 1571–1584.
3. I.D. Kosenko, I.A. Lobanova, L.A. Chekulaeva, I.A. Godovikov and V.I.B. Synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles based on cobalt bis(1,2-dicarbollide). 2013. Vol. 62, № 2. P. 497–503.
4. Cioran A.M., Teixidor F., Viñas C. The effect of a paramagnetic metal ion within a molecule: Comparison of the structurally identical paramagnetic [3,3-Fe(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]- with the diamagnetic [3,3-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]- sandwich complexes // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44, № 6. P. 2809–2818.

Подпись докладчика:

/К.Э. Эрдели/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., с.н.с., С.В. Тимофеев/

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 11 ГРУППЫ С ПИРИДИН-ПИРАЗОЛАМИ: СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

ЯКОВЛЕВ Глеб Борисович

РХТУ им. Д.И.Менделеева, ВХК РАН, 2 курс

Лаборатория гидридов металлов №119

Комплексы металлов 11 группы с лигандами бипиридинового типа известны достаточно давно, и вызывают интерес у исследователей ввиду высокого потенциала практического использования благодаря фотофизическим свойствам (фотокатализ, светоиспускающие материалы) [1]. Пиридин-пиразолы являются родственным классом соединений. Ранее было показано, что соли меди (I) с недепротонированным пиридин-пиразолом и хелатирующими фосфинами образуют мооядерные комплексы состава $[(\text{PyPz}^{\text{H}})\text{Cu}(\text{P-P})]\text{BF}_4$. В зависимости от заместителя в пиразольном лиганде и фосфина наблюдалось изменение фотофизических свойств [2, 3].

Целью данной работы является получение новых пиридин-пиразолов, содержащих люминофорные группы в пиразольном ядре или объемные заместители в пиридиновом фрагменте, и комплексов меди(I) и серебра(I), основанных на них. Создание пространственной затруднённости в координационной сфере металла необходимо для увеличения жесткости каркаса молекулы и препятствию изменения геометрии при возбуждении. Введение дополнительных групп-люминофоров способно влиять на эмиссию за счет увеличения вклада в перенос заряда в молекуле. Получены новые пиразол-пиридины, содержащие бифенил, дифенилацетилен и т.д. заместители в пиразольном ядре (R_1), метильные и фенильные заместители в орто-положении пиридинового фрагмента (R_2). С другой стороны, проведена оценка влияния фосфинового лиганда на свойства.

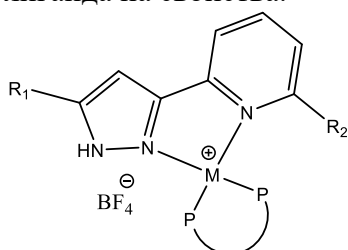


Рисунок 1.
Структура мооядерных комплексов пиридинпиразола с хелатирующими фосфинами

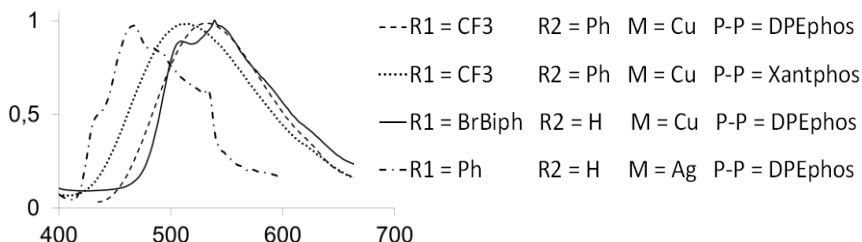


Рисунок 2.
Спектры фотолюминесценции полученных комплексов

Проведено изучение фотолюминесценции полученных комплексов. Показано, что в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей происходит изменение максимума эмиссии, введение группы люминофора позволяет наблюдать двойственную эмиссию, а увеличение стерической нагрузки повышает эффективность светоиспускания.

Список литературы

- [1] Housecroft C.E., Constable E.C. *J. Mater. Chem. C.*, **2022**, *10*, 4456-4482.
- [2] Baranova K.F., Titov A.A., Smol'yakov A.F., Chernyadyev A.Y., Filippov O.A., Shubina E.S. *Molecules*, **2021**, *26*, 6869-6885.
- [3] Huang C.H., Yang M., Chen X.L., Lu C.Z. *Dalton Trans*, **2021**, *50*, 5171-5176.

Подпись докладчика:

/Г.Б. Яковлев/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. А.А. Титов/