



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-2021

29 марта - 02 апреля

**Сборник тезисов докладов
и содокладов**



г. Москва

Milli-Q®

MERCK

Lab Water Solutions

СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ Milli-Q®

Основные преимущества:

- высокое качество
- удобство пользования
- надёжность
- прогнозируемая замена расходных материалов
- высокий КПД обратного осмоса
- сертификаты калибровки на все датчики и мониторы
- доступность
- со склада в Москве



Системы получения сверхчистой воды (тип I)

Milli-Q® IQ 7000
Milli-Q® Reference
Super-Q®
Simplicity®

Системы получения сверхчистой воды (тип II)

RiOs-Di
Elix® Advantage, Elix® Essential
Milli-Q® HX 7000, Milli-Q HX 7000 SD
(высокопроизводительные системы до 9000 л/день)

Системы получения сверхчистой воды (тип III)

RiOs™ Essential
Milli-Q® HR 7000

Комбинированные системы очистки воды

Milli-Q® Direct 8/16
Milli-Q® IQ 7003/5/10/15



СОДЕРЖАНИЕ

стр.

| | | |
|--|--|--------------------|
| Реклама | | 2 |
| Содержание | | 3-4 |
| Реклама | | 5-6 |
| И. Программа конференции | | 7-15 |
| Реклама | | 16-17 |
| II. Тезисы докладов и содокладов | | 18 |
| Реклама | | 19 |
| Химия элементоорганических соединений (ХЭОС) | | 20 |
| Докладчик | | Содокладчик |
| 1. АРСЕНОВ Михаил Анатольевич | ТИЩЕНКО Никита Андреевич | 21, 22 |
| 2. БОГДАНОВА Екатерина Васильевна | ЩУКИНА Анна Алексеевна | 23, 24 |
| 3. БУШКОВ Николай Сергеевич | УСТИМОВА Мария Алексеевна | 25, 26 |
| 4. ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна | ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна | 27, 28 |
| 5. ДУДАРОВА Надежда Вадимовна | ХРОМОВА Ольга Викторовна | 29, 30 |
| 6. ЕСЬКОВА Марина Александровна | КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич | 31, 32 |
| 7. КАВЕРИН Михаил Владимирович | КРЫЛОВ Федор Дмитриевич | 33, 34 |
| 8. КИМ Элеонора Егоровна | ПЕТРОПАВЛОВСКИХ Дмитрий Александрович | 35, 36 |
| 9. КОЛОС Андрей Владимирович | ФАТКУЛИН Артемий Ренатович | 37, 38 |
| 10. КОМАРОВА Алина Алексеевна | ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич | 39, 40 |
| 11. МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна | ЕМЕЛЬЯНОВ Михаил Алексеевич | 41, 42 |
| 12. МОИСЕЕВА Александра Андреевна | предзащита | 43, 44 |
| 13. НИКОВСКИЙ Игорь Алексеевич | предзащита | 45, 46 |
| 14. САРАЧЕНО Даниэле | КАЛГАНОВА Наталия Владимировна | 47, 48 |
| 15. СУКАТ Георгий Янович | ФИЛИППОВА Анна Николаевна | 49, 50 |
| Реклама | | 51-54 |
| Высокомолекулярные соединения (ВМС) | | 55 |
| Докладчик | | Содокладчик |
| 1. ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна | БЕЛОВА Анастасия Станиславовна | 56, 57 |
| 2. ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна | АНИСИМОВ Алексей Альбертович | 58, 59 |
| 3. ЕРШОВА Татьяна Олеговна | КОМАРОВА Алина Алексеевна | 60, 61 |
| 4. КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич | ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна | 62, 63 |
| 5. КРЫЛОВ Федор Дмитриевич | УШАКОВ Иван Евгеньевич | 64, 65 |
| 6. КУТУМОВ Сергей Петрович | ЮФРЯКОВ Вячеслав Сергеевич | 66, 67 |
| 7. МАНОХИНА Елизавета Андреевна | ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич | 68, 69 |
| 8. РЫЖКОВ Алексей Игоревич | КАВЕРИН Михаил Владимирович | 70, 72 |
| 9. СИДОРСКИЙ Егор Владимирович | предзащита | 72, 73 |
| 10. ХАСЯК Ярослав Кшиштофович | СУКАТ Георгий Янович | 74, 75 |
| Реклама | | 76-77 |

Докладчик

1. БЕЛОВА Анастасия Станиславовна
 2. ЕМЕЛЬЯНОВ Михаил Алексеевич
 3. ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна
 4. ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна
 5. КАЛГАНОВА Наталия Владимировна
 6. КОЗЛОВ Андрей Сергеевич
 7. ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич
 8. ПЕТРОПАВЛОВСКИХ Дмитрий Александрович
 9. ПОДЪЯЧЕВА Евгения Сергеевна
 10. СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна
 11. УСТИМОВА Мария Алексеевна
 12. ФАТКУЛИН Артемий Ренатович
 13. ФИЛИППОВА Анна Николаевна
 14. ХРОМОВА Ольга Викторовна
 15. ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич
 16. ЩУКИНА Анна Алексеевна
 17. ЮФРЯКОВ Вячеслав Сергеевич
- Реклама

Содокладчик

- ЕСЬКОВА Марина Александровна 79, 80
- ЕРШОВА Татьяна Олеговна 81, 82
- ХАСЯК Ярослав Кшиштофович 83, 84
- БОГДАНОВА Екатерина Васильевна 85, 86
- АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич 87, 88
- БУШКОВ Николай Сергеевич 89, 90
- РЫЖКОВ Алексей Игоревич 91, 92
- ДУДАРОВА Надежда Вадимовна 93, 94
- предзащита 95, 96
- предзащита 97, 98
- КИМ Элеонора Егоровна 99, 100
- ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна 101, 102
- ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна 103, 104
- МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна 105, 106
- САРАЧЕНО Даниэле 107, 108
- МАНОХИНА Елизавета Андреевна 109, 110
- ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна 111, 112
- 113-116

Физическая химия (ФХ)

117

Докладчик

1. АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич
 2. АНИСИМОВ Алексей Альбертович
 3. ВОЛОДИН Александр Дмитриевич
 4. ДЕНИСОВ Глеб Леонидович
 5. ТИЩЕНКО Никита Андреевич
 6. УШАКОВ Иван Евгеньевич
- Реклама

Содокладчик

- АРСЕНОВ Михаил Анатольевич 118, 119
- КОЛОС Андрей Владимирович 120, 121
- предзащита 122, 123
- предзащита 124, 125
- КОЗЛОВ Андрей Сергеевич 126, 127
- КУТУМОВ Сергей Петрович 128, 129
- 130-131

Эксклюзивное предложение

Препаративный хроматограф *puriFlash XS 520 Plus* оптимизирован для вашей обычной флэш-очистки

Насос - максимальное давление до 20 бар,
скорость потока до 300 мл/мин

Большое разнообразие сорбентов в готовых флэш-картриджах
(от 4 до 800 гр).

Детектор UV-VIS
спектрофотометрический диодно-
матричный, выбор режимов
детектирования

Система ввода проб - прямой ввод
в колонку или через сорбцию на
специальной предколонке



Всего за 1 999 000 руб со склада в Москве!

Гарантия 1 год! Доставка не включена в указанную стоимость.
Пуско-наладочные работы - бесплатно. Не является публичной офертой.

www.galachem.ru

Galachem.su

Все для вашей лаборатории!



Аналитические приборы

- ВЭЖХ и УВЭЖХ Hitachi Chromaster
- Хромато-масс-спектрометры
- Препаративные хроматографы PuriFlash
- Спектрофотометры и спектрофлуориметры

Все для хроматографии

Колонки для ГХ и ВЭЖХ, растворители, сорбенты, виалы, крышки, шприцевые фильтры

Лабораторное оборудование и расходные материалы

- Проточные реакторы, мешалки, насосы, сушильные шкафы, центрифуги, испарители
- Лабораторное стекло и пластик

Реактивы и стандартные образцы

- Реактивы производства Sigma-Aldrich, Merck, ABCR, Alfa-Aesar, ChemPure, Fluorochem, J&K
- Аналитические стандарты Supelco, Dr. Ehrenstorfer
- Фармакопейные стандарты USP, LGC Standarts



УЧЕБНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-АТТЕСТАЦИЯ «ВЕСНЯНКА-2021»

29 марта 2021 г. в 10:00

ОТКРЫТИЕ

| № п/п | Имя, отчество, фамилия, статус | Название доклада | Лаборатория/ Группа | Руководитель | Содокладчик |
|-------|--|---|-------------------------------------|---|--|
| 1 | Игорь Алексеевич Никовский , аспирант 4-го года | Молекулярный дизайн комплексов переходных металлов с температурно-индуцированным спиновым переходом на основе замещенных бис(пиразол-3-ил)пиридинов | Центр исследования строения молекул | к.х.н., с.н.с., зав. лаб. Александр Владимирович Полежаев д.х.н., в.н.с. Валентин Владимирович Новиков | предзащита |
| 2 | Александра Андреевна Моисеева , аспирантка 4-го года | Разработка синтетических подходов к созданию гибридных молекул с цитостатическими свойствами | Фосфорорганических соединений | к.х.н., с.н.с. Олег Иванович Артюшин д.х.н., проф., зав. лаб. Валерий Кузьмич Брель | предзащита |
| 3 | Александр Дмитриевич Володин , аспирант 4-го г. | Кристаллическая структура легкоплавких элементоорганических соединений | Рентгеноструктурных исследований | д.х.н., в.н.с., проф. РАН Александр Александрович Корлюков | предзащита |
| 4 | Николай Сергеевич Бушков , студент 6 курса химического факультета МГУ | Нанесённый на силикагель оксид вольфрама как катализатор оксо/имидного гетерометатезиса | Металлоорганических соединений | к.х.н., с.н.с. Дмитрий Николаевич Зарубин | Мария Алексеевна Устимова , аспирантка 3-го года, лаб. <i>Фотоактивных супрамолекулярных систем</i> |
| 5 | Ярослав Седов, специалист по продвижению | "Новинки и промоакции Merck в 2021 году" | Компания «Merck» | | |

29 марта 2021 г. в 15:00

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| № п/п | Имя, отчество, фамилия, статус | Название доклада | Лаборатория/ Группа | Руководитель | Содокладчик |
|-------|---|--|-------------------------------------|---|--|
| 1 | Глеб Леонидович Денисов , аспирант 4-го года | Новые подходы к высокопроизводительному скринингу кристаллических продуктов комбинаторной химии | Центр исследования строения молекул | д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Юлия Владимировна Нелюбина | предзащита |
| 2 | Иван Евгеньевич Ушаков , аспирант 2-го года | Нековалентные взаимодействия в слоистых структурах, полученных из монослоев дисульфида молибдена и производных гуанидина | Рентгеноструктурных исследований | к.х.н., с.н.с. Александр Семенович Голубь | Сергей Петрович Кутумов , аспирант 2-го года, лаб. <i>Функциональных элементоорганических соединений</i> |
| 3 | Никита Андреевич Тищенко , аспирант 1-го года | Каталитически активные материалы на основе пористых металлоорганических координационных полимеров | Ядерного магнитного резонанса | д. х. н., в.н.с. Валентин Владимирович Новиков | Андрей Сергеевич Козлов , аспирант 1 года, группа <i>Эффективного катализа</i> |
| 4 | Дмитрий Юрьевич Алешин , выпускник ВХК РАН | Применение спектроскопии ЯМР к исследованию магнитных свойств биядерного комплекса кобальта(II) | Ядерного магнитного резонанса | к.х.н., с.н.с. Александр Александрович Павлов | Михаил Анатольевич Арсенов , выпускник ВХК РАН, лаб. <i>Пи-комплексов переходных металлов</i> |
| 5 | Алексей Альбертович Анисимов , выпускник ВХК РАН | Обменно-корреляционная энергия межатомных взаимодействий из анализа межатомных поверхностей | Рентгеноструктурных исследований | к.ф.-м.н., с.н.с. Кирилл Юрьевич Супоницкий | Андрей Владимирович Колос , выпускник ВХК РАН, лаб. <i>Функциональных элементоорганических соединений</i> |

| № п/п | Имя, отчество, фамилия, статус | Название доклада | Лаборатория/ Группа | Руководитель | Содокладчик |
|-------|--|---|-----------------------------------|---|--|
| 1 | Элеонора Егоровна Ким , аспирантка 2-го года | Получение кремнийорганических β -дикетонных лигандов и комплексных соединений на их основе | Кремнийорганических соединений | акад., зав.лаб. Азиз Мансурович Музафаров ; к.фарм.н., с.н.с. Юрий Николаевич Кононевич | Дмитрий Александрович Петропавловских , аспирант 2-го года, лаб. <i>Экологической химии</i> |
| 2 | Георгий Янович Сукат , аспирант 2-го года | Получение новых полидентатных лигандов на основе трис(2-гидрокси-фенил)фосфинооксида | Фосфорорганических соединений | д.х.н., зав.лаб., проф. Валерий Кузьмич Брель | Анна Николаевна Филлипова , аспирант 3-го года, лаб. <i>Экологической химии</i> |
| 3 | Екатерина Олеговна Миняйло , аспирантка 2-го года | Синтез карборансилоксановых прекурсоров для получения бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров с различными оболочками | Кремнийорганических соединений | к.х.н., с.н.с. Антон Александрович Анисимов ; к.х.н., с.н.с. Валентина Антоновна Ольшевская | Михаил Алексеевич Емельянов , аспирант 2-го года, лаб. <i>Асимметрического катализа</i> |
| 4 | Михаил Владимирович Каверин , аспирант 2-го года | Синтез ферроценовых производных тритерпеноидов методом восстановительного аминирования | Механизмов реакций | д.х.н., в.н.с, проф. Любовь Владимировна Снегур | Федор Дмитриевич Крылов , аспирант 2-го года, лаб. <i>Кремнийорганических соединений</i> |
| 5 | Марина Александровна Еськова , аспирантка 1-го года | Синтез полядерных металлокомплексов на основе диарилимидазолов | Гетероцепных полимеров | к.х.н., с.н.с., зав. лаб. Александр Владимирович Полежаев | Илья Николаевич Крижановский , аспирант 1-го года, лаб. <i>Кремнийорганических соединений</i> |
| 6 | Михаил Анатольевич Арсенов , выпускник ВХК РАН | Синтез фотоактивных изокумаринов и полиароматических углеводов с помощью реакций C-N активации | Пи-комплексов переходных металлов | д.х.н., в.н.с. Дмитрий Александрович Логинов | Никита Андреевич Тищенко , аспирант 1-го г., лаб. <i>Ядерного магнитного резонанса</i> |

| № п/п | Имя, отчество, фамилия, статус | Название доклада | Лаборатория/ группа | Руководитель | Содокладчик |
|-------|---|---|-------------------------------|---|---|
| 1 | Евгения Сергеевна Подъячева , аспирантка 4-го года | Реакции восстановительного деоксигенирования | Эффективного катализа | д.х.н., с. н.с.,рук.гр. Денис Александрович Чусов | Предзащита |
| 2 | Алексей Анатольевич Цыганков , аспирант 3-го года | Восстановительные реакции образования связи C-N с использованием гетерогенных катализаторов | Эффективного катализа | д.х.н., с.н.с. ,рук.гр. Денис Александрович Чусов | Даниэле Сарачено , выпускник ВХК РАН, <i>лаб. Асимметрического катализа</i> |
| 3 | Владимир Сергеевич Островский , аспирант 2-го года | Rh-катализируемое восстановительное присоединение ОН- и NH-нуклеофилов к карбонильным соединениям | Эффективного катализа | д.х.н., с.н.с. ,рук.гр. Денис Александрович Чусов | Алексей Игоревич Рыжков , аспирант 2-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i> |
| 4 | Андрей Сергеевич Козлов , аспирант 1-го года | Преимущества и ограничения реакции заимствования водорода в синтезе аминов | Эффективного катализа | д. х. н., с. н. с. ,рук.гр. Денис Александрович Чусов | Николай Сергеевич Бушков , выпускник химического факультета МГУ, <i>лаб.Металлоорганических соединений</i> |
| 5 | Артемий Ренатович Фаткулин , аспирант 1-го года | Восстановительное аминирование камфоры с использованием пентакарбонила железа | Эффективного катализа | д. х. н., с. н. с. ,рук.гр. Денис Александрович Чусов | Екатерина Сергеевна Гуляева , аспирантка 1-го года, <i>лаб. Гидридов металлов</i> |
| 6 | Мария Валерьевна Зеленцова , аспирантка 1-го года | C(21)-фторированные тевинолы | Тонкого органического синтеза | д.х.н., в.н.с., доцент Сергей Константинович Моисеев | Екатерина Васильевна Богданова , аспирантка 1-го года, <i>лаб. Алюминий- и борорганических соединений</i> |

| № п/п | Имя, отчество, фамилия, статус | Название доклада | Лаборатория/ Группа | Руководитель | Содокладчик |
|-------|--|--|--|--|---|
| 1 | Ирина Константиновна Гончарова , аспирантка 3-го года | Синтез силоксанолов и их применение в синтезе гентелеобразных и привитых сополимеров | Функциональных элементоорганических соединений | к.х.н., с.н.с. Ашот Вачикович Арзуманян | Алексей Альбертович Анисимов , выпускник ВХК РАН, <i>лаб. Рентгеноструктурных исследований</i> |
| 2 | Татьяна Олеговна Ершова , аспирантка 2-го года | Исследование конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака | Кремнийорганических соединений | к.х.н., с.н.с. Антон Александрович Анисимов | Алина Алексеевна Комарова , аспирантка 2-го года, <i>лаб. Функциональных элементоорганических соединений</i> |
| 3 | Федор Дмитриевич Крылов , аспирант 2-го года | Синтез функциональных полидиметилсилоксанов в среде аммиака | Кремнийорганических соединений | акад., зав. лаб. Азиз Мансурович Музафаров | Иван Евгеньевич Ушаков , аспирант 2-го года, <i>лаб. Рентгеноструктурных исследований</i> |
| 4 | Алексей Игоревич Рыжков , аспирант 2-го года | Синтез карбосилановых амфифильных Янус-дендримеров на основе лимонена | Кремнийорганических соединений | акад., зав. лаб. Азиз Мансурович Музафаров | Михаил Владимирович Каверин , аспирант 2-го года, <i>лаб. Механизмов реакций</i> |
| 5 | Илья Николаевич Крижановский , аспирант 1-го года | Последовательное гидротиилирование и гидросилилирование – новый подход к получению амфифильных силоксановых соединений | Кремнийорганических соединений | к.х.н., с.н.с. Максим Николаевич Темников | Мария Валерьевна Зеленцова , аспирантка 1-го года, <i>лаб. Тонкого органического синтеза</i> |
| 6 | Ярослав Кшиштофович Хасяк , аспирант 1-го года | Получение сверхразветвленных полиорганосилоксанов и их производных | Кремнийорганических соединений | к.х.н., с.н.с. Максим Николаевич Темников | Георгий Янович Сукат , аспирант 2-го года, <i>лаб. Фосфорорганических соединений</i> |

| № п/п | Имя, отчество, фамилия, статус | Название доклада | Лаборатория/ группа | Руководитель | Содокладчик |
|-------|---|--|--|--|---|
| 1 | Анастасия Станиславовна Белова , аспирантка 3-го года | Синтез и фотофизические свойства соединений с мономер-эксимерной флуоресценцией на основе дибензоилметаната дифторида бора и циклических силоксановых матриц | Кремнийорганических соединений | акад., зав. лаб. Азиз Мансурович Музафаров к.фарм.н, с.н.с. Юрий Николаевич Кононевич | Марина Александровна Еськова , аспирантка 1-го года, лаб. Гетероцепных полимеров |
| 2 | Вячеслав Сергеевич Юфряков , аспирант 3-го года | Получение стереомеров ряда физиологически активных соединений | Гомолитических реакций элементоорганических соединений | д.х.н., проф., зав. лаб. Константин Александрович Кочетков | Алеся Витальевна Ворожейкина , аспирантка 1-го года, лаб. Физической химии полимеров |
| 3 | Мария Алексеевна Устимова , аспирантка 3-го года | Изучение взаимодействия несимметричных бисстириловых красителей с биомолекулами | Фотоактивных супрамолекулярных систем | д.х.н., проф., зав. лаб. Ольга Анатольевна Федорова ; д.х.н., в.н.с. Юрий Викторович Федоров | Элеонора Егоровна Ким , аспирантка 2-го года, лаб. Кремнийорганических соединений |
| 4 | Анна Алексеевна Щукина , аспирантка 1-го года | Разработка новых пиридин-содержащих ациклических комплексонов как компонентов радиофармпрепаратов | Фотоактивных супрамолекулярных систем | д.х.н., проф., зав. лаб. Ольга Анатольевна Федорова | Елизавета Андреевна Манохина , аспирант 1-го года, лаб. Кремнийорганических соединений |
| 5 | Наталья Владимировна Калганова , студентка 2-го года обучения магистратуры РХТУ им. Д. И. Менделеева | Бициклические производные сиднониминов | Тонкого органического синтеза | к.х.н., с.н.с. Илья Александрович Черепанов | Дмитрий Юрьевич Алешин , выпускник ВХК РАН, лаб. Ядерного магнитного резонанса |

| № п/п | Имя, отчество, фамилия, статус | Название доклада | Лаборатория/ Группа | Руководитель | Содокладчик |
|-------|---|---|--|--|---|
| 1 | Алина Алексеевна Комарова, аспирантка 2-го года | Синтез азотсодержащих гетероциклов с помощью каталитической C-H активации под действием циклопентадиенильных комплексов родия | Функциональных элементоорганических соединений | д.х.н., зав.лаб. Дмитрий Сергеевич Перекалин | Алексей Анатольевич Цыганков, аспирант 3-го года, <i>группа Эффективного катализа</i> |
| 2 | Екатерина Васильевна Богданова, аспирантка 1-го года | Нитрилиевые производные бис(дикарболлидов) кобальта и железа: синтез и свойства | Алюминий- и борорганических соединений | д.х.н., в.н.с. Игорь Борисович Сиваев к.х.н., с.н.с. Марина Юрьевна Стогний | Анна Алексеевна Щукина, аспирант 1-го года, <i>лаб. Фотоактивных супрамолекулярных систем</i> |
| 3 | Надежда Вадимовна Дударова, аспирантка 1-го года | Синтез борсодержащих липидов для бор-нейтронзахватной терапии рака | Алюминий- и борорганических соединений | д.х.н., зав. лаб., проф. Владимир Иосифович Брегадзе; к.х.н., с.н.с. Анна Александровна Друзина | Ольга Викторовна Хромова, аспирантка 2-го года, <i>лаб. Асимметрического катализа</i> |
| 4 | Екатерина Сергеевна Гуляева, аспирантка 1-го года | Дегидрирование амин-боранов в присутствии биметаллических ионных пар | Гидридов металлов | к.х.н., н.с. Елена Сергеевна Осипова, д.х.н., в.н.с. Олег Андреевич Филиппов | Дарья Всеволодовна Захарова, аспирантка 3-го года, <i>Центр исследования строения молекул</i> |
| 5 | Даниэле Сарачено, Выпускник ВХК РАН | Пиразолсодержащие комплексы никеля(II) как катализаторы олигомеризации этилена | Асимметрического катализа | к.фарм.н., в.н.с., доцент Владислав Алеханович Тускаев | Наталья Владимировна Калганова, студентка 2-го года обучения магистратуры РХТУ, <i>лаб. Тонкого органического синтеза</i> |
| 6 | Андрей Владимирович Колос, Выпускник ВХК РАН | Комплекс родия с объемным циклопентадиенильным лигандом построенным из четырех молекул трет-бутилацетилена | Функциональных элементоорганических соединений | д.х.н., зав.лаб. Дмитрий Сергеевич Перекалин | Артемий Ренатович Фаткулин, аспирант 1-го года, <i>группа Эффективного катализа</i> |

| № п/п | Имя, отчество, фамилия, статус | Название доклада | Лаборатория/ группа | Руководитель | Содокладчик |
|-------|---|--|-------------------------------------|---|--|
| 1 | Дарья Всеволодовна Захарова , аспирантка 3-го года | Рациональный подход к созданию самовосстанавливающихся полимерных материалов на основе реакции Дильса-Альдера | Центр исследования строения молекул | к.х.н., с.н.с., зав.лаб Александр Владимирович Полежаев | Ярослав Кшиштофович Хасяк , аспирант 1-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i> |
| 2 | Анна Николаевна Филиппова , аспирантка 3-го года | Синтез ненасыщенных CF ₃ -производных орнитина, лизина и их фосфорных аналогов | Экологической химии | д.х.н., гл.н.с., зав. лаб. Сергей Николаевич Осипов | Ирина Константиновна Гончарова , аспирантка 3-го года, <i>лаб. Функциональных элементоорганических соединений</i> |
| 3 | Дмитрий Александрович Петропавловских , аспирант 2-го года | Rh(III)-катализируемая C-H активация/аннелирование арилгидроксаматов с CF ₃ -содержащими производными α-алкинил-α-аминокислот | Экологической химии | д.х.н., гл.н.с., зав. лаб. Сергей Николаевич Осипов | Надежда Вадимовна Дударова , аспирантка 1-го года, <i>лаб. Алюминий- и борорганических соединений</i> |
| 4 | Надежда Владимировна Столетова , аспирантка 4-го года | Новые методы асимметрического синтеза энантимерно чистых α-аминокислот | Асимметрического катализа | д.х.н., зав. лаб., доцент Виктор Иванович Малеев , к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич Ларионов | предзащита |
| 5 | Михаил Алексеевич Емельянов , аспирант 2-го года | Хиральные комплексы Co(III) с ахиральными лигандами – новое поколение катализаторов | Асимметрического катализа | д.х.н., зав.лаб., доцент Виктор Иванович Малеев ; к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич Ларионов | Татьяна Олеговна Ершова , аспирантка 2-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i> |
| 6 | Ольга Викторовна Хромова , аспирантка 2-го года | Гетерогенизация хиральных металлокомплексных органокализаторов путем формирования сеток MOF | Асимметрического катализа | д.х.н., зав.лаб, доцент Виктор Иванович Малеев ; к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич Ларионов | Екатерина Олеговна Миняйло , аспирантка 2-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i> |

| № п/п | Имя, отчество, фамилия, статус | Название доклада | Лаборатория/группа | Руководитель | Содокладчик |
|-------|--|--|--|--|---|
| 1 | Егор Владимирович Сидорский , аспирант 4-го года | Широкопористые криогели на основе белков сыворотки крови: получение, свойства и применение в качестве биосовместимых носителей веществ пептидной природы | Криохимии биополимеров | д.х.н., зав. лаб., проф. Владимир Иосифович Лозинский | предзащита |
| 2 | Сергей Петрович Кутумов , аспирант 2-го года | Водородно-связанные и координационные металл-органические каркасные полимеры на основе циклических функциональных кремнийорганических соединений | Функциональных элементоорганических соединений | к.х.н., с.н.с. Ашот Вачикович Арзуманян | Вячеслав Сергеевич Юфряков , аспирант 3-го года, лаб. Гомолитических реакций элементоорганических соединений |
| 3 | Елизавета Андреевна Манохина , аспирантка 1-го года | Введение фенилборных кислот в кремнийорганические соединения | Кремнийорганических соединений | к.х.н., с.н.с. Антон Александрович Анисимов | Владимир Сергеевич Островский , аспирант 2-го года, группа Эффективного катализа |
| 4 | Алеся Витальевна Ворожейкина , аспирантка 1-го года | Синтез амфифильных сополимеров радикальной полимеризацией в массе | Физической химии полимеров | к.х.н., с.н.с. Анна Ивановна Барабанова | Анастасия Станиславовна Белова , аспирантка 3-го года, лаб. Кремнийорганических соединений |



HITACHI
Inspire the Next

HITACHI Бесплатный демо-анализ
ваших образцов на сканирующем
электронном микроскопе
Hitachi TM4000Plus

Оставьте заявку:

Ксения Коноплева, konopleva@scietegra.com, +7 926 908-00-74

120.19 мк
120.24 мк
Скорость 3



Компания «Сайтегра» - авторизованный дистрибьютор
аналитического оборудования ведущих мировых производителей

HITACHI
Inspire the Next

thermo
scientific
Авторизованный дистрибьютор

analytikjena

Leica
MICROSYSTEMS

NANOlive
Looking inside life

www.scietegra.com

scietegra@scietegra.com

+7 (495) 542 49 16



**С 2020 года Сайтегра -
авторизованный дистрибьютор**

Thermo Fisher Scientific

ГХ-МС, ВЭЖХ-МС, расходные материалы



Orbitrap Exploris™ 120



Orbitrap Exploris™ 240



Orbitrap Exploris™ 480

thermo
scientific

Авторизованный дистрибьютор

Тезисы докладов и содокладов

В ПОМОЩЬ ХИМИКУ-СИНТЕТИКУ

Фирма Biotage предлагает продуманные решения для всех ключевых стадий синтеза

Синтез → **Выделение и очистка** → **Удаление растворителя**

Микроволновые реакторы Initiator+ позволяют в разы ускорить проведение синтеза

Автоматическая замена реакционных виал в модели Initiator+ Sixty обеспечивает автономное проведение до шестидесяти индивидуальных синтезов.

Уникальная технология контроля температуры и давления позволяет безопасно исследовать синтетические процессы при температурах до 300°C и давлениях до 30 бар, используя виалы объемом от 0,2 до 20 мл.

Программное обеспечение в микроволновых пептидных синтезаторах Initiator+ Alstra обеспечивает синтез сложных по структуре пептидов (циклических, разветвленных и т. д.) с высоким выходом и производительностью.



Новый модельный ряд флэш-хроматографов Biotage[®] Selekt

новые возможности в разделении синтетических смесей

Повышенное давление в хроматографах Selekt (до 30 бар) в сочетании с новой линией картриджей Sfär, заполненных сферическими сорбентами зернением 20–25 мкм приближают разрешение при разделении органических смесей к эффективности препаративной ВЭЖХ, сохраняя при этом преимущества флэш-хроматографии.

Обновленное программное обеспечение еще больше облегчает работу химика-синтетика, сохраняя его время для реализации новых революционных идей!

Упариватель V-10 Touch

контролируемое удаление растворителей, в том числе высококипящих ДМСО и ДМФА

Специальная технология, реализованная в упаривателе V-10 Touch, обеспечивает защиту от перегрева и остановку процесса в момент завершения упаривания.

Дополнительный насос позволяет упаривать большие объемы растворителя, добавляя в автоматическом режиме новые порции в систему для удаления растворителя.



Секция
«Химия элементоорганических
соединений»

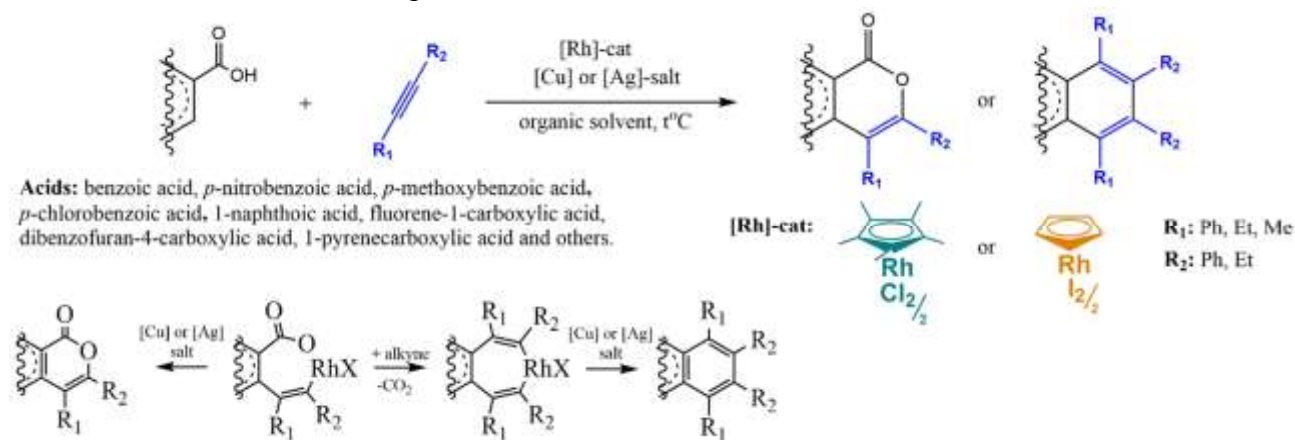
СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНЫХ ИЗОКУМАРИНОВ И ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ С-Н АКТИВАЦИИ

АРСЕНОВ Михаил Анатольевич

студент 5-ого курса факультета Высшего химического колледжа РАН Российского химико-технологического университета им. Менделеева
лаборатория **пи-комплексов переходных металлов**

Одной из наиболее важных задач органического синтеза является разработка атом-экономичных и энергоэффективных подходов к созданию связей углерод-углерод. Эта задача может быть решена с помощью каталитических реакций (в том числе С-Н активации), которые позволяют превращать доступные исходные вещества в молекулы со сложной структурой. В последние годы особую популярность получили каталитические реакции сочетания ароматических соединений, содержащих направляющую группу, с алкенами или алкинами, которые протекают через С-Н активацию *орто*- положения ароматического кольца. В частности, этот подход позволил синтезировать широкий круг соединений, обладающих различными биологическими, лекарственными, оптическими, спектральными и др. свойствами.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния эффектов лигандного окружения в пи-комплексах родия на их каталитическую активность в реакции окислительного сочетания ароматических карбоновых кислот с ацетиленами, оптимизация системы катализатор – окислитель, а также исследование влияния природы субстратов на селективность и эффективность реакции. В результате было установлено, что в случае пентаметилциклопентадиенильного лиганда наблюдается селективное образование изокумаринов в результате конденсации с одной молекулой ацетилена. Напротив, реакции катализируемые комплексом с незамещенным циклопентадиенильным лигандом сопровождаются декарбоксилированием и последующим аннелированием с двумя молекулами ацетилена с образованием нафталинов. Оба типа конденсированных органических систем проявляют флуоресценцию в диапазоне от 400 до 550 нм, и могут быть использованы для создания органических светодиодов (OLED).



Автор: _____

Арсенов М.А.

Руководитель: _____

Логинов Д.А.

02.03.2021

ТИЩЕНКО Никита Андреевич

Аспирант I года

02.00.08 – Химия-элементоорганических соединений

Содоклад к работе Арсенова Михаила Анатольевича

Каталитические системы на основе родия являются одними из наиболее уникальных и доступных катализаторов, используемых в реакциях С-Н активации. В частности, циклопентадиенильные комплексы родия выделяют как высокоэффективные катализаторы для получения различных полиароматических углеводородов и изокумаринов [2].

Классически применяемым катализатором данных процессов является пентаметилциклопентадиенильный комплекс хлорида родия. Комплексные соединения родия легко получить по методу Майтлиса из хлоридов металлов и пентаметилциклопентадиена (схема 1) [1].

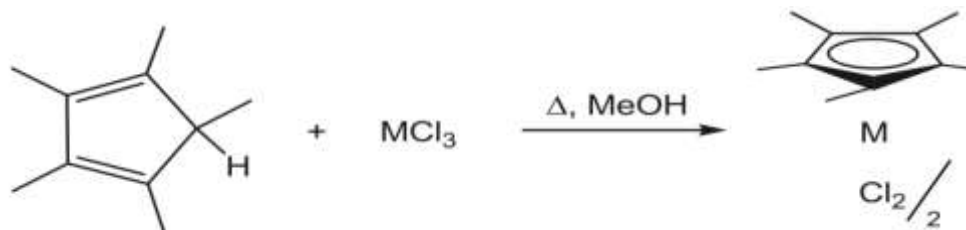


Схема 1

На данный момент разработаны методы получения других более эффективных, коммерчески-доступных катализаторов. Например, циклопентадиенильный родиевый комплекс (схема 2) может быть легко получен из значительно более дешевого циклопентадиена [3].

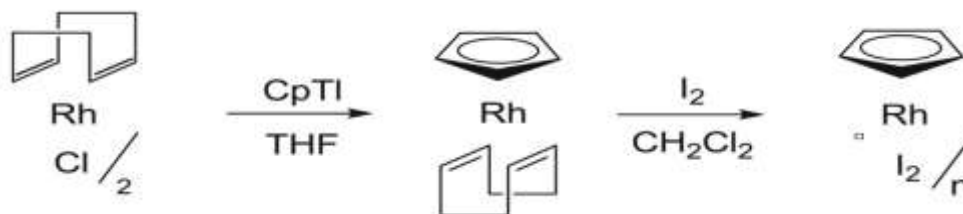


Схема 2

К настоящему времени комплекс $[\text{CpRhI}_2]_2$ проявляет наилучшую селективность для получения нафталинов с высоким выходом путем окислительного сочетания ароматических кислот с алкинами.

Список литературы:

1. D. A. Loginov, V. E. Konoplev, Journal of Organometallic Chemistry, 867, 2018, 14-24.
2. T. Gensch, M. N. Hopkinson, F. Glorius, J. Wencel-Delord, Chemical Society Reviews, 45, 2016, 2900-2936.
3. D. A. Loginov, A. O. Belova, A. R. Kudinov, Russian Chemical Bulletin, 63, 2014, 983-986

Автор:

/Тищенко Н. А.

Основной докладчик:

/Арсенов М. А.

15.03.2021

НИТРИЛИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БИС(ДИКАРБОЛЛИДОВ) КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

БОГДАНОВА Екатерина Васильевна

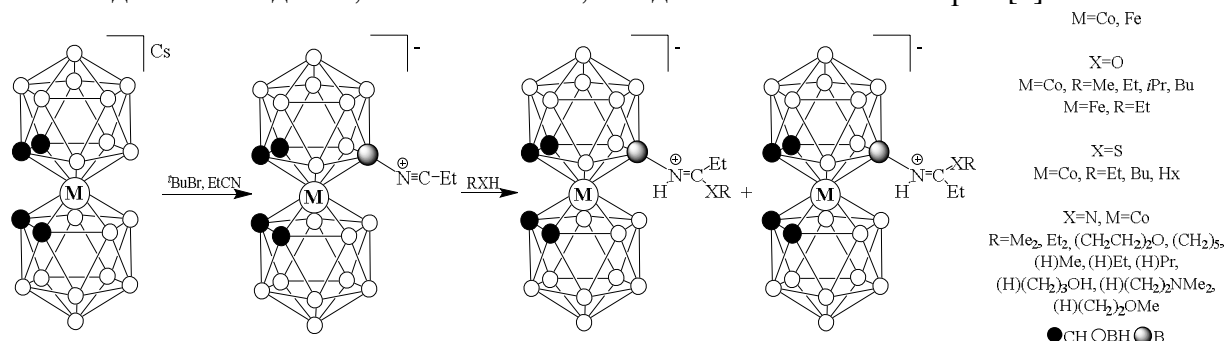
аспирант 1-го года

лаборатория Аллюминий- и борорганических соединений

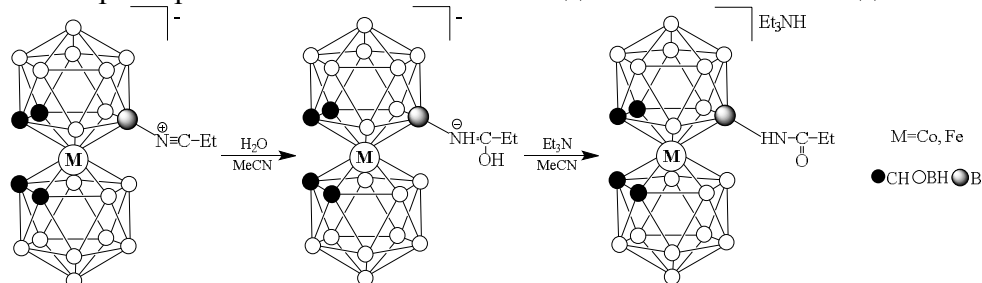
Развитие химии металакарборанов и, в первую очередь, бис(дикарбороллидных) комплексов кобальта и железа, показало перспективность их использования в самых различных областях, начиная с медицинской химии и заканчивая созданием новых материалов. Одной из задач развития химии этих металакомплексов является разработка способов функционализации бис(дикарбороллидного) остова с целью введения заместителя, отвечающего требованиям той или иной области их использования. Весьма перспективным в этом отношении является введение в борный остов нитрильной группы $-N^+\equiv C-R$, позволяющей далее модифицировать полиэдры посредством реакций нуклеофильного присоединения.

В данной работе были получены пропионитрильные производные бис(дикарбороллидных) комплексов кобальта и железа реакцией цезиевых солей данных комплексов с пропионитрилом в присутствии *трет*-бутилбромида.

Нуклеофильное присоединение спиртов, тиолов и аминов к пропионитрильным производным бис(дикарбороллидных) комплексов привело к получению серий имидатов, тиоимидатов и амидинов, соответственно, в виде смесей *E* и *Z* изомеров [1].



Гидролиз пропионитрильных производных бис(дикарбороллидов) кобальта и железа привел к получению соответствующих заряд-компенсированных иминов, обработка которых триэтиламиноном позволила выделить анионные амиды.



Список публикаций

1. Bogdanova E. V., Stogniy M. Yu., Chekulaeva L. A., Anisimov A. A., Suponitsky K. Yu., Sivaev I. B., Grin M. A., Mironov A. F., Bregadze V. I. // *New J. Chem.* 2020. P. 1-13.

Автор:

Руководители:

Е.В. Богданова
с.н.с., к.х.н. М.Ю. Стогний
в.н.с., д.х.н. И.Б. Сиваев
02.03.2021

НИТРИЛИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА

ЩУКИНА Анна Алексеевна

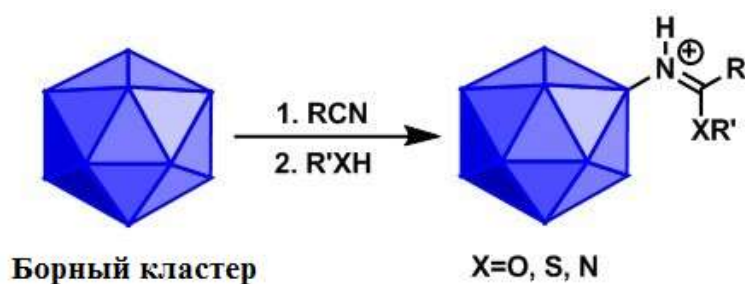
аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Богдановой Екатерины Васильевны

Полиэдрические гидриды бора имеют широкий спектр применения в самых различных областях от катализа до терапии раковых заболеваний, наноматериалов и проч. [1]. В настоящее время актуальной задачей является поиск новых методологий, обеспечивающих эффективную функционализацию полиэдрических гидридов бора. Одним из таких методов может быть введение в борный остов нитрильной группы. В отличие от органических нитрильных производных, нитрильные производные полиэдрических гидридов бора – это устойчивые соединения, которые являются удобными прекурсорами для дальнейших модификаций борных кластеров с помощью реакций нуклеофильного присоединения по тройной связи $-N^+\equiv C$ (Схема 1) [2].

Схема 1



В настоящий момент наиболее широко изучены нитрильные производные *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона $[C_2B_9H_{11}]^-$. С помощью реакций нуклеофильного присоединения получен широкий ряд производных данных кластеров, в том числе иминолы, амиды, имидаты, тиоимидаты, амидины и др. Менее изученными являются нитрильные производные *клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и бис(дикарболлидного) комплекса кобальта [3]. В докладе будут рассмотрены основные синтетические схемы получения нитрильных производных разных борных полиэдров и их наиболее важные химические свойства.

Список литературы:

1. Grimes R.N. Carboranes in the chemist's toolbox// Dalton Trans., 2015. - № 44. – P. 5939–5956.
2. Dijk T, Slootweg J.C., Lammertsma K. Nitrilium ions – synthesis and applications// Org. Biomol. Chem., 2017. - № 15. – P. 10134-10144
3. Stogniy M.Yu., Erokhina S.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. Nitrilium Derivatives of Polyhedral Boron Compounds (Boranes, Carboranes, Metallocarboranes): Synthesis and Reactivity. – Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2019. – Vol.194. – P. 983-988.

Автор:

Щукина А.А., 17.03.21.

Основной докладчик:

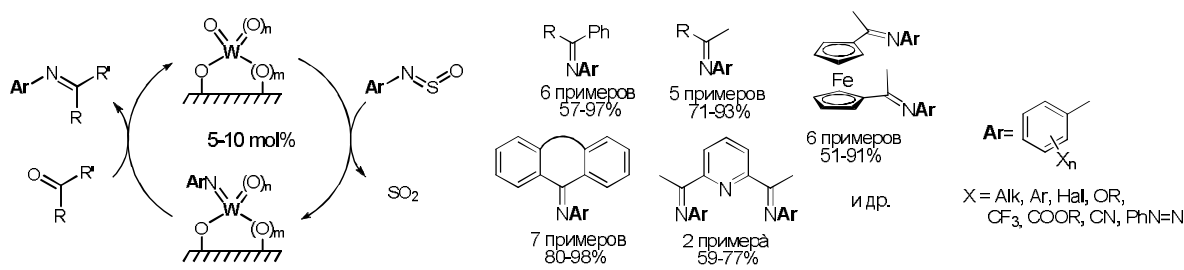
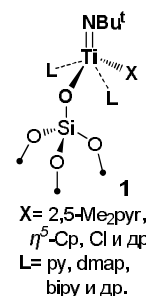
Богданова Е.В., 17.03.21.

НАНЕСЁННЫЙ НА СИЛИКАГЕЛЬ ОКСИД ВОЛЬФРАМА КАК КАТАЛИЗАТОР ОКСО/ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА

БУШКОВ Николай Сергеевич

студент 6 курса химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова
лаборатория **Металлоорганических соединений**

На фоне бурного развития в области метатезиса непредельных углеводородов все более активно формируется новое перспективное направление каталитического *гетерометатезиса* (метатезиса гетерокумуленов и гетероолефинов). В нашей лаборатории в последние годы успешно развивается методология оксо-имидного гетерометатезиса в приложении к *N*-сульфиниламинам, изоцианатам, разнообразным карбонилсодержащим и др. соединениям. Использование подходов *SOMC* (*Surface Organometallic Chemistry*) позволило нам выйти на принципиально новый прикладной уровень через разработку серии высокоактивных катализаторов с богатым спектром приложений на основе монопривитых к SiO_{2-700} имидов титана **1** [1-4]. Основным препятствием на пути их внедрения в повседневную синтетическую практику является высокая чувствительность катализаторов и молекулярных *прекурсоров* к влаге воздуха, а также трудоемкость их приготовления с использованием особых техник и подходов.



Целью данной работы явилось исследование возможности применения в качестве катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса простых в приготовлении и широко используемых в промышленности оксидов ранних переходных металлов, нанесённых на силикагель ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ и WO_3/SiO_2). Апробация полученных материалов в тестовой реакции (схема 1, $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$, $\text{Ar} = p\text{-Tol}$) показало, что $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ и WO_3/SiO_2 по активности сопоставимы с некоторыми из катализаторов, полученных ранее с помощью метода *графтинга*, входящего в арсенал *SOMC*. На примере наиболее активного в серии WO_3/SiO_2 проведена оценка прикладного потенциала реакции оксо-имидного гетерометатезиса и рассмотрен круг вступающих в нее субстратов. Показано, что реакция представляет удобный метод синтеза кетиминов, труднодоступных классическими способами (производные стерически затруднённых кетонов и слабонуклеофильных анилинов, имеющих электроакцепторные заместители), при этом наблюдается толерантность к разным функциональным группам.

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, Zhizhko P.A., et al, *J. Organomet. Chem.*, **2019**, 887, 1
3. P.A. Zhizhko, A.V. Pichugov, N.S. Bushkov, et al, *Organometallics*, **2020**, 39, 1014
4. A.V. Rumyantsev, A.V. Pichugov, N.S. Bushkov et al, *Chem. Commun.*, **2021**, DOI: 10.1039/d0cc08274k

Автор:

/Бушков Н.С.

Руководитель:

/Зарубин Д.Н.

РЕАКЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА

УСТИМОВА Мария Алексеевна

аспирант 3-го года

02.00.03 «Органическая химия», 02.00.04 «Физическая химия»

Содоклад к работе Бушкова Николая Сергеевича

Реакция метатезиса олефинов внесла огромный вклад в органический синтез, что было отмечено Нобелевской премией в 2005 г. До недавнего времени каталитические реакции *гетерометатезиса* субстратов с кратными связями углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом практически не исследовались, несмотря на большой прикладной потенциал. В первых примерах реакций гетерометатезиса в качестве субстратов выступали имины [1], карбодиимиды [2] и дифосфены [3]. В результате таких превращений образуется равновесная смесь исходных соединений и продуктов метатезиса. Кроме того, на основании многочисленных примеров гетерометатезисного имидопереноса между имидными комплексами ($L_nM=NR$) и различными оксо-производными были разработаны каталитические процессы, где для закрытия каталитического цикла используют изоцианаты или *N*-сульфиниламины как источники имидной группы (схема 1) [4].

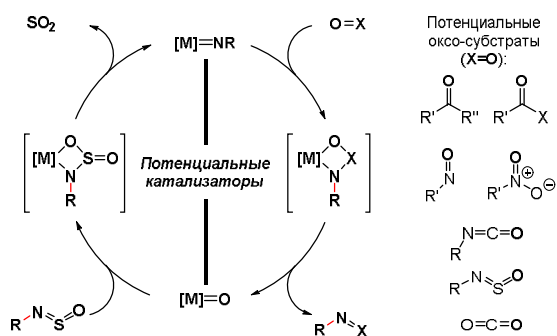


Схема 1. Каталитический цикл оксо/имидного гетерометатезиса при использовании *N*-сульфиниламинов в качестве источника имидной группы

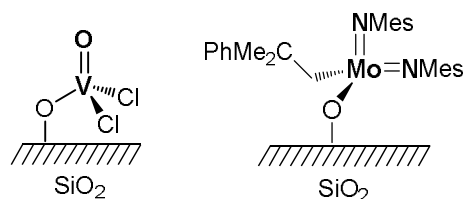


Схема 2. Гетерогенные катализаторы оксо/имидного гетерометатезиса

При использовании гомогенных катализаторов на основе оксо- и имидных комплексов V и Mo круг субстратов, вступающих в реакцию гетерометатезиса с *N*-сульфиниламинами, ограничен альдегидами. Было обнаружено, что при закреплении каталитических центров на поверхности твердого носителя (схема 2) активность катализатора увеличивается, что позволило расширить круг субстратов до кетонов. Для применения катализаторов на основе более реакционноспособных имидных комплексов Ti и Ta существует проблема закрытия каталитического цикла, поскольку оксо-комплексы этих металлов склонны к димеризации. Имобилизация имидных комплексов Ta и Ti на поверхности силикагеля предотвращает этот процесс, что дает возможность получения эффективных и стабильных гетерогенных катализаторов.

Список используемой литературы:

1. Zuckerman R. L., Krska S. W., Bergman R. G. Zirconium-mediated metathesis of imines: A study of the scope, longevity, and mechanism of a complicated catalytic system // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 751–761.
2. Birdwhistell K. R., Lanza J., Pasos J. Carbodiimide metathesis catalyzed by vanadium oxo and imido complexes via imido transfer // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – V. 584. – P. 200–205.
3. Dillon K. B., Gibson V. C., Sequeira L. J. Transition-metal catalysed metathesis of phosphorus–phosphorus double bonds // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – P. 2429–2430.
4. Zhizhin A. A., Zarubin D. N., Ustynyuk N. A. An imido-transfer reaction of aldehydes with *N*-sulfinylamines using vanadium and molybdenum oxochlorides as catalysts // *Tetrahedron Letters.* – 2008. – V. 49. – P. 699–702.

Автор:

Устимова М.А. 17.03.2021

Основной докладчик:

Бушков Н.С. 17.03.2021

ДЕГИДРИРОВАНИЕ АМИН-БОРАНОВ В ПРИСУТСТВИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ ПАР

ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна

аспирантка 1-го года

лаборатория Гидридов металлов

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

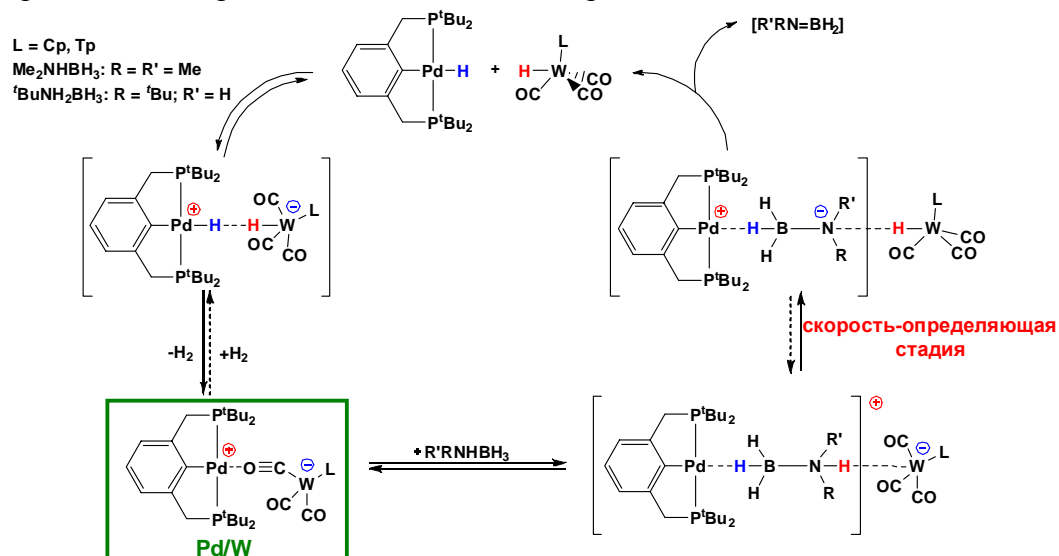


Схема 1

Задачей моей научной работы было изучение взаимодействия бифункциональных биметаллических ионных пар $[\text{LW}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\cdots\text{Pd}({}^t\text{BuPCP})]$ L = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Cp), $\kappa^3\text{-N}$ -гидридотрис(пиразолил)борат (Trp) (Pd/W, Схема 1) с замещёнными амин-боранами (Me_2NHBH_3 , ${}^t\text{BuNH}_2\text{BH}_3$) в стехиометрических и каталитических условиях. Впервые было показано, что данные ионные пары могут катализировать дегидрирование амин-боранов при комнатной температуре, при этом в результате каталитического дегидрирования ${}^t\text{BuNH}_2\text{BH}_3$ выделяется 2 эквивалента водорода на молекулу субстрата. На основании полученных спектральных данных (ИК, ЯМР ${}^1\text{H}$, ${}^{11}\text{B}$, ${}^{31}\text{P}$) и квантово-химических расчётов был предложен механизм реакции дегидрирования замещённых амин-боранов (Схема 1) Исследование кинетики выделения водорода позволило определить скорость-определяющую стадию процесса – перенос протона от NH группы диметиламин-борана на атом вольфрама, при этом скорость реакции возрастает при увеличении основности аниона $[\text{LW}(\text{CO})_3]^-$.

Список публикаций:

- Osipova E. S. et al. Bifunctional activation of amine-boranes by the W/Pd bimetallic analogs of “frustrated Lewis pairs” / E.S. Osipova [et.al.] //Chemical Science. – 2021.

Автор:

Руководитель:

(Гуляева Е.С.)

(Филиппов О.А.)

(Осипова Е.С.)

02.03.2021

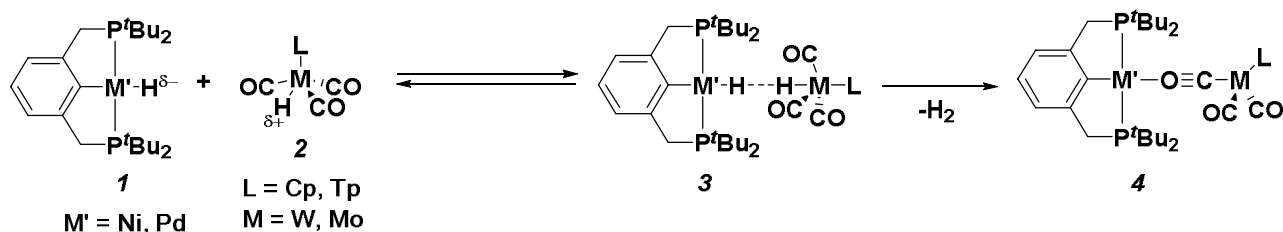
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ $LM(CO)_3H$ ($L = Cp, Tr; M = W, Mo$) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ И ОСНОВНЫМИ ГИДРИДАМИ ($(PCP)M'H$ ($M' = Ni, Pd$))

ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна
аспирант 3-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Гуляевой Екатерины Сергеевны

Каталитическое гидрирование и дегидрирование является одним из наиболее распространенных синтетических превращений, используемых в лабораторных и промышленных условиях. Изучение процессов переноса протона/гидрида в реакциях каталитического гидрирования и дегидрирования позволяет не только детально изучить механизм реакции, но и подобрать оптимальные условия для эффективной работы каталитической системы. Известно, что гидридные комплексы переходных металлов способны проявлять как кислотные, так и основные свойства. Нейтральные гидриды переходных металлов $LM(CO)_3H$ ($M = Mo, W; L = Cp, Tr$) взаимодействуют с органическими основаниями такими как фосфиноксиды, амины и пиридин, с образованием водородносвязанных комплексов [1, 2]. Водородная связь между гидридом и органическим основанием ($MH \cdots B$) по своим структурным, электронным и энергетическим характеристикам схожа с водородными связями типа $CH \cdots B$, однако в случае $MH \cdots B$ перенос водорода и образование ионной формы происходит даже в неполярной среде. Легкость протекания переноса протона в комплексе $MH \cdots B$ делает такие комплексы наиболее вероятными интермедиатами в каталитических процессах, включающих себя перенос протона. Гидридные комплексы вольфрама $LW(CO)_3H$ (2) также вступают во взаимодействие с основными гидридами переходных металлов (iBuPCP) $M'H$ ($M' = Ni, Pd; ^iBuPCP = \kappa^3\text{-}2,6\text{-}(tBu_2PCH_2)_2C_6H_3$) (1). Перенос протона в образуемом диводородносвязанном комплексе (3), приводит к образованию биметаллической ионной пары (4) и высвобождению молекулярного водорода [3-5]. Такая необычная реакционная способность гидридных комплексов вольфрама может служить основой для создания новых биметаллических катализаторов [6].



Список литературы:

- Belkova N.V. Intermolecular Hydrogen Bonding between Neutral Transition Metal Hydrides ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $M(CO)_3H$ ($M = Mo, W$) and Bases / N.V. Belkova [et.al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Vol. 128. – №11. P. 3486-3487.
- Levina V.A. Neutral Transition Metal Hydrides as Acids in Hydrogen Bonding and Proton Transfer: Media Polarity and Specific Solvation Effects / A.V. Levina [et.al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132. – №32. P. 11234-11246.
- Levina V.A. Acid–Base Interaction between Transition Metal Hydrides: Dihydrogen Bonding and Dihydrogen Evolution / A.V. Levina [et. al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50. – №6. P. 1367-1370.
- Osipova E.S. Dihydrogen Bonding and Proton Transfer from MH and OH Acids to Group 10 Metal Hydrides [$(^iBuPCP)MH$] [$^iBuPCP = \kappa^3\text{-}2,6\text{-}(tBu_2PCH_2)_2C_6H_3; M = Ni, Pd$] / E.S Osipova [et. al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 2016. – №9. P. 1415-1424.
- Mazzacano T. J. Fundamental organometallic chemistry under bimetallic influence: driving β -hydride elimination and diverting migratory insertion at Cu and Ni / T.J. Mazzacano [et. al.] // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46. – №. 17. P. 5518-5521.
- Osipova E. S. et al. Bifunctional activation of amine-boranes by the W/Pd bimetallic analogs of “frustrated Lewis pairs” / E.S Osipova [et. al.] // Chemical Science. – 2021.

Автор

Основной докладчик

Захарова Д.В.

Е.С. Гуляева

17.03.2021

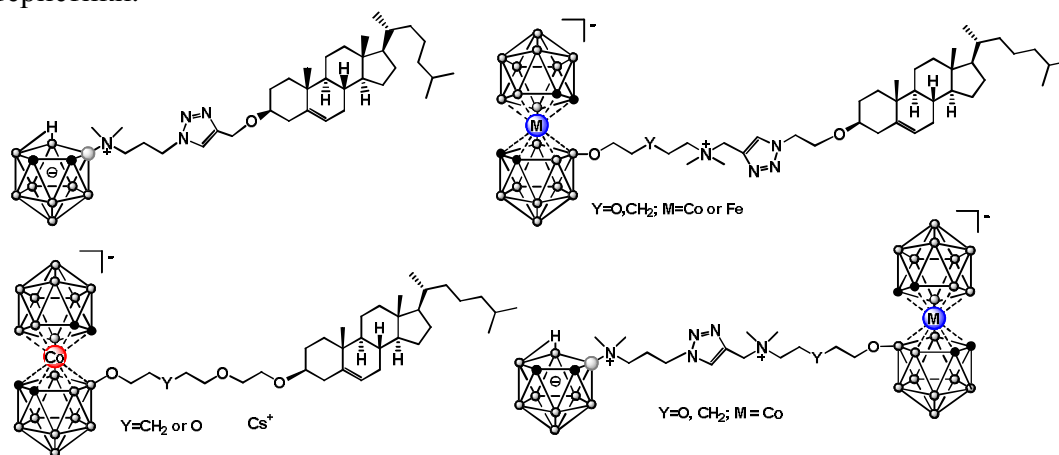
СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ ЛИПИДОВ ДЛЯ БОР-НЕЙТРОНЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ РАКА

ДУДАРОВА Надежда Вадимовна

аспирантка 1-го года

лаборатория Алюминий-и борорганических соединений

В последнее время липосомы находят широкое применение в медицине в качестве перспективных средств доставки лекарственных веществ. Полученные из природных фосфолипидов липосомы полностью биodeградируемы, биосовместимы и пригодны для включения в них самых различных фармакологических агентов. Липосомный транспорт также может быть использован и для доставки в опухоль различных полиэдрических гидридов бора. Для увеличения жесткости мембраны и стерической стабильности липосом в состав фосфолипидного бислоя обычно вводят холестерол. Поэтому синтез борсодержащих конъюгатов с холестеролом для последующего получения на их основе липосом, является перспективным направлением для развития бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ), которая нацелена на селективную доставку борных полиэдров в опухоль. В представленной работе по Cu(I)-катализируемой реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения алкинов к азидам («клик»-реакции) получены новые конъюгаты холестерола с бис(дикарболлидами) кобальта и железа и *нидо*-карбораном, содержащие триазольный фрагмент в спейсере. Реакцией нуклеофильного раскрытия циклических оксониевых производных бис(дикарболлида) кобальта ОН-группой модифицированного холестерола синтезированы соответствующие конъюгаты, содержащие полиэтиленгликолевый спейсер. По «клик»-реакции получены также обогащенные бором системы, содержащие в своей структуре два борных кластера. Совместно с ФИЦ ИЦиГ СО РАН (Новосибирск) и НИИ КПССЗ СО РАН (Кемерово) на основе полученных липидов планируется получить липосомы и изучить их физико-химические характеристики.



Список публикаций:

1. A.A. Druzina, O.B. Zhidkova, N.V. Dudarova, I.D. Kosenko, I.V. Ananyev, S.V. Timofeev, V.I. Bregadze. *Molecules*, **2021**, 26, 530.

Автор:

Руководители:

Н.В. Дударова
проф., д.х.н. В.И. Брегадзе
к.х.н. А.А. Друзина
02.03.2021

ХРОМОВА Ольга Викторовна

аспирант 2-го года

02.00.03 «Органическая химия»

02.00.08 «Химия элементарганических соединений»

Содоклад к работе Дударовой Надежды Вадимовны

Нуклеозиды участвуют во многих клеточных процессах и являются основными компонентами рибонуклеиновой (РНК) и дезоксирибонуклеиновой кислот (ДНК), поэтому их производные и аналоги широко применяются в качестве химиотерапевтических средств [1]. Среди большого количества модифицированных нуклеозидов значительный интерес представляют их борсодержащие производные. Проявление биологической активности открывает путь использования их в качестве противовирусных препаратов [2]. Мишенями их действия могут выступать ферменты: ДНК- и РНК-полимеразы, синтазы, киназы и другие молекулы, участвующие в метаболизме нуклеозидов, нуклеотидов и нуклеиновых кислот. Борсодержащие нуклеозиды, содержащие в одной молекуле большое количество атомов бора, могут выступать также как потенциальные препараты для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) рака [3], которая представляет собой бинарный способ лечения рака, основанный на селективном накоплении в опухолевых клетках соединений, содержащих радиоактивный изотоп ^{10}B и последующей их обработке потоком тепловых нейтронов.

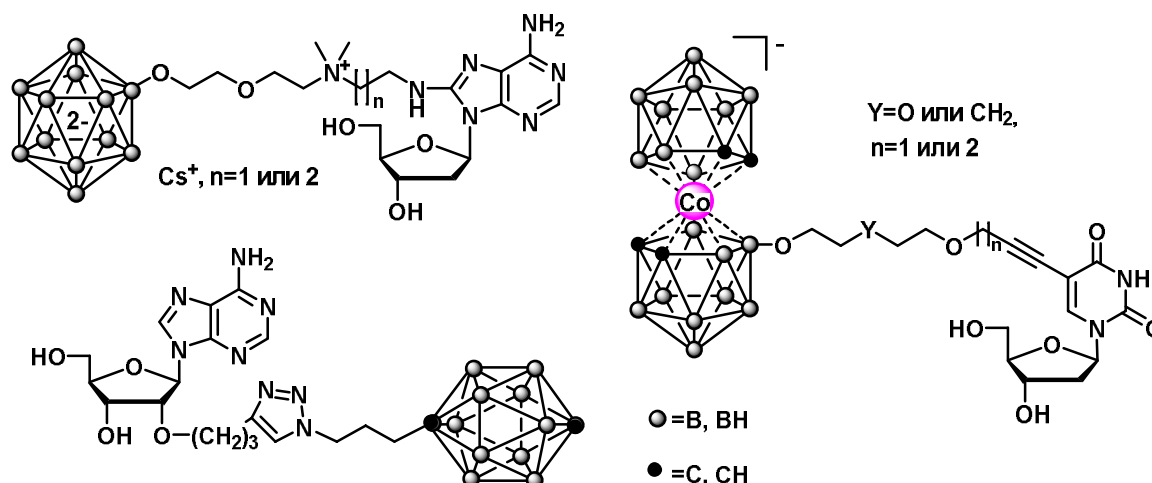


Рисунок 1. Примеры конъюгатов полиэдрических гидридов бора с нуклеозидами.

Список литературы

- [1] P. Herdewijn. *Wiley-VCH, Weinheim.*, **2008**, 684 pp.
 [2] A. R. Martin, J.-J. Vasseur, M. Smietana. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 5684-5713
 [3] H. Nakamura, M. Kirihata. *Neutron Capture Therapy*. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Ed. W.A.G. Sauerwein), **2012**, 7, 99-115

Автор:

Хромова О. В. 16.03.2021

Основной докладчик:

Дударова Н.В. 16.03.2021

СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ДИАРИЛИМИДАЗОЛОВ

ЕСЬКОВА Марина Александровна

аспирант 1 года

лаборатория Гетероцепных полимеров

Объектом исследований в настоящей работе являются 4,5-диарилимидазолы, а также биядерные комплексы переходных металлов на их основе (схема 1). Подобные имидазольные тетрадентантные лиганды имеют возможность координировать два иона металла, что, в свою очередь, может отражаться на магнитных свойствах комплексных соединений на их основе. Комплексы переходных металлов, в т. ч. полиядерные, играют ключевую роль во многих областях химии, например, в катализе, позволяют проводить как хемо-, так и стереоселективный синтез недоступных традиционными методами соединений. Таким образом, целью настоящей работы стала разработка метода синтеза 4,5-дизамещенных имидазолов и комплексов металлов на их основе, а также изучение их свойств. Мы полагаем, что подобные биядерные комплексы переходных металлов на основе 4,5-ди(2-гидроксифенил)имидазолов, представляют собой перспективную систему для применения в катализе и в качестве молекулярных магнетиков.

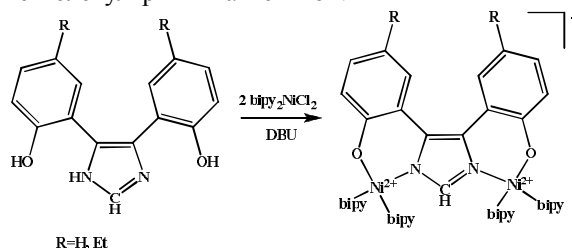


Схема 1.

Нами был разработан и оптимизирован четырехстадийный синтез 4,5-дизамещенных имидазолов, а также получен биядерный комплекс никеля на основе данного лиганда. Синтез имидазольного кольца проводили посредством конденсации диарил- α -дикетона и источника формальдегида в присутствии ацетата аммония. В качестве источника формальдегида «in situ» был использован уротропин (схема 2).

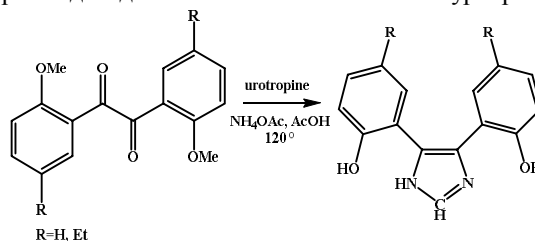


Схема 2.

Данный способ синтеза имидазолов известен своими низкими выходами. Оптимизация данного процесса показала, что проведение данной реакции в закрытой системе позволяет достичь наибольшую конверсию исходного α -дикетона, а также наименьшее количество побочных продуктов. Непрореагировавшее исходное соединение может быть регенерировано, что также увеличивает ценность данного подхода.

Биядерный комплекс (схема 1) был получен с использованием комплекса цис-дихлорбис(2,2'-бипиридина) никеля (II) в качестве предшественника. Структура полученного соединения была подтверждена данными РСА. Магнитные свойства, в виде мелкокристаллических порошков и растворов были изучены с использованием многотемпературной магнетохимии, и спектроскопии ЯМР соответственно. Это позволило обнаружить, что полученный комплекс является антиферромагнитным. Константа обменного взаимодействия между ионами металла составила $J = 3,17 \text{ см}^{-1}$.

В дальнейшем планируется исследовать возможность депротонирования этой системы по СН-связи для получения металлокарбеновых комплексов.

Автор:

Руководитель:

М. А. Еськова

с.н.с., к.х.н., А. В. Полежаев

КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич

аспирант 1-го года

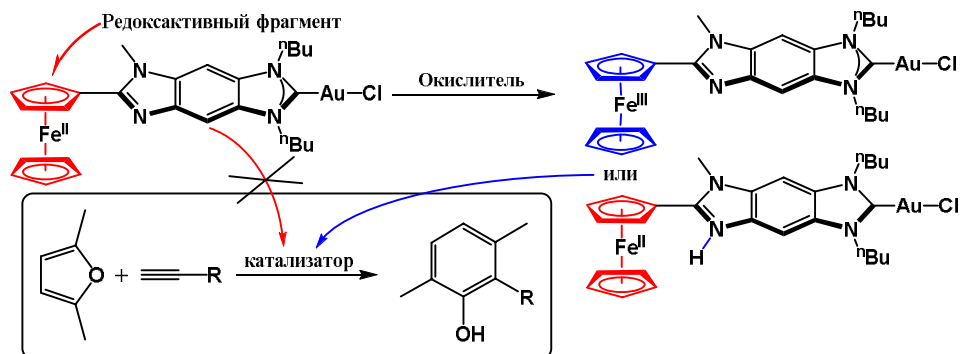
02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Еськовой Марины Александровны

Разработка подходов к синтезу органических лигандов для металлокомплексного катализа на основе N-гетероциклических карбенов является одним из направлений, активно развивающихся в последнее время. Важное преимущество таких систем – способность стабилизировать металлы, находящиеся практически в любых степенях окисления. На сегодняшний день, разработано множество таких структур, и, как правило, они выполняют роль стабилизирующих (якорных) лигандов, за счёт сильной донорно-акцепторной связи карбен-металл [1].

Наиболее популярным [2] является дизайн т. н. «умных» лигандов, способных отвечать на внешнее воздействие (электромагнитное излучение, окисление/восстановление, другие химические воздействия) изменением своих свойств и, как следствие, свойств металлокомплексов, в составе которых они находятся. Например, редокс-активные лиганды способны окисляться и восстанавливаться, изменяя каталитические свойства металлов [3].

На данный момент уже разработано множество N-гетероциклических карбенов с ферроценильными, хиноновыми или хиноксалиновыми редокс-активными фрагментами [2]. Во всех подобных комплексах влияние редокс-активных компонентов – всегда опосредованное и передаётся на металлоцентр по цепочке атомов. Свойства окисленной и восстановленной формы, как правило, значительно различаются, что часто сказывается на каталитической активности комплексов. На схеме 1 приведён пример такого комплекса, который катализирует реакцию циклизации алкинов с фуранами, но только в окисленной форме [4].



Список литературы

- [1] Lundgren R.J., Stradiotto M. Key Concepts in Ligand Design // *Ligand Design in Metal Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016. С. 1–14. Doi: 10.1002/9781118839621.ch1
- [2] Peris E. Smart N-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis // *Chem. Rev.* 2018. Т. 118. № 19. С. 9988–10031. Doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00695
- [3] Luca O.R., Crabtree R.H. Redox-active ligands in catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Т. 42. № 4. С. 1440–1459. Doi: 10.1039/C2CS35228A
- [4] I. Ibáñez S. и др. Ferrocenyl-Imidazolylidene Ligand for Redox-Switchable Gold-Based Catalysis. A Detailed Study on the Redox-Switching Abilities of the Ligand // *Organometallics*. 2016. Т. 35. № 16. С. 2747–2758. Doi: 10.1021/acs.organomet.6b00517

Автор:

Крижановский И. Н.

16.03.2021

Основной докладчик:

Еськова М. А.

16.03.2021

СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ МЕТОДОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ

КАВЕРИН Михаил Владимирович
аспирант 2-го года
лаборатория **Механизмов реакций**

В современном мире один из важнейших критериев фармацевтических препаратов – низкая токсичность. Для решения этой проблемы исследователи все чаще стали обращать свое внимание на природные соединения.

Растительные пентациклические тритерпеноиды обладают противоопухолевой, анти-ВИЧ, противовирусной и многими другими видами активности в сочетании с широким распространением в природе. Это делает такие соединения перспективными для разработки на их основе лекарственных препаратов. Особое внимание среди всех тритерпеноидов привлекают бетулин, бетулоновая кислота, бетулоновый альдегид.^[1,2]

Главная причина ограниченного использования этих соединений в фармакологии – их малая биологическая активность. Актуальные исследования в области тритерпеноидов направлены на поиск химически модифицированных аналогов бетулина с усиленной и выраженной биологической активностью.

Один из методов модификации и придания молекулам определенных свойств – модификация их ферроценом. С первых лет открытия ферроцена эту молекулу применяют как универсальный модификатор органических соединений и биомолекул.^[3] Такой интерес к ферроценовым производным обусловлен наличием уникальных химических, биологических и физических свойств у этих соединений.

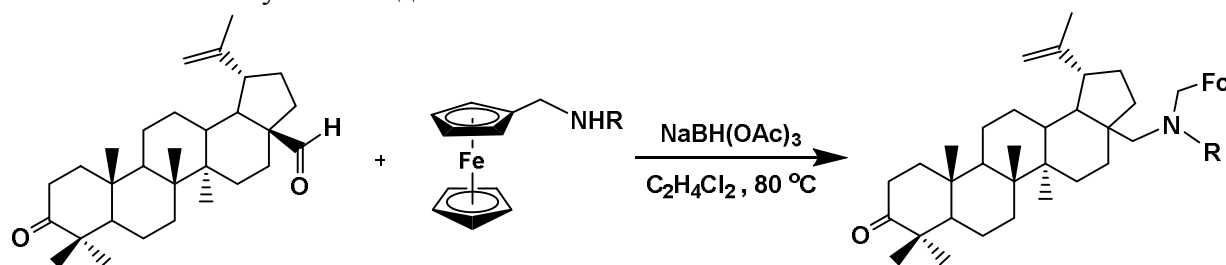


Схема 1. Синтез ферроценовых производных бетулонового альдегида; **FcH** = $(C_5H_5)_2Fe$

Таким образом, цель данной работы – синтез новых ферроцен-модифицированных тритерпеноидов на основе бетулина и изучение их биологических свойств.

Список литературы:

1. Флехтер О. Б. Получение бетулиновой кислоты из экстракта бетулина. Противовирусная и противоязвенная активность некоторых родственных терпеноидов //Химико-фармацевтический журнал. – 2002. – Т. 36. – №. 9. – С. 26 – 28.
2. Petrenko N. I. Synthesis of betulonic acid derivatives containing amino–acid fragments //Chemistry of natural compounds. – 2002. – Vol. 38. – №. 4. – P. 331 – 339.
3. Снегур, Л. В., Сименел, А. А., Родионов, А. Н., Боев, В. И. Ферроцен–модификация органических соединений для медицинского применения //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – №. 1. – С. 26 – 36.

Автор:

Руководитель:

М.В. Каверин
проф., д.х.н. Л.В. Снегур
25.02.2021

ХЭОС

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ БЕТУЛИНА

КРЫЛОВ Федор Дмитриевич

аспирант 2-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Каверина Михаила Владимировича

Пентациклические тритерпеноиды — природные соединения, которые широко распространены в природе. Данные соединения обладают широким спектром биологической активности, а также имеют низкую токсичность. Данные свойства делают эти соединения перспективными для разработки на их основе лекарственных препаратов

Особый интерес среди всех тритерпеноидов вызывает бетулин. Его главное преимущество — совокупность наличия биологической активности и доступности исходного сырья. Многочисленные исследования выявили у бетулина различные биологические свойства такие как: антисептическая, противовирусная и противоопухолевая активность [1]. Современные исследования в этой сфере направлены на модификацию производных соединений бетулина для усиления их биологических свойств и придания заданных свойств, к примеру, увеличение растворимости в воде [2].

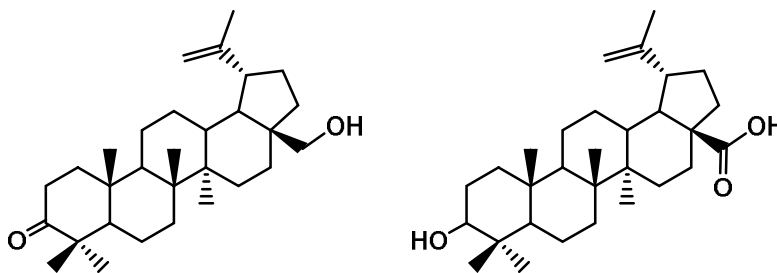


Рисунок 1. Структурная формула бетулина и бетулоновой кислоты

Существует большое количество работ по синтезу производных бетулина, и исходя из этих работ можно сделать вывод. Модификацию этих соединений делят на две группы — это реакции, приводящие к модификации функциональных групп и превращения, ведущие к изменению углеродного скелета. Среди первой группы особое внимание уделяется окислению, продуктами которого могут являться бетулиновая и бетулоновая кислоты, а также соответствующие альдегиды [3,4].

Список литературы:

1. Joana S. *et al. Molecules*, **2019**, 24, 355;
2. O'Connel M. *et al., Betulin and lupeol in bark from four white-barked birches, Phytochemistry* 27, **1998**, 2171-2174;
3. Hai-Wei Cui. *et al., European Journal of Medicinal Chemistry*, **2015**, 95, 240-248;
4. Amardeep P. *et al., Synthesis and cytotoxicity evaluation of functionalized betulin derivatives.*, **2018**, 35-46.

Автор:

Крылов Ф.Д.

Основной докладчик:

Каверин М.В.

14.03.2021

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ β -ДИКЕТОНОВЫХ ЛИГАНДОВ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

КИМ Элеонора Егоровна

аспирантка 2-го года

лаборатория Кремнийорганических соединений

В настоящее время в рамках координационной химии возможно получение комплексных соединений и координационных полимеров, обладающих определенными размерами, структурой и свойствами, путем варьирования органических лигандов и ионов металлов. Среди огромного разнообразия органических лигандов выделяются β -дикетоны, как лиганды, обладающие рядом ценных свойств для конструирования комплексных соединений. Среди их отличительных свойств следует отметить контролируемый размер, стабильность, высокую реакционную способность по отношению к ионам многих металлов и простоту синтеза.

Данная работа посвящена синтезу бис- β -дикетонов различного строения, содержащих два хелатных центра в пределах одной молекулы. Введение атома кремния в такие лиганды позволяет осуществлять их функционализацию в широких пределах, а также обеспечивает определенную степень подвижности отдельных хелатных фрагментов. Введение силоксановых развязок различной длины в молекулу лиганда позволит получать на их основе комплексные соединения различной структуры и геометрии, обладающих различными физическими свойствами

В данной работе были получены лиганды на основе производных дибензоилметана с различными кремнийорганическими развязками. На основе одного из синтезированных бис- β -дикетонов были получены комплексные соединения с шестью различными металлами [1]. На рис. 1 приведено строение синтезированных лигандов.

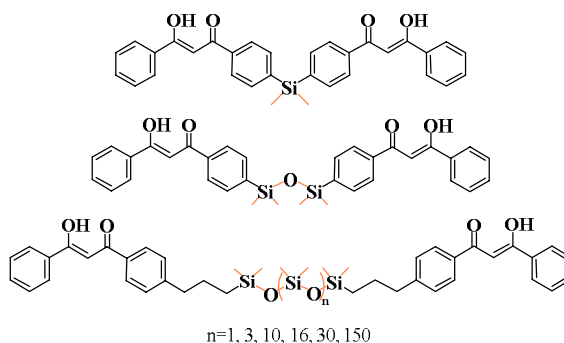


Рисунок 1. Строение β -дикетоновых лигандов с различными кремнийорганическими развязками

Строение полученных соединений подтверждено методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), элементным анализом и рентгеноструктурным анализом.

Список публикаций

[1] E.E. Kim, Yu.N. Kononevich, A.D. Volodin, D.A. Khanin, A.A. Korlyukov, A.M. Muzafarov *Dinuclear macrocycles and helicates based on organosilicon bis-dibenzoylmethane ligand* // J. Organomet. Chem. V.929 (2020) 121578

Автор:

Руководители:

Ким Э.Е.

к.фарм.н. Кононевич Ю.Н.

акад. Музафаров А.М.

01.03.2021

β -ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

ПЕТРОПАВЛОВСКИХ Дмитрий Александрович

аспирант 2-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Ким Элеоноры Егоровны

β -Дикетонаты металлов представляют собой один из наиболее обширных и хорошо изученных классов комплексных соединений с хелатирующим лигандом. Структурное разнообразие и различные способы координации β -дикетонов к металлу [1] открывают возможность создания большого числа комплексов, уникальных по своему химическому дизайну и физико-химическим свойствам. Среди них известны дискретные, олигомерные, полимерные, каркасные и более сложные супрамолекулярные структуры [2] (Рис. 1). Как правило, их синтез основан на трех основных подходах: методах слабых связей, симметричного взаимодействия и направленного связывания, – которые включают в себя образование ковалентных, водородных, Ван-дер-Ваальсовых и других связей между вводимыми в реакцию веществами [3].

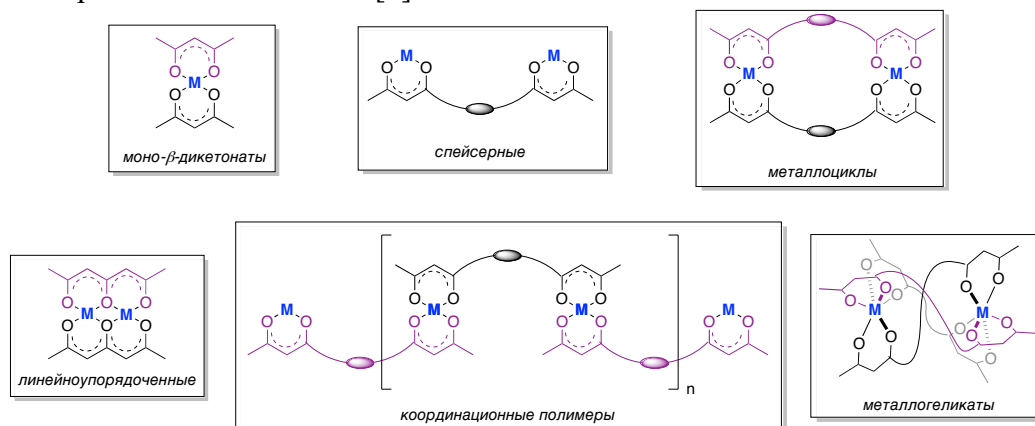


Рис.1. Характерные структуры β -дикетонатных комплексов.

Помимо интереса к синтезу и исследованию структур данных комплексов как таковых, β -дикетонаты металлов находят практическое применение в различных сферах науки и техники. Их используют в качестве прекурсоров для синтеза металлоорганических соединений, контрастных веществ для магнитно-резонансной томографии, релаксационных агентов для ЯМР, компонентов молекулярных устройств, транспортных носителей для проникновения ионов щелочных металлов через биологические мембраны [4]. Некоторые из этих комплексов способны переходить в газовую фазу при нагревании в вакууме с сохранением структурной единицы [5]. Такая высокая летучесть в совокупности со стабильностью и относительно постоянным давлением насыщенных паров делают их удобными предшественниками в методе МОСVD для получения оксидных, фторидных и металлических плёнок [6].

Список литературы:

1. Л.М. Школьников, М.А. Порай-Кошиц. *Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия*. **1982**, 16,117-123.
2. A. Guillem, P. Gamez, J. Reedijk. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 964–989.
3. B. Holliday, C. Mirkin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2022-2043.
4. P.A. Vigato, V. Peruzzo, S. Tamburini. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1099-1201.
5. L.G. Hubert-Pfalzgraf, H. Guillon. *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 221-236.
6. L.G. Bloor, C.J. Carmalt, D. Pugh. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1293-1318.

Автор:

Д.А. Петропавловских

Основной докладчик:

Э.Е. Ким

17 марта 2021 г.

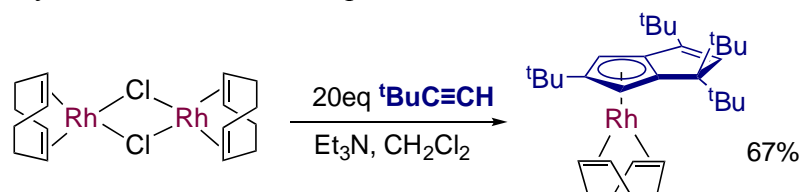
КОМПЛЕКС РОДИЯ С ОБЪЕМНЫМ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ ПОСТРОЕННЫМ ИЗ ЧЕТЫРЕХ МОЛЕКУЛ ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТИЛЕНА

КОЛОС Андрей Владимирович

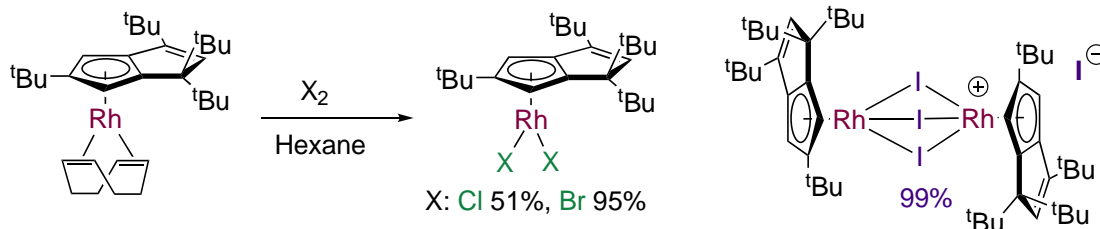
студент 5-го курса РХТУ им. Д.И. Менделеева

лаборатория **Функциональных элементоорганических соединений**

В настоящее время циклопентадиенильные комплексные соединения родия находят разнообразное применение в металлокомплексном катализе. Обычно такие комплексы получают из нейтральных циклопентадиенов, в нашем случае он был получен циклизацией трет-бутилацетилена в координационной сфере металла. Несмотря на сложность реакции, в оптимизированных условиях она идет с хорошим выходом.



Циклооктадиеновый комплекс Rh(I) окисляется до Rh(III) галогенами. Структуры полученных комплексов оказались неклассическими: хлоридный и бромидный – 16 электронные мономеры, иодидный – биядерный с тремя иодидными мостиками, что свидетельствует о беспрецедентной стерической загруженности.



Так как в циклопентадиенильном лиганде отсутствует плоскость симметрии – комплексы обладают планарной хиральностью. Галогенидные комплексы могут быть разделены на энантиомеры при помощи тонкослойной хроматографии в присутствии S-фенилглицинола. Добавление оптически активного 1-фенилэтиламина к галогенидным комплексам приводит к образованию диастериомерных аддуктов, с их помощью можно косвенно оценить соотношение энантиомеров в ^1H ЯМР спектрах.

Каталитические реакции с использованием данных комплексов будут обсуждены на докладе.

Список публикаций

- 1 A. V. Kolos and D. S. Perekalin, *Mendeleev Commun.*, 2021, 31, 1–7.
- 2 R. A. Pototskiy, A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina and D. S. Perekalin, *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, 6019–6025.

Автор _____

А.В. Колос

Руководитель _____

Д.С. Перекалин

02.03.2021

ФАТКУЛИН Артемий Ренатович

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Колоса Андрея Владимировича

Для решения актуальных задач создания С-С связей, в настоящее время широко применяются комплексы переходных металлов, в частности – родия. Для получения его циклопентадиенильных комплексов разработан ряд методов, среди которых прямая реакция циклопентадиенов с хлоридом родия (III); реакция димера $[\text{codRhCl}]_2$ с циклопентадиенилом лития либо таллия; прямая реакция циклопентадиенов с $[\text{codRhOAc}]_2$ в спиртовых растворителях. Для удобства комплексы родия (I) могут быть окислены галогенами до родия (III) (Схема 1), [1-2].

Циклопентадиенильные комплексы родия могут быть получены взаимодействием стерически загруженных алкинов с соединениями родия (Схема 1). В литературе описан их синтез через промежуточное образование фульвенов[3], либо через циклотетрамеризацию алкинов; в зависимости от условий реакции, кроме циклопентадиенильных возможно образование комплексов с продуктами других превращений алкинов[4]. Циклизация алкинов в координационной сфере родия позволяет получать структуры, труднодоступные классическими методами органического синтеза.

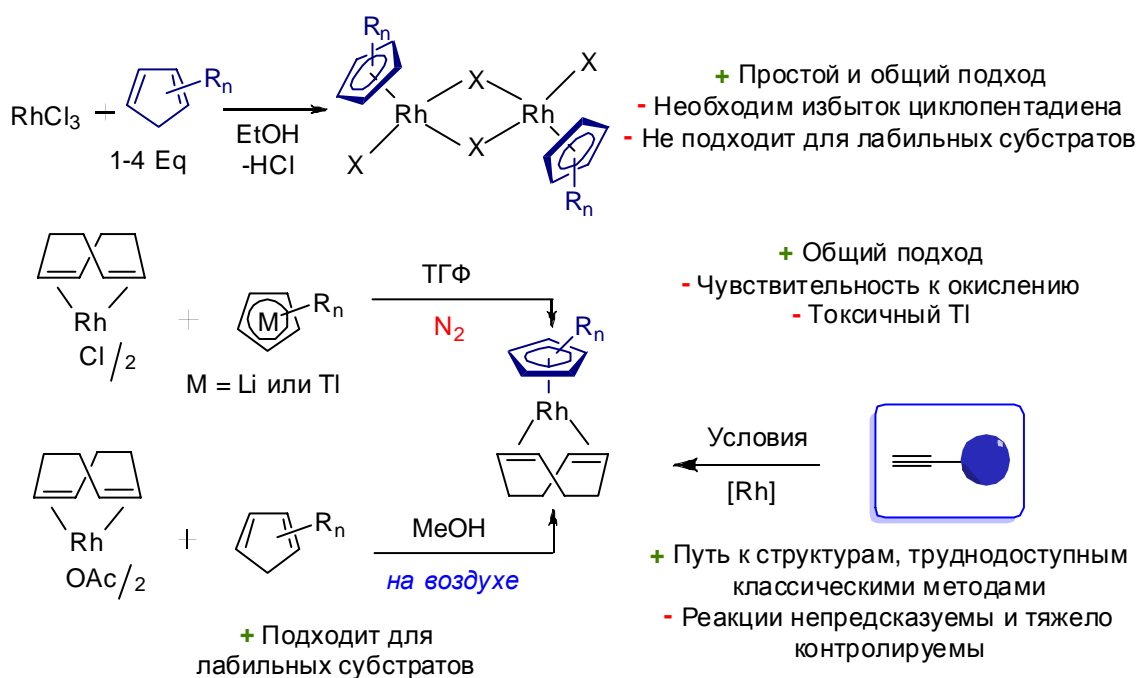


Схема 1. Некоторые подходы к синтезу циклопентадиенильных комплексов родия

Список литературы:

1. A. V. Kolos, D. S. Perekalin. // *Mend. Comm.* **2021**, 31, 1-7.
2. W. Lin, W. Li, D. Lu, F. Su, T.-B. Wen and H.-J. Zhang. // *ACS Catal.*, **2018**, 8, 8070–8076.
3. Y. Shibata and K. Tanaka. // *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2011**, 50, 10917–10921.
4. H. Komatsu, Y. Suzuki and H. Yamazaki. // *Chem. Lett.*, **2001**, 30, 998–999.

Автор:
Основной докладчик:

Фаткулин А. Р.
Колос А В.

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ПОМОЩЬЮ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ С-Н АКТИВАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

КОМАРОВА Алина Алексеевна

аспирант 2-ого года

лаборатория **Функциональных элементоорганических соединений**

Прямая функционализация связи С–Н в аренах под действием циклопентадиенильных комплексов родия представляет собой важный синтетический метод, позволяющий быстро и эффективно получать разнообразные гетероциклы. Целью нашей работы было изучение нескольких реакций этого типа, с целью улучшения их регио- и энантиоселективности (Схема 1). Процесс сочетания оксима ацетофенона (**1**) и алкенов протекает гладко в случае стирола, терминальных алифатических алкенов и напряженных циклических алкенов. С другой стороны, пространственно затрудненные алкены в реакцию не вступали, а алкены с функциональными группами давали сложные смеси продуктов. Примечательно, что региоселективность реакции возрастала при использовании комплекса родия с объемным циклопентадиенильным лигандом $C_5H_2^tBu_2CH_2^tBu$. В реакции О-пивалоил-гидроксамовой кислоты (**2**) с диазосоединениями комплекс родия с хиральным циклопентадиенильным лигандом позволяет получить изоиндолины хотя и с невысокой энантиоселективностью.

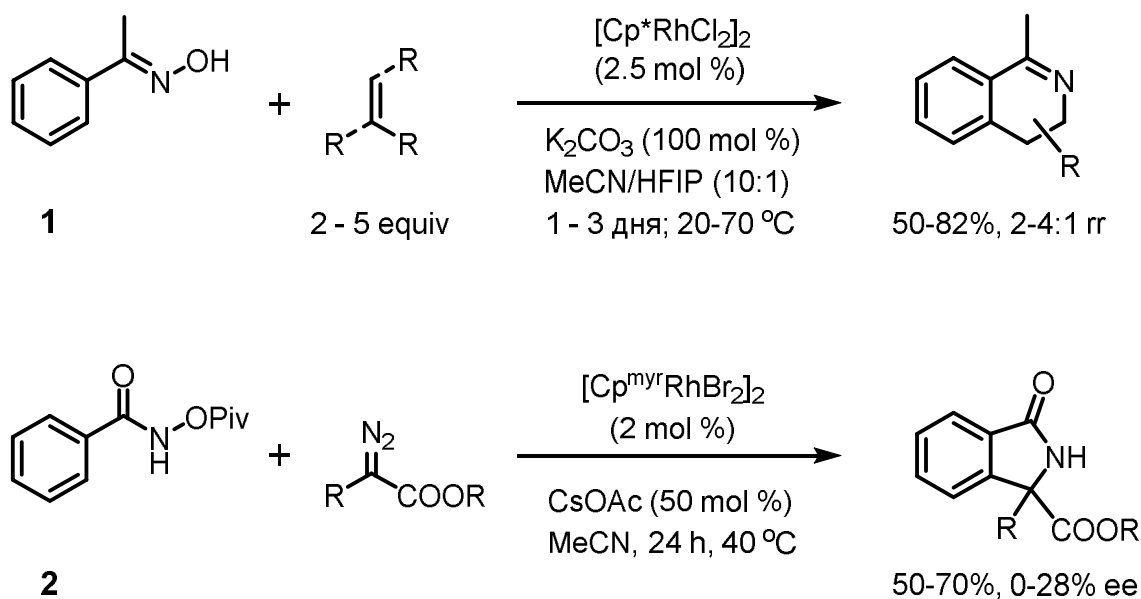


Схема 1

Список публикаций:

Evgeniya A. Trifonova, Alina A. Komarova, Denis Chusov, Dmitry S. Perekalin
Synlett 2020; Vol. 31 (11); pp. 1117-1120

Автор:

Руководитель:

Комарова А.А.

д.х.н. Перекалин Д.С

С-Н АКТИВАЦИЯ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич

аспирант 3-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Комаровой Алины Алексеевны

С-Н активация является активно развивающимся направлением в органической химии. С-Н связь есть практически в любом органическом соединении и превращение данной связи в связь С-Э (Э = С, N, O и др.) имеет большую синтетическую ценность. Для обеспечения селективности реакции используются направляющие группы способные координироваться по атому металла в катализаторе [1]. Одним из применений С-Н активации является синтез гетероциклов. При этом, в данном случае, направляющая группа часто служит не только источником региоселективности реакции, но также и источником гетероатома в образующемся соединении. Так, например, подобный подход использовался в синтезе пиридинов из оксимов и алкинов (Рисунок 1) [2].

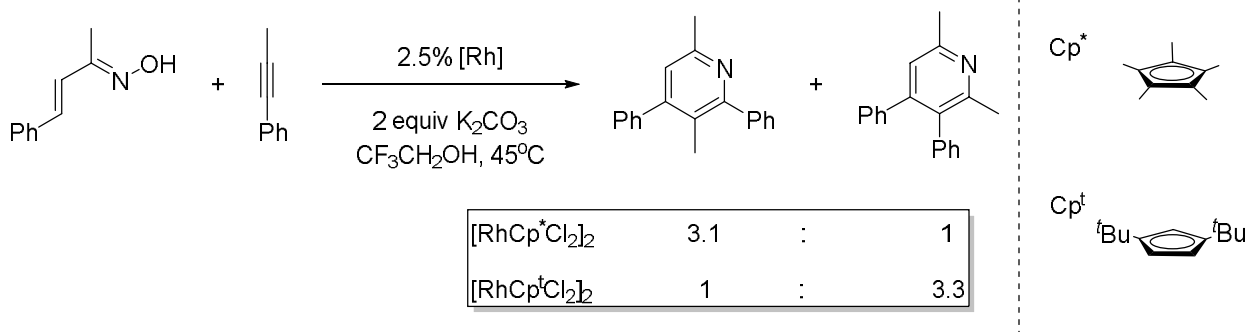


Рисунок 1. Пример родий-катализируемой реакции С-Н активации с образованием замещенного пиридина

Как видно из рисунка 1, выбором циклопентадиенильного лиганда можно эффективно влиять на региоселективность превращения. В целом, циклопентадиеновые комплексы родия показали себя эффективными катализаторами С-Н активации [3]. Кроме того, в последнее время активно изучаются хиральные циклопентадиеновые комплексы для осуществления энантиоселективных трансформаций [4].

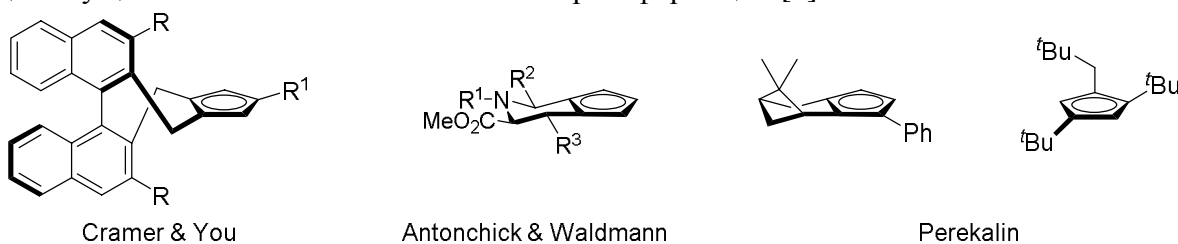


Рисунок 2. Некоторые хиральные циклопентадиенильные лиганды, разработанные в последнее время

Список литературы:

1. С. Sambigiо et al. A comprehensive overview of directing groups applied in metal-catalyzed C–H functionalization chemistry // *Chemical Society Reviews*. – 2018 – Vol. 47. P. 6603-6743
2. Т.К. Hyster, Т. Rovis. Pyridine synthesis from oximes and alkynes via rhodium (III) catalysis: Cp* and Cp^t provide complementary selectivity // *Chemical Communications*. – 2011 Vol. 47. P. 11846-11848
3. G. Song, F. Wang, X. Li. C–C, C–O and C–N bond formation via rhodium(III)-catalyzed oxidative C–H activation // *Chemical society reviews*. – 2012. – Vol. 41. P. 3651-3678.
4. S. Shaaban, C. Davies, H. Waldmann. Applications of Chiral Cyclopentadienyl (Cp^x) Metal Complexes in Asymmetric Catalysis // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – Vol. 2020 P. 6512-6524

Автор

Основной докладчик

(А.А. Цыганков) 17.03.2021

(А.А. Комарова) 17.03.2021

СИНТЕЗ КАРБОРАНСИЛОКСАНОВЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БОР-ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОРАНКАРБОСИЛАНСИЛОКСАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна
аспирант 2-ого года
лаборатория Кремнийорганических соединений

Изучение проблем упаковки и зависимости свойств дендримеров от номера генерации и внешней оболочки приобретает все большее значение, и с этой точки зрения карбосилановые дендримеры представляются идеальными каркасами для создания новых гибридных структур. Синтез карбосилановых дендримеров с различными по жёсткости ядром и оболочкой – путь к созданию новых материалов с заданными свойствами. Введение в структуру карбосилановых дендримеров именно бор-замещенных карборанильных фрагментов обусловлено рядом уникальных свойств борных кластеров. На первом этапе данной работы был получен гомологический ряд новых бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров, в качестве моделей гибридных дендримеров типа «гибкое ядро – жесткая оболочка» [1].

Второй этап исследовательской работы посвящен синтезу силоксановых производных бор-замещенных полиэдрических карборанов различной структуры (рис. 1) для дальнейшего получения ряда бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров с целью изучения влияния введения силоксанового спейсера между карбосилановой и карборанильной составляющими дендримеров на их свойства.

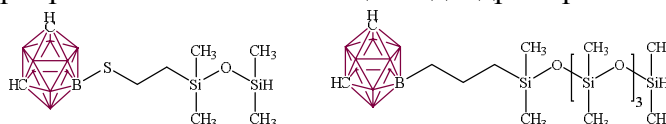


Рисунок 1. Структуры карборансилоксановых модификаторов

Также на данном этапе работы было получено монофункциональное кремнийорганическое производное 9-м-меркаптокарборана [2] с целью отработки и оптимизации синтетической схемы модификации карборанальной составляющей, а именно функционализации С-Н групп (рис. 2).

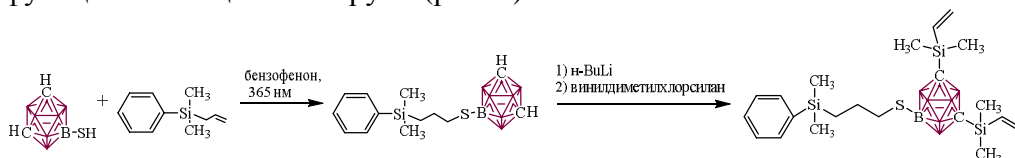


Рисунок 2. Схема модификации карборанильного полиэдра

Список литературы

- [1] Е.О. Minyaylo, А.А. Anisimov, А.В. Zaitsev, S.A. Milenin, P.A. Tikhonov, O.V. Vyshivannaya, V.A. Ol'shevskaya, G.G. Nikiforova, M.I. Buzin, A.S. Peregudov, A.M. Muzafarov. *Reactive and Functional Polymers*. **2020**. Vol. 157. P. 104746
- [2] Е.О. Minyaylo, А.А. Anisimov, А.В. Zaitsev, V.A. Ol'shevskaya, A.S. Peregudov, E.G. Kononova, O.I. Shchegolikhina, A.M. Muzafarov, M. Möller. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2020**. Vol. 928. P. 121547

Автор:

Руководители:

Миняйло Е.О.
к.х.н., с.н.с. Анисимов А.А.
к.х.н., с.н.с. Ольшевская В.А.
26.02.2021

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОРАНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЕМЕЛЬЯНОВ Михаил Алексеевич
аспирант 2-го года

02.00.03 – Органическая химия

02.00.08 – Химия элементарноорганических соединений

Содоклад к работе Миняйло Екатерины Олеговны

Карбораны представляют собой полиэдрические бор-углеродные молекулярные кластеры, которые стабилизируются посредством электронно-делокализованной ковалентной связи в скелетном каркасе [1]. Материалы на их основе нашли широкое применение в различных отраслях: в качестве топлива для ракет, в медицине, как неподвижная фаза в высокотемпературной газовой хроматографии (ГХ), в качестве радиационноустойчивых материалов, для получения термостойких полимеров и в ряде других областей.

Существует два основных подхода к модификации кремнийорганических соединений карборанами: 1 – функционализация карборанового остова по атому С, 2 – по атому В. Первый подход основан на двухстадийном процессе: на первом этапе происходит взаимодействие исходного карборана с *n*-BuLi, далее полученный интермедиат блокируют хлорсиланом типа ClSiMe₂R (Рис. 1 а) [2]. Также, после реакции литирования карборана *n*-BuLi, возможно введение аллильной функциональной группы с последующим гидросилированием (Рис. 1 б) [3].

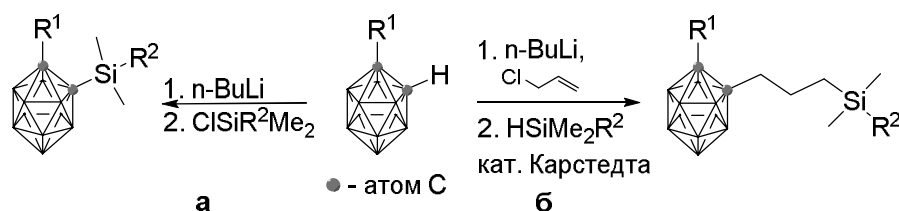


Рис. 1. Общая схема синтеза С-замещенных карборанильных производных.

Важно отметить, что в литературе описано много работ по получению С-замещенных карборанильных производных кремнийорганических соединений различного строения, в то время, как В-замещенные производные практически не упоминаются. Такие соединения представляют особый интерес благодаря наличию в структуре реакционноспособных СН-групп карборанильного полиэдра, что дает возможность проведения дальнейшей модификации. Для получения В-замещенных карборанильных производных также используется многостадийный подход, основанный на реакциях гидросилирования [4] или гидротитолирования [5].

Список литературы:

1. Russell N. Grimes, *Carboranes, Elsevier, Second Edition, 2011*, 1-6;
2. Núñez R., González A., Viñas C., Teixidor F., Sillanpää R., Kivekäs R., *Org. Lett.*, **2005**, 7(2), 231;
3. González-Campo A., Viñas C., Teixidor F., Núñez R., Sillanpää R., & Kivekäs R., *Macromolecules*, **2007**, 40 (16), 5644;
4. Anisimov A. A., et. al. *J. Org. Chem.*, **2016**, 822, 1;
5. Minyaylo E.O., Anisimov A. A., Zaitsev A. V. et al. *J. Org. Chem.*, **2020**, 928, 121547.

Автор:

Емельянов М.А., 15.03.2020

Основной докладчик:

Миняйло Е.О., 15.03.2020

РАЗРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К СОЗДАНИЮ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛ С ЦИТОСТАТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

МОИСЕЕВА Александра Андреевна

аспирант 3-го года

лаборатория Фосфорорганических соединений

Даунорубицин и другие антрациклиновые препараты I-III поколений широко применяются в настоящее время в медицинской практике в качестве химиотерапии онкологических заболеваний различной этиологии. Такие соединения, помимо широты терапевтической применимости, обладают рядом и других преимуществ, таких как высокая эффективность, доступность и сравнительно низкая цена. Вместе с тем, антрациклины, наряду с общими для всех цитостатиков негативными эффектами и последствиями их применения (угнетение быстроделящихся клеток организма – прежде всего костного мозга и эпителия кишечника), имеют некоторые существенные недостатки, характерные, в большей степени, только для них. Среди них наибольший вред оказывают необратимая кумулятивная дозозависимая кардиотоксичность, а также способность развития множественной лекарственной устойчивости. На практике это приводит к необходимости либо увеличивать дозу используемого препарата (с возрастанием всех побочных эффектов), либо переходить на другое лекарственное средство иной химической природы, что не всегда возможно.

Таким образом, получение новых высокоэффективных противоопухолевых препаратов на основе даунорубицина, обладающих при этом низкой токсичностью, является чрезвычайно актуальной задачей. Для ее решения мы выбрали наиболее простой и широко распространенный в литературе [1] способ – *N*-функционализация даунозаминной части антибиотика. Среди всего разнообразия методов такой модификации можно выделить 2 группы подходов: а) с изменением аминной функции исходного антрациклина; б) и без таковой.

Для реализации подходов первого типа нами были получены карбаматные I [2], амидные II и 1,2,3-триазольные III-VI производные даунорубицина [3], в которых различные фармакофорные фрагменты (в т. ч. *F*- и *P*-содержащие) соединяются с антрациклиновым остовом соответствующим линкером, давая разнообразные конъюгаты исходного антибиотика (схема 1). В рамках данной работы, было важно оценить, какое влияние на биологическую активность новых производных оказывает введение как различных функциональных групп, так и мостиков, соединяющих эти фрагменты.

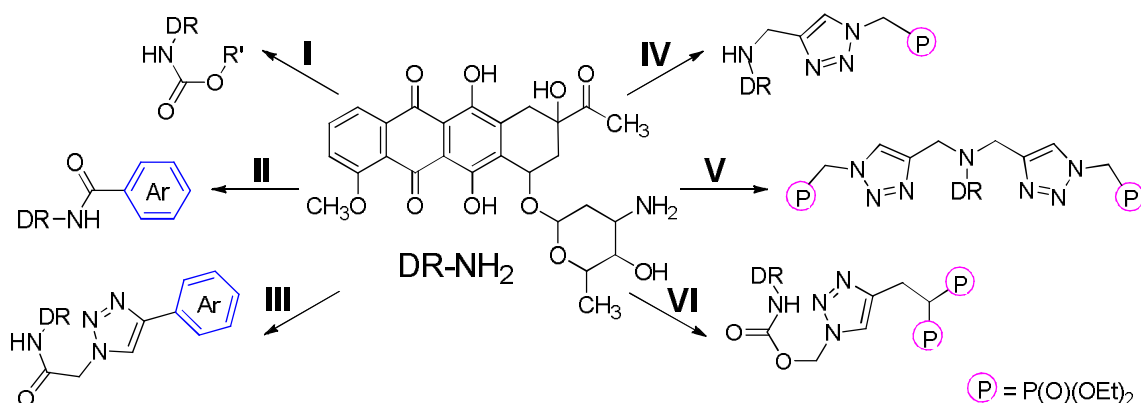
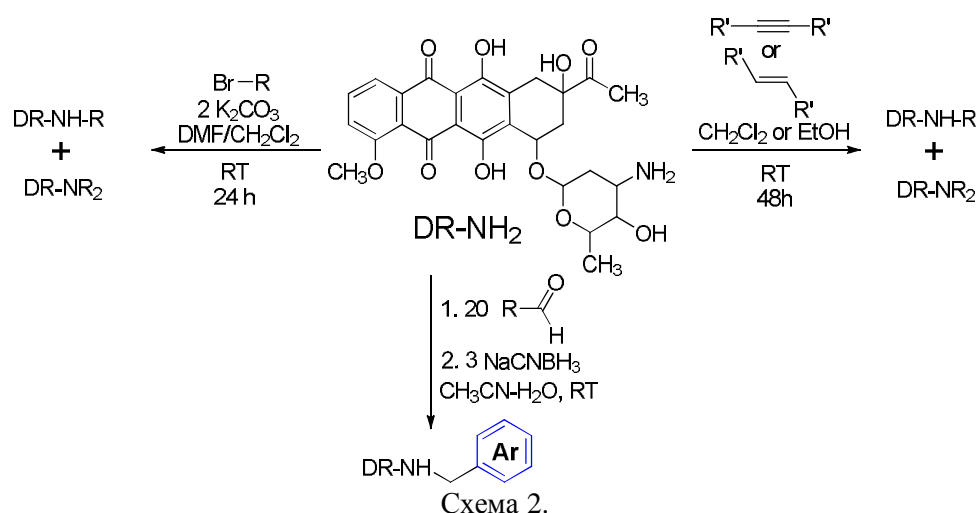


Схема 1.

Подходы с сохранением аминной функции представляют собой нетривиальную задачу, имеющую высокую научную ценность и позволяющую существенно расширить ряд уже существующих алкилированных антрациклинов (схема 2). Прямое алкилирование NH_2 -группы в условиях МФК, присоединение соединений с кратными связями [4] и восстановительное аминирование [5, 6] позволяют получить различные вторичные и третичные амины даунорубицина, которые обладают повышенной цитостатической активностью и, в некоторых случаях, низкой токсичностью [7, 8].



Среди всех 63 полученных нами новых производных даунорубина 4 соединения (рис. 1), полученные с помощью восстановительного аминирования с использованием пипераняля, диметоксизамещенного пипераняля, а также ди- и триметоксибензальдегидов, обладают повышенной противоопухолевой активностью по отношению к 4 линиям рака и пониженной токсичностью (LD_{50} в 30, 60 и более раз ниже, чем у исходного антрациклина). Все указанные выше факторы позволили запатентовать данные соединения [7, 8].

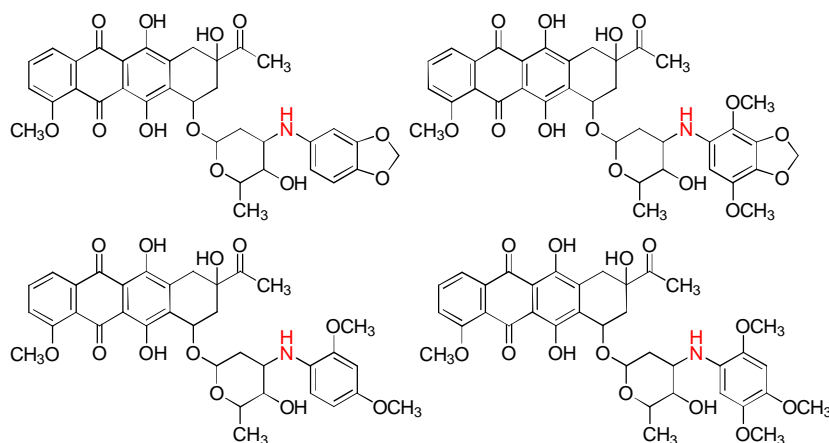


Рисунок 1.

Список публикаций

1. A. A. Moiseeva. Anthracycline derivatives and their anticancer activity. *ИИЭОС OPEN*, 2(1):9–18, 2019.
2. V. K. Brel, O. I. Artyushin, A. A. Moiseeva, E. V. Sharova, A. G. Buyanovskaya, Y. V. Nelyubina. Functionalization of bioactive substrates with a $F_5SCH=CH$ moiety. *Journal of Sulfur Chemistry*, 41(1):29–43, 2020.
3. A. A. Moiseeva, O. I. Artyushin, L. V. Anikina, V. K. Brel. Synthesis and antitumor activity of daunorubicin conjugates with of 3,4-methylenedioxybenzaldehyde. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 29(19):1–3, 2019.
4. V. K. Brel, A. A. Moiseeva, O. I. Artyushin, L. V. Anikina, Z. S. Klemenkova. Simple methods of modification of daunorubicin on the daunosamine nitrogen atom. *Medicinal Chemistry Research*, 30(3):564–573, 2021.
5. O. I. Artyushin, E. V. Sharova, N. M. Vinogradova, G. K. Genkina, A. A. Moiseeva, A. A. Khodak, V. K. Brel. Synthesis of new daunorubicin n-derivatives by one-step reductive amination. *Russian Journal of General Chemistry*, 87(6):1323–1326, 2017.
6. O. I. Artyushin, V. K. Brel, and A. A. Moiseeva. Synthesis of daunorubicin piperonal derivatives by one-step reductive amination. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 75(2):106–109, 2020.
7. Пат. 2642068 РФ, МПК С01Р 15/22. В.К. Брель, О.И. Артюшин, Е.В. Шарова, Н.М. Виноградова, А.А. Моисеева, С.Г. Клочков, Л.В. Аникина, Г.К. Генкина. Заявл. 26.04.2017; опубл. 24.01.2018.
8. Пат. 2704326 РФ, МПК С01Р 15/22. О.И. Артюшин, А.А. Моисеева, В.К. Брель, Л.В. Аникина. Заявл. 09.07.2019; опубл. 28.11.2019.

Автор:

А.А. Моисеева

Руководители:

к. х. н., ст. н. с. О.И. Артюшин
д. х. н., проф. В.К. Брель
02.03.2021

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТЕМПЕРАТУРНО-ИНДУЦИРОВАННЫМ СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ БИС(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОВ

НИКОВСКИЙ Игорь Алексеевич

аспирант 3-го года

лаборатория «Центр исследования строения молекул»

Спиновый переход (СП) называют переход вещества из одного спинового состояния в другое, протекающий при приложении подходящего внешнего возмущения, например, температуры. Чаще всего такие переходы, которые сопровождаются изменением магнитных, оптических и других свойств, наблюдаются у комплексов переходных металлов с электронной конфигурацией $3d^4-3d^7$ в октаэдрическом координационном окружении. Одной из наиболее изученных систем с СП, вызванным температурой, являются комплексы железа(II) с замещенными бис(пиразол-1-ил)пиридинами, для которых благодаря этому удалось установить зависимость температуры СП от природы заместителей в лиганде. Однако для изомерных бис(пиразол-3-ил)пиридинов (Схема 1) такие закономерности до сих пор отсутствуют по двум основным причинам. Во-первых, подобных лигандов с разными заместителями получено мало, а, во-вторых, при наличии у них свободных NH-групп (R_1 на Схеме 1) образуемые ими водородные связи с противоionsами/молекулами растворителя непредсказуемым образом влияют на спиновое состояние иона металла, что не позволяет осуществлять направленный дизайн соединений с СП на основе данного класса веществ. К сожалению, введение любых заместителей в это положение бис(пиразол-3-ил)пиридина приводит к комплексам металлов, находящимся исключительно в высокоспиновом состоянии.

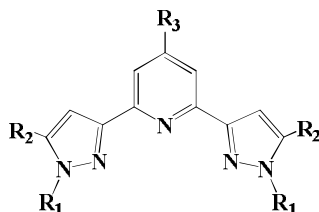


Схема 1.

Ключевой задачей в текущем исследовании является получение новых функционализированных бис(пиразол-3-ил)пиридинов и их комплексов с переходными металлами, способных к температурно-индуцированному СП, и установление взаимосвязи между параметрами такого перехода и природой заместителей по данным магнитометрии, рентгеноструктурного анализа, оптической спектроскопии и спектроскопии ЯМР. Для решения указанной задачи синтезированы бис(пиразол-3-ил)пиридины с N-фенильными группами, содержащими в орто-положениях заместители различной химической природы (Схема 2). Введение в указанные положения атомов хлора, метильных или этильных групп позволило впервые получить комплексы железа(II) с N-замещенными бис(пиразол-3-ил)пиридинами, претерпевающие СП в растворе и в кристаллическом состоянии.

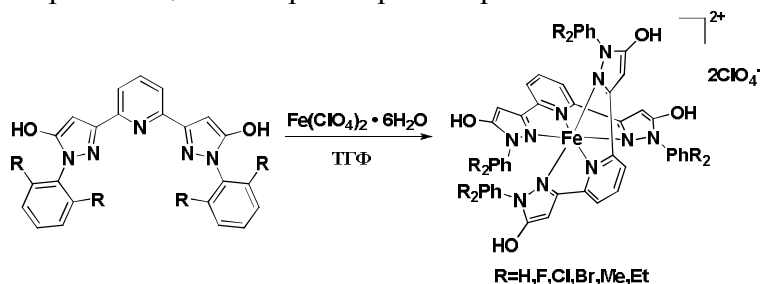


Схема 2.

Подобные лиганды затем использовали для синтеза гетеролептических комплексов (Схема 3) с различными терпиридинами в роли со-лигандов, стабилизирующих низкоспиновое состояние иона металла. С помощью такого подхода получены первые бис(пиразол-3-ил)пиридиновые комплексы кобальта(II), способные к СП, и аналогичные комплексы железа(II), у которых СП наблюдался в районе комнатной температуры.

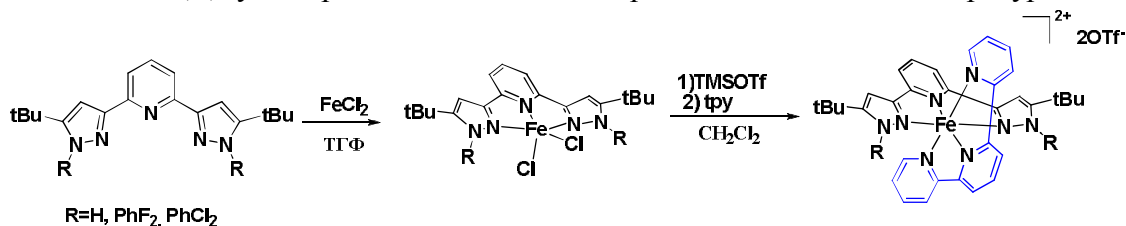


Схема 3.

Введением различных заместителей в пятое положение пиразолильного кольца бис(пиразол-1-ил)пиридина (R_2 на Схеме 1) при наличии орто-замещенных N-фенильных групп, обеспечивающих возможность СП у соответствующих комплексов (Схема 4), удалось впервые обнаружить корреляцию между их электронными эффектами и температурой СП, обратную уже известной для комплексов с бис(пиразол-1-ил)пиридинами, в которых температура СП возрастала с уменьшением электроотрицательности данного заместителя. Напротив, модификация четвертого положения пиридинового кольца бис(пиразол-1-ил)пиридина (R_3 на Схеме 1) электроотрицательными заместителями позволила получить редкий пример комплекса железа(II) (Схема 5), претерпевающего в растворе полный СП, который удалось зарегистрировать при помощи многотемпературной спектроскопии ЯМР.

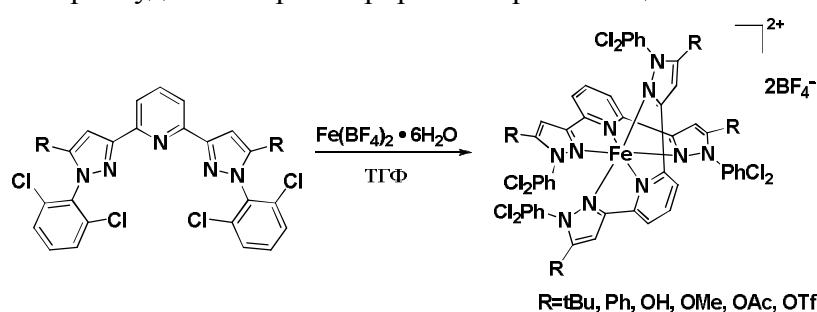


Схема 4.

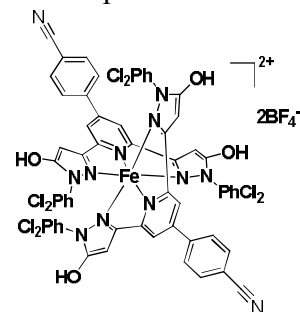


Схема 5.

Предлагаемые подходы к дизайну бис(пиразол-1-ил)пиридиновых комплексов металлов могут быть перенесены и на другие популярные классы лигандов, что открывает широкие возможности для получения соединений с параметрами СП, оптимизированными под требования их практических применений в качестве сенсоров, дисплеев или элементов в устройствах сверхплотного хранения и сверхбыстрой обработки информации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90295).

Список публикаций

1. Павлов А.А., **Никовский И.А.** и др. *Координационная химия*, **2019**. том 45, № 6, с. 341-349.
2. Pavlov, A. A., Aleshin, D. Y., **Nikovskiy, I. A.**, et al. New Spin-Crossover Complexes of Substituted 2, 6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridines // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. №. 23. P. 2819-2829.
3. **Nikovskiy I.** et al. Towards molecular design of spin-crossover complexes of 2, 6-bis(pyrazol-3-yl)pyridines // *Chem. Eur. J.* – 2020, V. 26. №. 25. P. 5629-5638.
4. Pankratova, Y., Aleshin, D., **Nikovskiy, I.**, et al. In Situ NMR Search for Spin-Crossover in Heteroleptic Cobalt (II) Complexes. // *Inorg. Chem.* 2020. V.59, №.11, P. 7700–7709
5. Melnikova E. K. Aleshin, D., **Nikovskiy, I.**, et al. Spin State Behavior of A Spin-Crossover Iron (II) Complex with N, N'-Disubstituted 2, 6-bis (pyrazol-3-yl) pyridine: A Combined Study by X-ray Diffraction and NMR Spectroscopy // *Crystals.* – 2020. – Т. 10. – №. 9. – С. 793.

Автор:

Руководитель:

И.А. Никовский
с.н.с., к.х.н., А.В. Полежаев
в.н.с., д.х.н., В.В. Новиков
02.03.2021

ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

САРАЧЕНО Даниэле

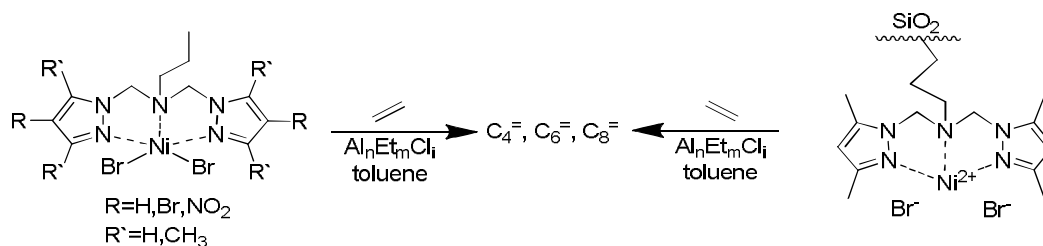
выпускник ВХК РАН

лаборатория Асимметрического катализа

Наша научная группа занимается синтезом и разработкой новых постметаллоценовых прекатализаторов олигомеризации этилена. Комплексные соединения двухвалентного никеля уже более полувека используются в промышленном катализе этого процесса, как в гомогенном, так и в гетерогенном виде. Однако по-прежнему остро стоит проблема селективности, в особенности при получении таких ценных нефтехимических продуктов, как линейные α -олефины. Для её решения необходимо очень тонко подбирать электронные и стерические эффекты у лигандов. Поэтому в качестве прекурсора в их получении нами был выбран пиразол, соединение, которое легко поддается функционализации.

Необходимые нам линейные α -олефины находят широкое применение как сомономеры для линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПНП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Однако их селективное производство лежит за пределами классического распределения Шульца – Флори, что представляет одну из основных проблем катализируемой никелем олигомеризации этилена. Существует два основных подхода к решению этой проблемы: гомогенные и гетерогенные каталитические системы. Благодаря универсальности, обеспечиваемой лигандным окружением, гомогенный подход быстро добился успеха при олигомеризации этилена, пропилена и бутенов. Напротив, гетерогенные каталитические системы на основе никеля используются только для димеризации бутена с образованием октенов.

Целью данной работы стало исследование влияния различных заместителей в пиразольном кольце на активность и селективность олигомеризации этилена. В ходе работы был получен ряд тридентатных NNN-лигандов и никелевых комплексов на них. Прекатализатор показавший наилучшую активность был химически нанесён на силикагели с различными размерами пор, для исследования возможности проведения процесса в гетерогенных условиях, которые гораздо предпочтительнее в промышленности. Было показано, что синтезированные нами гетерогенные каталитические системы проявляют высокую активность (до 500 кг/(моль[Ni]·ч·атм)) при схожей селективности по бутенам в целом, и бутену-1 в частности.



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
в.н.с., к.фарм.н. В.А. Тускаев

02.03.2020

МЕХАНИЗМЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА Ni-КАТАЛИЗАТОРАХ

КАЛГАНОВА Наталья Владимировна
2 курс магистратуры РХТУ им. Д. И. Менделеева
Содоклад к работе САРАЧЕНО Даниэле

Координационные соединения поздних переходных металлов привлекают пристальное внимание исследователей по причине проявляемой ими способности катализировать реакции олиго- и полимеризации олефинов. Среди разнообразных по химической природе лигандов значительное число работ посвящено производным пиразола [1], триподным лигандам из числа скорпионатов [2]. Процесс олигомеризации этилена, катализируемый никель-фосфиновым комплексом, является одной из ключевых стадий самого крупного производства α -олефинов на сегодняшний день – Shell Higher Olefin Process (SHOP) [3].

Проблема исследования механизма действия катализатора до сих пор остается открытой. Наиболее общепринятым механизмом роста цепи при олигомеризации этилена является механизм координационно-миграционной полимеризации олефинов (механизм Косси-Арлмана). Согласно этому механизму, лёгкие олигомеры этилена образуются в случае высоковероятной реакции передачи цепи (β -H-элиминирование, Рис. 1). Второй механизм предполагает димеризацию алкена через интермедиат металлоциклопентана. Структура димеров этилена в соответствии с обоими механизмами одинакова, бутен-1 и бутены-2, однако структура продуктов C_6 различна: механизм внедрения этилена предсказывает образование линейных тримеров этилена, тогда как в соответствии с металлоциклическим механизмом C_6 -продукты представляют собою продукт димеризации этилена и бутенов, разветвленные алкены [4] (Рис. 1).

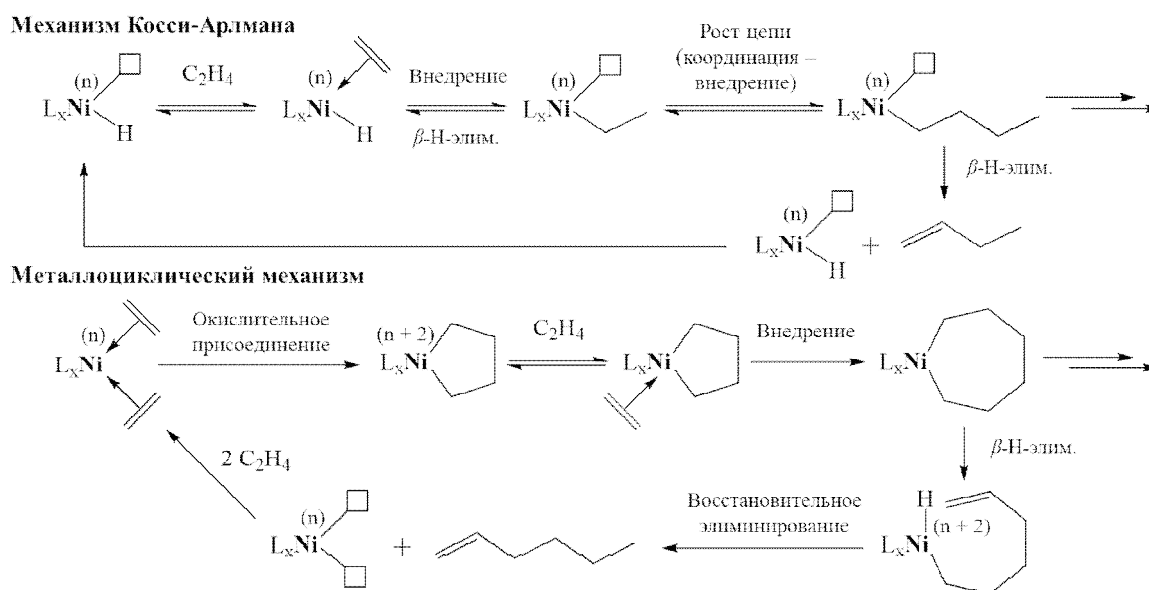


Рис. 1. Механизмы олигомеризации этилена

Список используемой литературы:

1. S. O. Ojwach, J. Darkwa, *Inorg. Chim. Acta.* – **2010.** – Vol. 363. – № 9. – P. 1947–1964
2. S. Trofimenko, *Chem Rev.* – **2013.** – P. 1806–1868.
3. W. Keim *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2013.** – Vol. 52. – № 48. – P. 12492–12496.
4. V. A. Tuskaev et al. *J. Molec. Catal.* – **2019.** – Vol. 464. – P. 29–38.

Автор:

Н. В. Калганова 17.03.2021

Основной докладчик:

Д. Сарачено 17.03.2021

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ТРИС(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ФОСФИНОКСИДА

СУКАТ Георгий Янович

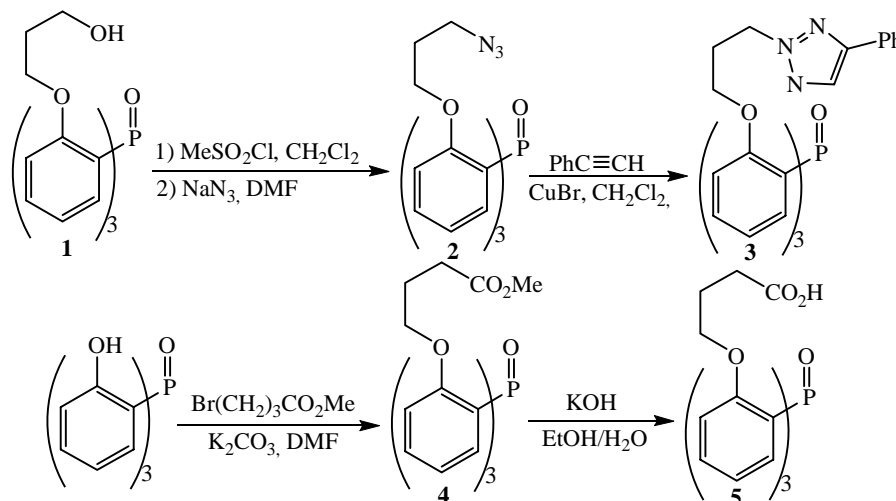
аспирант 3-го года

лаборатория Фосфорорганических соединений

Фосфиноксиды различного строения в силу хороших донорных свойств фосфорильной группы зачастую применяются в качестве лигандов для координации с различными катионами. Наиболее перспективными с точки зрения эффективности комплексообразования являются полидентатные фосфиноксидные лиганды, в частности, поданды. Одна из основных областей применения таких комплексообразователей – гидрометаллургия, а именно экстракционные процессы селективного выделения катионов металлов из водных растворов. В качестве удачных экстрагентов для *f*-элементов показали себя триподальные фосфиноксидные лиганды. Кроме того, такие соединения имеют перспективы применения в качестве ион-селективных сенсоров, а также в терапевтической медицине и медицинской диагностике.

Трис(2-гидроксифенил)фосфиноксид представляется перспективной платформой для создания триподальных лигандов благодаря его конформационной жесткости и наличию центральной фосфорильной группы.

В отчетный период были синтезированы некоторые производные трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида. Триазид **2** получали путем обработки триола **1** метансульфонилхлоридом и последующей реакцией полученного мезилата с азидом натрия в ДМФА. Триазольный лиганд **3** был получен путем клик-реакции триазида **2** с фенилацетиленом.



Кроме того был получен метиловый эфир **4** путем обработки трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида с метил-4-бромбутиратом в присутствии поташа в ДМФА. Трикислоту **5** получали путем щелочного гидролиза полученного сложного эфира.

Список публикаций

- [1] Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu, Sykat G.Ya, Brel V.K., *Russian Journal of General Chemistry*, **2018**, 88(9), 1927-1930;
 [2] Baulina Tat'yana V., Pasechnik Margarita P., Kudryavtsev Igor Yu, Bykhovskaya Olga V., Sukat Georgii Ya, Smol'yakov Alexander F., Anikina Lada V., Brel Valery K., *Journal of Molecular Structure*, **2020**, 1217, 128324.

Автор

Г.Я. Сукат

Руководитель

В.К. Брель
02.03.2021

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТИРУЮЩИХ ЛИГАНДОВ С ФОСФИНОКСИДНЫМИ ДОНОРНЫМИ ГРУППАМИ ПО ОТНОШЕНИЮ К *f*-ЭЛЕМЕНТАМ

ФИЛИППОВА Анна Николаевна

аспирантка 3-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Суката Георгия Яновича

Атомная энергетика является привлекательным альтернативным источником энергии, который может генерировать значительное количество энергии с низкими выбросами в атмосферу. Однако использование актинидов в военной сфере и ядерного топлива привело к избытку отходов и загрязнений, поэтому актуальной задачей является разработка методов селективного извлечения актинидов из отходов ядерного топлива.

Наиболее эффективные методы разделения *f*-элементов основаны на жидкостно-жидкостной экстракции с использованием лигандов-экстрагентов различного строения [1,2]. При подборе экстрагента необходимо учитывать эффективность и селективность комплексообразования, т.е. лиганд должен селективно образовывать устойчивые комплексы с конкретным *f*-элементом или определенной группой *f*-элементов. Эффективность координации влияет на коэффициенты распределения катионов, а селективность позволяет повысить коэффициент разделения и решить проблему выделения конкретных *f*-элементов из смеси. С точки зрения архитектуры экстрагента более эффективны будут полидентатные лиганды, т.к. дополнительные связи приведут к повышению устойчивости комплекса. Селективность же зависит от степени соответствия молекулы лиганда по геометрии и размеру координационной сфере *f*-элемента, а также от ее структурной жесткости [3].

В качестве эффективных экстрагентов *f*-элементов часто применяются фосфиноксиды (Схема 1). Например, в основе процесса TRUEX, предназначенного для удаления трансурановых металлов из ОЯТ, лежит использование карбамоилметилфосфиноксидных экстрагентов (СМРО), которые, координируя по фосфорильной и карбонильной группам, образуют хелатные циклы с катионами *f*-элементов (Схема 1). В последние годы подобные фосфиноксидные лиганды различного строения часто становятся предметом изучения в процессах экстракции *f*-элементов из водных растворов [2,4].

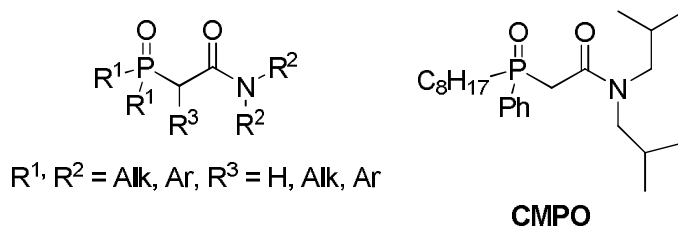


Схема 1.

Список литературы:

1. Wang J., Zhuang S. // Rev. Environ. Sci. Bio/Technol. – 2019. – V. 18. – P. 437-452.
2. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. – 2017. – V. 46. – P. 7229-7273.
3. Coburn K. M. et al. // Inorg. Chim. Acta. . – 2016. – V. 449. – P. 96-106.
4. Gorden A. E. V., DeVore M. A., Maynard B. A. // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – №. 7 –P. 3445-3458.

Автор:

Основной докладчик:

А. Н. Филиппова

Г. Я. Сукат

17 марта 2021 г.

Термостаты жидкостные

ДИАМ
современная лаборатория

IKA®

Компания **IKA** предлагает большой выбор жидкостных систем температурного контроля в диапазоне от -30 до $+250$ °C с высокой точностью до $\pm 0,01$ °C:

1. погружные термостаты для внешней и внутренней циркуляции;
2. термостаты с нагревательными ваннами из разных материалов;
3. циркуляционные термостаты для поддержания температуры во внешних системах;
4. циркуляционные охладители.

Кроме того, имеется широкий ассортимент аксессуаров: ванны, мосты, тепловые жидкости и многое другое.

Все термостаты **IKA** производятся в версиях **basic** и **control**.

basic:

- настройка температуры и скорости насоса с помощью поворотных ручек;
- точность регулировки температуры $\pm 0,02$ K;

control:

- беспроводной блок **WiCo** для безопасного управления на расстоянии до 10 м;
- точность регулировки температуры $\pm 0,01$ K (для **RC 2 control** и **HRC** $\pm 0,05$ K);
- все данные отображаются на дисплее;
- возможность графического представления температурных данных;
- 10 индивидуальных программ температурных испытаний;
- меню на разных языках, в том числе на русском;
- защита пользовательских настроек;
- возможность подключения соленоидных клапанов (серии **IC**, **HBC**, **HRC**).

Термостаты погружные до +150 °C, серия ICC

- Нагрев от комнатной температуры **+10 °C** до **+150 °C**
- Мощность нагрева – **2000 Вт**
- Регулируемый насос – **18 л/мин**
- Компактная конструкция
- Винтовой зажим для установки на различные емкости
- Удобная ручка для переноски
- Внутреннее и внешнее термостатирование

| | |
|---------|---|
| 4134400 | Термостат погружной, нагрев до +150 °C, ICC basic |
| 4136600 | Термостат погружной, нагрев до +150 °C, ICC control |



Термостаты жидкостные до +100 °C, ванна из пластика, серия ICC eco

- Нагрев от комнатной температуры **+10 °C** до **+100 °C**
- Мощность нагрева - **2000 Вт**
- Регулируемый насос – **18 л/мин**
- Компактная конструкция; удобная ручка для переноски
- Внутреннее и внешнее термостатирование



| | |
|---------|--|
| 8034900 | Термостат жидкостный, нагрев до +100 °C, 8 л, ванна из пластика, ICC basic eco 8 |
| 8035300 | Термостат жидкостный, нагрев до +100 °C, 8 л, ванна из пластика, ICC control eco 8 |
| 8035700 | Термостат жидкостный, нагрев до +100 °C, 8 л, ванна из пластика, ICC basic eco 8 c |
| 8036100 | Термостат жидкостный, нагрев до +100 °C, 8 л, ванна из пластика, ICC control eco 8 c |
| 8035000 | Термостат жидкостный, нагрев до +100 °C, 18 л, ванна из пластика, ICC basic eco 18 |
| 8035400 | Термостат жидкостный, нагрев до +100 °C, 18 л, ванна из пластика, ICC control eco 18 |
| 8035800 | Термостат жидкостный, нагрев до +100 °C, 18 л, ванна из пластика, ICC basic eco 18 c |
| 8036200 | Термостат жидкостный, нагрев до +100 °C, 18 л, ванна из пластика, ICC control eco 18 c |

Термостаты жидкостные до +100 °С, ванна из пластика, магнитная мешалка

- Магнитная мешалка на 15 мест для стаканов/колб объемом до 250 мл

| | |
|----------|---|
| 10002471 | Термостат жидкостный, нагрев, до +100 °С, 15 л, ванна из пластика, с магнитной мешалкой, ICC basic IB R RO 15 eco |
| 10002474 | Термостат жидкостный, нагрев, до +100 °С, 25 л, ванна из пластика, с магнитной мешалкой, ICC control IB R RO 15 eco |



Термостаты жидкостные до +150 °С, ванна из н/ж стали, серия ICC pro

- Нагрев от комнатной температуры +10 °С до +150 °С
- Мощность нагрева – 2000 Вт
- Регулируемый насос – 18 л/мин
- Компактная конструкция; удобная ручка для переноски
- Внутреннее и внешнее термостатирование

| | |
|----------|--|
| 8035100 | Термостат жидкостный, нагрев до +150 °С, 9 л, ванна из н/ж стали, ICC basic pro 9 |
| 8035500 | Термостат жидкостный, нагрев до +150°С, 9 л, ванна из н/ж стали, ICC control pro 9 |
| 8035900 | Термостат жидкостный, нагрев до +150 °С, 9 л, ванна из н/ж стали, ICC basic pro 9 с |
| 8036300 | Термостат жидкостный, нагрев до +150°С, 9 л, ванна из н/ж стали, ICC control pro 9 с |
| 10000414 | Термостат жидкостный, нагрев до +150°С, 12 л, ванна из н/ж стали, ICC basic pro 12 |
| 10000415 | Термостат жидкостный, нагрев до +150°С, 12 л, ванна из н/ж стали, ICC control pro 12 |
| 10000416 | Термостат жидкостный, нагрев до +150°С, 12 л, ванна из н/ж стали, ICC basic pro 12 с |
| 10000417 | Термостат жидкостный, нагрев до +150°С, 12 л, ванна из н/ж стали, ICC control pro 12 с |
| 8035200 | Термостат жидкостный, нагрев до +150°С, 20 л, ванна из н/ж стали, ICC basic pro 20 |
| 8035600 | Термостат жидкостный, нагрев до +150°С, 20 л, ванна из н/ж стали, ICC control pro 20 |
| 8036000 | Термостат жидкостный, нагрев до +150°С, 20 л, ванна из н/ж стали, ICC basic pro 20 с |
| 8036400 | Термостат жидкостный, нагрев до +150°С, 20 л, ванна из н/ж стали, ICC control pro 20 с |

Термостаты погружные до +250 °С, серия IC

- Нагрев от комнатной температуры +10 °С до +250 °С
- Мощность нагрева – 2500 Вт
- Регулируемый насос – 31 л/мин
- Раздвижной мост для установки на емкости различного объема
- Внутреннее и внешнее термостатирование
- Возможность использования с горючими жидкостями

| | |
|---------|--|
| 3861000 | Термостат погружной, нагрев до +250 °С, внешняя и внутренняя циркуляция, мостовой, IC basic |
| 3863000 | Термостат погружной, нагрев до +250°С, внутренняя и внешняя циркуляция, мостовой, IC control |



Термостаты жидкостные до +200 °С, ванна из н/ж стали, серия IC pro

- Нагрев от комнатной температуры +10 °С до +200 °С
- Мощность нагрева – 2500 Вт
- Высокопроизводительный регулируемый насос – 31 л/мин
- Регулируемый мост для легкой установки на различные емкости ванн
- Переключение режима термостатирования с внутреннего на внешнее одним нажатием
- Охлаждающий змеевик

| | |
|---------|--|
| 8039900 | Термостат жидкостный, нагрев до +200 °С, 12 л, ванна из н/ж стали, IC basic pro 12 с |
| 8040000 | Термостат жидкостный, нагрев до +200 °С, 12 л, , ванна из н/ж стали, IC control pro 12 с |
| 8036800 | Термостат жидкостный, нагрев до +200 °С, 20 л, , ванна из н/ж стали, IC basic pro 20 с |
| 8037200 | Термостат жидкостный, нагрев до +200 °С, 20 л, , ванна из н/ж стали, IC control pro 20 с |



Термостаты циркуляционные до +250 °С, серия HBC

- Нагрев от комнатной температуры +10 °С до +250 °С
- Мощность нагрева – 2500 Вт
- Высокопроизводительный регулируемый насос – 31 л/мин
- Внешняя циркуляция
- Высокая термоизоляция бани
- Ускоренный нагрев, встроенный охлаждающий змеевик
- Возможность использования с горючими жидкостями

| | |
|---------|---|
| 4125000 | Термостат циркуляционный, нагрев до +250 °С, 7,5 л, HBC 5 basic |
| 4127000 | Термостат циркуляционный, нагрев до +250 °С, 7,5 л, HBC 5 control |
| 4135000 | Термостат циркуляционный, нагрев до +250 °С, 10,5 л, HBC 10 basic |
| 4137000 | Термостат циркуляционный, нагрев до +250 °С, 10,5 л, HBC 10 control |



Термостаты циркуляционные от –30 до +200 °С, серии HRC, CBC

- Нагрев до +100 и до +200 °С
- Охлаждение до –20, –25 и –30 °С
- Мощность нагрева – 1500 и 2500 Вт
- Мощность охлаждения – 400 и 350 Вт
- Регулируемый насос – 21 и 31 л/мин
- Внешняя циркуляция

| | |
|----------|---|
| 25003742 | Термостат циркуляционный, нагрев-охлаждение, –20...+100 °С, 4 л, внешняя циркуляция, 1500 Вт, HRC 2 basic |
| 25004524 | Термостат циркуляционный, нагрев-охлаждение, –30...+100 °С, 4 л, внешняя циркуляция, 1500 Вт, HRC 2 control |
| 4165000 | Термостат циркуляционный, нагрев-охлаждение, –25...+200 °С, 7 л, внешняя циркуляция, 2500 Вт, CBC 5 basic |
| 4167000 | Термостат циркуляционный, нагрев-охлаждение, –25...+200 °С, 7 л, внешняя циркуляция, 2500 Вт, CBC 5 control |



Термостаты циркуляционные до –30 °С, серия RC

- Охлаждение до –20 и –30 °С
- Мощность охлаждения – 400 и 1400 Вт
- Стабильность температуры ± 0,1 К
- Регулируемый насос – 18 и 31 л/мин
- Низкое водо- и энергопотребление
- Внешняя циркуляция; возможность подключения внешнего насоса
- Компактный дизайн; удобные ручки для переноса

| | |
|---------|---|
| 4171000 | Термостат циркуляционный (охладитель), –20 °С...КТ, 4 л, внешняя циркуляция, до 400 Вт, RC 2 basic |
| 4173000 | Термостат циркуляционный (охладитель), –30 °С...КТ, 4 л, внешняя циркуляция, до 400 Вт, RC 2 control |
| 4181000 | Термостат циркуляционный (охладитель), –30 °С...КТ, 7 л, внешняя циркуляция, до 1400 Вт, RC 5 basic |
| 4183000 | Термостат циркуляционный (охладитель), –30 °С...КТ, 7 л, внешняя циркуляция, до 1400 Вт, RC 5 control |



Другая продукция ИКА

Верхнеприводная мешалка StarVisc 200-2.5 определяет вязкость с высокой точностью во время перемешивания!

- Максимальный перемешиваемый объем – до 100 л
- Диапазон вращающего момента – до 2000 об/мин
- Определение вязкости до 100000 мПа×с
- Съёмный TFT-дисплей – возможность дистанционного управления



0025003604 Мешалка верхнеприводная до 100 л с измерением вязкости StarVisc 200-2.5 control 9405,=

Верхнеприводные мешалки Micro- и MiniStar digital для малых скоростей

- Скорость, макс. – до 2000 об/мин
- Вязкость, макс. – до 60 000 мПа×с
- Крутящий момент, макс. – до 80 Н×см
- ЖК-дисплей; USB



| | | |
|------------|---|--------|
| 0025004715 | Мешалка верхнеприводная, 5 л, 50–2000 об/мин, Microstar 7.5 digital | 982,= |
| 0025004883 | Мешалка верхнеприводная, 10 л, 50–1000 об/мин, Microstar 15 digital | 1056,= |
| 0025004884 | Мешалка верхнеприводная, 20 л, 50–500 об/мин, Microstar 30 digital | 1105,= |
| 0025004885 | Мешалка верхнеприводная, 15 л, 50–2000 об/мин, Ministar 20 digital | 1056,= |
| 0025004886 | Мешалка верхнеприводная, 25 л, 50–1000 об/мин, Ministar 40 digital | 1179,= |
| 0025004887 | Мешалка верхнеприводная, 50 л, 30–500 об/мин, Ministar 80 digital | 1302,= |

Штатив со встроенными весами Scale до 6 кг с разрешением 1 г

- Для прямого и контролируемого добавления материала образца при перемешивании.
- Удобный, четкий ЖК-дисплей
- Bluetooth – вес измеренного образца напрямую передается на нужное устройство и отображается на его дисплее

0025004318 Штатив со встроенными весами, 5–6000 г, Scale 985,=



Ротационные вискозиметры RotaVisc



- Диапазон вязкости – от 1 до 320 000 000 мПа×с
- Уровень точности измерения для жидкостей составляет ± 1% от диапазона измерения
- Большой TFT-дисплей; сенсорное управление
- Плавное регулирование скорости
- Возможность калибровки
- Режимы – по таймеру или непрерывная работа

| | | |
|------------|---|--------|
| 0025000310 | Вискозиметр ротационный, 1–6 000 000 мПа×с, RotaVisc lo-vi | 3898,= |
| 0025000311 | Вискозиметр ротационный, 100–40 000 000 мПа×с, RotaVisc me-vi | 3898,= |
| 0025000312 | Вискозиметр ротационный, 200–80 000 000 мПа×с, RotaVisc hi-vi I | 3898,= |
| 0025000313 | Вискозиметр ротационный, 800–320 000 000 мПа×с, RotaVisc hi-vi II | 3898,= |

000 «Диаэм»

Москва

ул. Магаданская, д. 7, к. 3 ■ тел./факс: (495) 745-0508 ■ sales@dia-m.ru

www.dia-m.ru

Новосибирск
пр. Академика
Лаврентьева, д. 6/1
тел.
(383) 328-0048
nsk@dia-m.ru

Казань
ул. Парижской
Коммуны, д. 6
тел.
(843) 210-2080
kazan@dia-m.ru

С.-Петербург
ул. Профессора
Попова, д. 23
тел.
(812) 372-6040
spb@dia-m.ru

Ростов-на-Дону
пер. Семашко, д. 114
тел.
(863) 303-5500
rnd@dia-m.ru

Пермь
Представитель
тел.
(342) 202-2239
perm@dia-m.ru

Воронеж
Представитель
тел.
(473) 232-4412
voronezh@dia-m.ru

Армения
Представитель
тел.
(094) 01-0173
armenia@dia-m.ru

Узбекистан
Представитель
тел.
(90) 354-8569
uz@dia-m.ru

Секция
«Высокомолекулярные соединения»

СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В МАССЕ

ВОРОЖЕЙКИНА *Алеся Витальевна*

аспирант 1-го года

лаборатория **Физической химии полимеров**

«Умные» амфифильные сополимеры способны изменять свойства в ответ на внешние воздействия (температура, качество растворителя, pH, ионная сила раствора и др.). Среди них термочувствительные сополимеры, которые при нагревании в водных средах расслаиваются и восстанавливают свою однородность после охлаждения, привлекают внимание в связи с потенциальным использованием в системах направленной доставки, в качестве эффективных катализаторов и наноконтейнеров для биохимических реакций.

Цель настоящей работы состояла в синтезе и исследовании термочувствительных амфифильных сополимеров *N*-винилкапролактама (ВКЛ) и *N*-винилимидазола (ВИ) (рис. 1) свободнорадикальной сополимеризацией в массе.

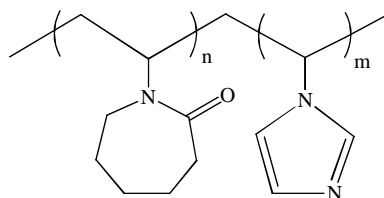


Рисунок 1. Структурная формула сополимера ВКЛ и ВИ

Состав сополимеров определяли с помощью спектроскопии ^1H ЯМР. Установлено, что сополимеры обогащены звеньями ВИ по сравнению с составом исходной мономерной смеси. На основании данных о составе сополимеров методами Майо-Льюиса и Файнмана-Росса рассчитаны константы сополимеризации $r_{\text{ВКЛ}}$ и $r_{\text{ВИ}}$, которые составили $r_{\text{ВКЛ}} = 0.18$, $r_{\text{ВИ}} = 4.90$ и $r_{\text{ВКЛ}} = 0.19 \pm 0.02$, $r_{\text{ВИ}} = 5.21 \pm 1.11$, соответственно. Полученные значения показывают, что ВИ является более активным мономером, чем ВКЛ.

Установлено, что состав образующихся сополимеров не изменяется с конверсией вплоть до ~50%, несмотря на то, что $r_{\text{ВКЛ}}r_{\text{ВИ}} \cong 1$, вероятно, вследствие ассоциативного поведения растущих полимерных радикалов, приводящего к тому, что состав мономерной смеси в активной зоне реакции, остается постоянным в течение процесса.

Теоретическая оценка внутримолекулярного распределения звеньев в сополимерах на основе кинетической модели Альфри-Мейо, показала, что при содержании ВИ в исходной мономерной смеси $[\text{ВИ}] = 5$ мол. %, доля гомо-триад ВКЛ-ВКЛ-ВКЛ существенно превышает долю остальных последовательностей сомономерных звеньев. При увеличении содержания ВИ до 15 мол. % с равной вероятностью образуются как гомо-триады звеньев ВКЛ и ВИ, так и смешанные триады ВКЛ и ВИ. При увеличении содержания ВИ до 75 мол. % образуются чередующиеся сополимеры.

Таким образом, установлено, что при радикальной сополимеризации в массе состав сополимера не зависит от конверсии; сополимеры, полученные из сомономерных смесей, содержащих менее 30 мол. % ВИ, характеризуются блочной структурой, что может быть обусловлено ассоциативным поведением образующихся сополимеров.

Автор:

Ворожейкина А.В.

Руководитель:

Барабанова А.И.

02 марта 2021 г

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

БЕЛОВА Анастасия Станиславовна

аспирантка 3-го года

02.00.03 «Органическая химия», 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Ворожейкиной Алеси Витальевны

С каждым годом в литературе растёт количество исследований, посвященных изучению амфифильных сополимеров. Под амфифильными понимают сополимеры, содержащие гидрофильные (полярные) и гидрофобные (неполярные) фрагменты в составе макромолекулы (рис.1). Амфифильные сополимеры представляют значительный научный интерес благодаря своей способности к самоорганизации в водных средах с образованием мицелл и наноструктур. Варьируя химическое строение, природу и распределение функциональных групп, становится возможным влиять на ассоциативное поведение таких сополимеров.

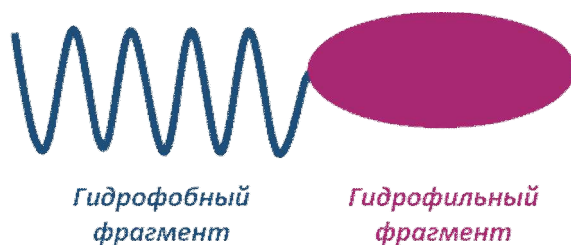


Рисунок 1. Схематическое строение амфифильной молекулы

Благодаря способности к самоассоциации при изменении внешних условий, амфифильные сополимеры находят широкое применение в медицине, в косметических, чистящих и моющих средствах, в пищевой, бумажной и лакокрасочной промышленности, а также могут быть использованы в качестве биосенсоров и «умных» систем доставки лекарств, белков и генов.^[1,2]

Были получены амфифильные сополимеры, способные реагировать на внешние стимулы (температура, pH, свет и изменение окислительно-восстановительного потенциала), что является перспективным свойством для биомедицины при осуществлении адресной доставки лекарств.^[3-5] Также было установлено, что сополимеры, содержащие в своей структуре ципрофлоксацин и аминные функциональные группы, проявляют антимикробную активность.^[6]

Таким образом, в настоящее время актуальной задачей является оптимизация методик получения сложных наноструктур с уникальными свойствами на основе амфифильных сополимеров различной архитектуры и химического состава, обеспечивающих возможность широкого применения в различных областях науки и промышленности.

Список литературы:

- [1] P. Alexandridis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 490–501.
- [2] M. Hosseini, A. S. Hamdy Makhoulouf, *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*, Springer International Publishing, Cham, **2016**.
- [3] M. Jiang, X. Gao, N. Zhao, X. Cheng, W. Yuan, *Mater. Lett.* **2021**, 284, 129008.
- [4] X. Shen, S. Cao, Q. Zhang, J. Zhang, J. Wang, Z. Ye, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, 1, 2282–2290.
- [5] K. Feng, N. Xie, B. Chen, L. P. Zhang, C. H. Tung, L. Z. Wu, *Macromolecules* **2012**, 45, 5596–5603.
- [6] M. He, Y. Zhou, S. Nie, P. Lu, H. Xiao, Y. Tong, Q. Liao, R. Wang, *J. Agric. Food Chem.* **2018**, 66, 8406–8414.

Автор:
Основной докладчик:

Белова А.С., 16.03.2021
Ворожейкина А.В., 16.03.2021

СИНТЕЗ СИЛОКСАНОЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ ГАНТЕЛЕОБРАЗНЫХ И ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна

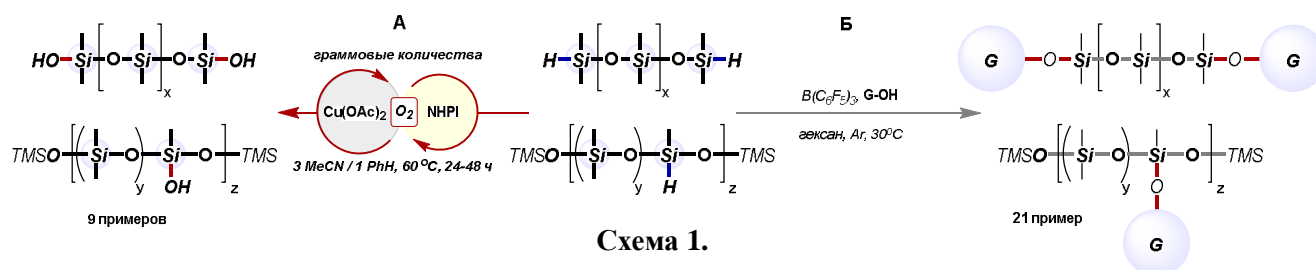
Аспирантка 3^{го} года

лаборатория Функциональных элементоорганических соединений

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

Для решения этой проблемы ранее нами были предложены методы анаэробного [1,2] и аэробного окисления [3,4] гидридсилоксанов и *para*-толилсилоксанов различного строения с целью получения соответствующих силикоанолов и *para*-карбокисфенилсилоксанов. Полученные функционализированные силиканы являются перспективными строительными блоками для получения новых гибридных силиконовых архитектур заданного строения.

Основываясь на ранее полученных результатах в аэробном металл-/органокатализируемом окислении низкомолекулярных гидридсилоксанов, мы далее подобрали необходимые условия для окисления олиго- и полимерных гидридсилоксанов до соответствующих олигомерных и полимерных силикоанолов с терминальной и интернальной Si–OH-группой [5]. Разработанный зеленый подход основан на использовании мягких, простых и безопасных реакционных условий: атмосферное давление O_2 или воздуха, 60°C , без необходимости использовать специализированное оборудование (реактора, система подачи газов и др.); а также дешевых и коммерчески доступных реагентов: $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ – металлокатализатор, NHPI – органокатализатор, MeCN и PhH –растворители (схема 1, А).



Далее нами была предложена методика синтеза ряда гантелеобразных, привитых полимеров и полимерных щеток полностью силиконовой природы (без карбосилановых линкеров; схема 1, Б) [6]. Эти макроархитектуры были синтезированы из полученных Si–OH-содержащих соединений (силанолов ($\text{G}-\text{OH}$): Et_3SiOH , алкоксисиланолов и силикоанольных дендронов первого и второго поколений с различными периферийными заместителями (Me или Et)) и из линейных силикоанолов, содержащих концевые ($x = 4-25$) и интернальные ($y = 1-18$, $z = 6-43$) Si–H-группы, по реакции Пирса–Рубинштайна. Было показано, что физические свойства продуктов определяются не только макромолекулярной структурой, длиной линейной цепи, размером и частотой разветвленной привески, но и типом периферийных заместителей (Me или Et) в привеске. Таким образом, вязкость привитых полимеров с разветвленными боковыми группами, содержащими периферийные Me-группы, более чем в $\approx 3-5$ раз ниже, чем вязкость аналогичных полимеров с периферийными Et-группами.

Список публикаций

1. A. V. Arzumanyan, I. K. Goncharova, R.A. Novikov et.al. *Synlett*, **2018**, 29 (04), 489
2. I. K. Goncharova, A. V. Arzumanyan, S. A. Milenin, A. M. Muzafarov, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 862, 28.
3. A. V. Arzumanyan, I. K. Goncharova, R. A. Novikov et.al. *Green Chem.*, **2018**, 20, 1467.
4. I. K. Goncharova, K. P. Silaeva, A. V. Arzumanyan et.al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141 (5), 2143-2151.
5. R.S. Tukhvatshin, I.K. Goncharova, R.A. Novikov, A.D. Volodin, A.A. Korlyukov, V.G. Lakhtin, A.V. Arzumanyan – *готовится к публикации*
6. I.K. Goncharova, R.S. Tukhvatshin, D.N. Kholodkov, R.A. Novikov, V.I. Solodilov, A.V. Arzumanyan, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, DOI: 10.1002/marc.202000645

Автор:

Руководитель:

Гончарова И.К.

с.н.с., к.х.н. Арзуманян А.В.

МЕТОДИКИ СИНТЕЗА СИЛОКСАНОВ ЗАДАННОЙ АРХИТЕКТУРЫ

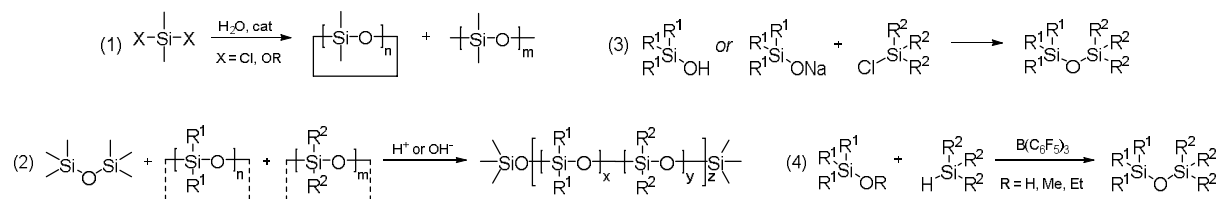
Анисимов Алексей Альбертович

студент 5-го курса РХТУ им. Менделеева

02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Гончаровой Ирины Константиновны

Повышенный интерес к органосилоксановым макроархитектурам связан с уникальным комплексом их физико-химических свойств: высокая термостойкость, низкая температура стеклования, радиационная устойчивость, газопроницаемость, биосовместимость и т.д. – которые определяются, главным образом, их силоксановым остовом, состоящим из Si–O–Si-группировки. Однако, получение макромолекул с полностью силоксановым остовом (т.е. с Si–O–Si-группировками как в основной цепи (ядре), так и в боковой цепи (привеске)), в частности, имеющих привитую, гантелеобразную и звездообразную структуру по сей день является нетривиальной задачей. Как правило, получают комбинированные (смешанные), т.е. состоящие из силоксановой основной цепи и карбосилоановой (Si–(C)_n–Si-группировки, n = 2–4) боковой цепи, и наоборот; либо с силоксановой основной и боковой цепью, однако связанных между собой через карбосилоановую группировку и т.д. Это объясняется низкой гидролитической стабильностью как Si–O–Si-группировки в составе силоксановых строительных блоков и конечных макромолекул, так и основных прекурсоров для их получения – хлор-, алкокси-, гидридсиланов, силанолов и др. – в присутствии кислот/оснований и, как следствие, ограниченностью и несовершенством синтетических методик.



Так, можно выделить несколько основных типов процессов для получения (макро)структур с Si–O–Si-группой: (1) поликонденсация хлор- и алкоксисиланов; (2) метатезис (перераспределение) (цикло)силоксанов; (3) конденсация силанолов или силанолятов с хлорсиланами; (4) процессы, основанные на реакции Пирса–Рубинштейна: взаимодействие гидридсиланов с алкоксисиланами и силанолами. (1) и (2) группа процессов, как правило, не применима для получения индивидуальных силоксанов или полисилоксанов заданного строения – приводит к образованию равновесной смеси циклических, линейных и разветвленных продуктов разной молекулярной массы, в зависимости от строения исходных соединений и условий реакции. (3) и (4) группы процессов уже более применимы для контролируемого синтеза силоксановых структур заданного строения.

Список литературы:

1. Abakumov G.A. et al. Organoelement chemistry: promising growth areas and challenges // Russian Chemical Reviews.- 2018. - Vol. 87, No 5. - P. 393–507.
2. M. A. Brook. New Control Over Silicone Synthesis using SiH Chemistry: The Piers–Rubinsztajn Reaction // Chem. Eur. J. - 2018. - Vol. 24, P. 8458 – 8469.
3. Morgan J. et al. Facile synthesis of dendron-branched silicone polymers. // Polym. Chem. – 2017. – Vol.8, P.2743-2746

Автор:

Основной докладчик:

А. А. Анисимов

И. К. Гончарова

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИИ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ СИЛАНОВ И СИЛОКСАНОЛОВ В СРЕДЕ АММИАКА

ЕРШОВА Татьяна Олеговна

аспирант 2-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Фенилсодержащие силоксаны – важный класс кремнийорганических соединений, обладающий рядом ценных физико-химических свойств, которые позволяют использовать их в качестве жаростойких и защитных покрытий, материалов с высоким показателем преломления и радиационной стойкостью. Однако синтез данных соединений требует проведения реакции в жестких условиях с использованием различных органических растворителей и катализаторов, поэтому поиск новых методов получения фенилсодержащих кремнийорганических соединений является актуальным направлением исследований в данной области.

В последнее время большое внимание уделяют средам со сжатым газом, как новому типу растворителей для химических реакций. Основными достоинствами таких сред являются возможность варьирования их свойств путем изменения температуры и давления, а также мгновенное удаление активной среды из зоны реакции при декомпрессии. Газ, используемый в синтезе, не требует очистки после реакции и может быть повторно использован.

Аммиак - одно из основных соединений современной химической промышленности. С XIX века он активно используется в качестве растворителя в органическом синтезе. Также аммиак широко используется в кремнийорганической химии для синтеза силанов.

На первом этапе исследования мы проводили изучение процессов конденсации фенилсодержащих силанов в среде аммиака на модельных соединениях, содержащих 1, 2 и 3 силанольные группы (см. Рисунок 1). Далее мы перешли к конденсации более сложных систем, и в качестве исходного мономера нами был выбран *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол.

В данной работе было изучено влияние концентрации мономера, продолжительности синтеза, температуры, остаточных силанольных групп, а также наличия воды в системе на структуру образующихся соединений. Также были определены оптимальные условия проведения реакции конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола с образованием растворимых высокомолекулярных лестничных полифенилсилсесквиоксанов.

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

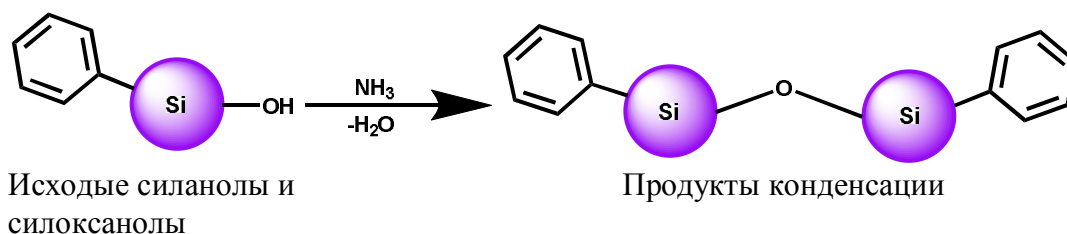


Рисунок 1. Общая схема конденсации фенилсодержащих силанов и силоксанов в среде аммиака

Автор:

Ершова Т.О.

Руководитель:

к.х.н., с.н.с. Анисимов А.А.
02.03.2021г.

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

КОМАРОВА Алина Алексеевна

аспирант 2-го года

02.00.08 «Элементоорганическая химия»

Содоклад к работе Ершовой Татьяны Олеговны

Кремнийорганические соединения играют значительную роль в различных сферах человеческой деятельности: от косметических средств до материалов для самолетостроения. Производство большинства этих веществ не отвечает требованиям «зеленой химии», поскольку требует хлорсодержащих реагентов и органических растворителей. И если первое можно убрать, заменяя хлорсиланы на орстаноалкоксисиланы, то технология производства без использования значительного количества органических растворителей только начинает разрабатываться. [1]

Одним из возможных подходов является замена органических растворителей на неорганические среды, такие как вода и её смесь с CO_2 , сверхкритический CO_2 , аммиак. Реакции в таких средах обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными растворителями. Они проходят при строго контролируемых температуре и давлении, за счет чего можно влиять на различные свойства объемной фазы, такие как растворимость реагентов или кислотность, в случае смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. [1] Активные среды могут служить как растворителем, так и катализатором или реагентом. Их можно полностью удалить из реакционной зоны за счет резкого снижения давления. Совокупность этих факторов способствует активному исследованию различных реакций кремнийорганических соединений в неорганических средах.

Наиболее частое применение активные среды находят в синтезе аэрогелей (CO_2), в реакциях внедрения в связи Si-X , где $\text{X} = \text{H}, \text{N} (\text{CO}_2)$ [2], в поликонденсации с образованием различных кремнийорганических олигомеров ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, CO_2 , NH_3). Например, синтез лестничных полифенилсилсесквиоксанов, обладающих хорошими механическими характеристиками, происходит в жидком аммиаке, который в данном случае выступает как растворитель и катализатор (схема 1). [3]

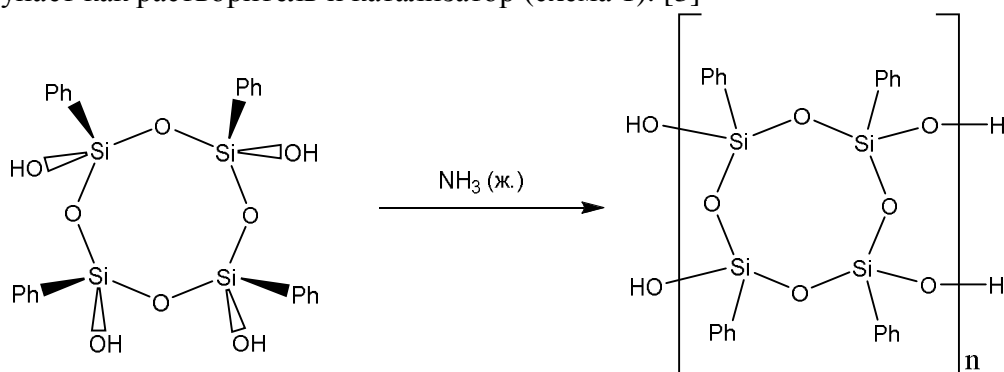


Схема 1.

Список литературы:

1. A.A. Kalinina. Hydrolytic polycondensation of diethoxydimethylsilane in carbonic acid/ A.A. Kalinina [et al] // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – P. 5664 - 5666
2. M.A. Pigaleva. Organosilicon Compounds in Supercritical Carbon Dioxide: Synthesis, Polymerization, Modification, and Production of New Materials/ M.A. Pigaleva [et al] // Polymer Science Series B. – 2016. – Vol. 58. – № 3. – P.235 - 270
3. A.A. Anisimov. Condensation of all-cis-tetraphenylcyclotetrasiloxanetetraol in ammonia: new method for preparation of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes/ A.A. Anisimov [et al] // Mendeleev Communications. – 2019. – Vol. 29. – № 4. – P. 421 - 423

Автор

Основной докладчик

А.А. Комарова

Т.О.Ершова

17.03.2021

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ГИДРОТИОЛИРОВАНИЕ И ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ – НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ АМФИФИЛЬНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич

Аспирант 1-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Поверхностно-активные вещества на основе силоксанов по некоторым свойствам превосходят органические ПАВ, например, лучше понижают поверхностное натяжение воды, способны стабилизировать эмульсии как в водных, так и в неводных средах.

Основные разновидности структур силоксановых амфифилов, существующие на данный момент, можно разделить на две группы: линейные и разветвлённые. Линейные – структуры типа А—В, А—В—А или В—А—В, в которых А – это полярные группы (например полиэфиры), а В – это силоксановые звенья. Разветвлённые представляют собой линейную или циклическую силоксановую цепь, функционализированную гидрофильными или гидрофобными фрагментами. [1]

В настоящее время активно исследуется влияние пространственной структуры амфифилов на их коллоидно-химические свойства. Например, Гемини-ПАВы, парасульфonatoкаликсарены и т.д. [2]

Нами разработана оригинальная методика гидротииолирования соединений с сохранением Si-H связи [3]. Также был отработан подход к их дальнейшему гидросилилированию. Последовательное проведение процессов гидротииолирования и гидросилилирования позволяет создавать полифункциональные материалы и амфифилы с настраиваемыми свойствами (Схема 1).

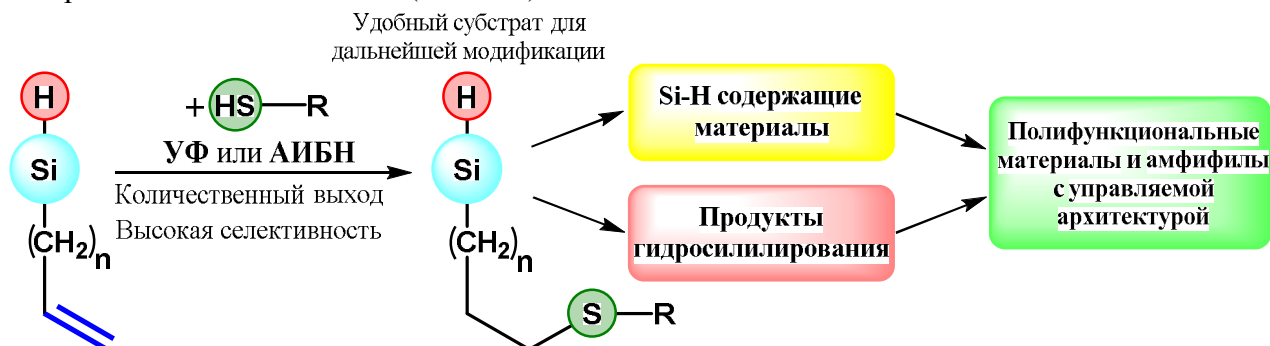


Схема 1. Общая схема получения полифункциональных систем.

Ранее в нашей лаборатории был разработан способ получения стереорегулярных силоксановых макроциклов с функциональными группами [4]. Сочетание этих методик позволяет синтезировать широкий ряд амфифилов с янус-структурой, в которой с разных сторон цикла будут заместители с различной природой.

Главной целью отчётного года была отработка синтеза стереорегулярных амфифилов с различными заместителями.

Список литературы

- [1] Ahn D., Dhinojwala A. *Silicone Surface Science* / под ред. M.J. Owen, P.R. Dvornic. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. 23–58 с.
- [2] Basilio N., Francisco V., Garcia-Rio L. Aggregation of p-sulfonato-calixarene-based amphiphiles and supra-amphiphiles // *Int. J. Mol. Sci.* 2013. Т. 14. № 2. С. 3140–3157.
- [3] A. Anisimov, M. Temnikov, I. Krizhanovskiy и др. Thiol-ene click reaction with preservation of the Si-H bond: a new approach for the synthesis of functional organosilicon compounds // *New Journal of Chemistry*. 2021. В печати.
- [4] Anisimov A.A. и др. Convenient synthesis of new Si-H and Si-vinyl functionalized stereospecific 8-, 12- and 24-membered cyclosiloxanes // *Macroheterocycles*. 2016. Т. 9. № 4. С. 442–452.

Автор

Руководитель

И.Н. Крижановский
к.х.н., с.н.с. М.Н. Темников

01.03.2021

ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна

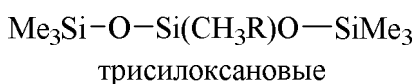
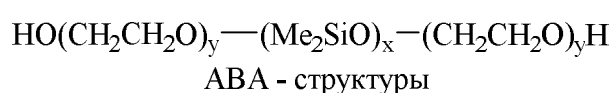
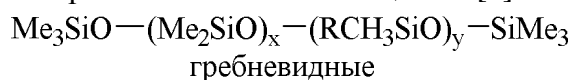
аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Крижановского Ильи Николаевича

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это вещества, добавление которых в гетерогенную систему уменьшает поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Характерной особенностью строения ПАВ является их *дифильность* – наличие у молекул полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) частей. В качестве последней обычно выступает углеводородный радикал [1].

В кремнийорганических ПАВ гидрофобная часть представлена метилированной силоксановой группой, связанной с одной или несколькими полярными (гидрофильными) группами. Существует три основных типа кремниевых ПАВ: гребневидные сополимеры, сополимеры АВА (в которых буква «В» обозначает силоксановую часть) и трисилоксановые поверхностно-активные вещества [2].



Гидрофильные фрагменты могут быть как неионогенными, так и ионогенными. Типичными представителями неионогенных групп являются полиэтиленоксидная и полипропиленоксидная группы. В качестве ионных групп обычно выступают аммониевая, сульфатная, сульфонатная, фосфонатная, бетаинная и сульфобетаинная группы [3].

Основными свойствами кремнийорганических ПАВ являются снижение поверхностного натяжения, адсорбция на границе раздела фаз, наличие низкой межфазной вязкости и сверхсмачивание. Они могут выступать в качестве стабилизаторов дисперсных систем, обладают смазывающей способностью и оказывают влияние на динамическое межфазное натяжение [3]. Главное отличие кремнийорганических ПАВ от традиционных углеводородных ПАВ – растворимость в *органических* средах.

В водных растворах кремнийорганические ПАВ подвержены гидролизу и агрегации. При низких концентрациях они ассоциируются с образованием везикул и мицелл, а при более высоких с образованием жидкокристаллических фаз [2].

Кремнийорганические ПАВ находят применение в различных областях, таких как производство средств личной гигиены и косметических составов, обработка текстиля, нефтегазовая промышленность, сельское хозяйство. Они используются в качестве пенообразователей и пеногасителей, смачивающих агентов, эмульгаторов, смазок, антистатических агентов, а также в качестве добавок к краскам [2,3].

Список литературы

1. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. 5-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2010. – 336 с.
2. Hill R.M. Siloxane surfactants // Specialist Surfactants. – Springer, Dordrecht, 1997. – P. 143-168.
3. Petroff L.J., Snow S.A. Silicone surfactants. In: Silicone Surface Science. Advances in Silicon Science, vol. 4. – Springer, Dordrecht, 2012. – P. 243-280.

Автор:

Основной докладчик:

Зеленцова М.В.

Крижановский И.Н.

17.03.2021

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ В СРЕДЕ АММИАКА

КРЫЛОВ Федор Дмитриевич

аспирант 2-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Полисилоксаны являются основными компонентами кремнийорганических материалов, которые имеют широкий спектр применения, включая смазочные и изоляционные материалы, различные покрытия, герметики, клеи в виде масла, резины, геля и смолы благодаря своим превосходным химическим и физическим свойствам. Синтез полисилоксанов с точно заданной структурой и молекулярно-массовыми характеристиками сложная задача, но она будет иметь важное значение для получения кремнийорганических материалов следующего поколения. Линейные полисилоксаны синтезируются в промышленности путем гидролиза и одновременной поликонденсации дихлорсиланов или диалкоксиланов или полимеризации с раскрытием цикла (ROP) циклоолигосилоксанов. Молекулярно-массовое распределение полисилоксанов становится широким, а образование циклических олигомеров в качестве побочных продуктов неизбежно. Анионная полимеризация циклотрисилоксанов, инициированная соединениями лития, была единственным методом синтеза полисилоксанов и их сополимеров, которая позволяет получать узкое молекулярно-массовое распределение в купе с точно заданной структурой. Однако, самый большой недостаток этого метода состоит в том, что необходимо использовать высокоочищенные и высушенные исходные материалы, чтобы избежать нежелательных побочных реакций, таких как обрыв, обратная связь и реакции передачи цепи.

В данной работе нами представлены результаты второго года диссертационного исследования - синтез геми- и гетеротелехелиевых полидиметилсилоксанов в среде жидкого аммиака. Реакции инициируются водой и спиртами (ROH, где R=Me, Et, Bu) при температуре 30 градусов. (см. Рисунок 1).

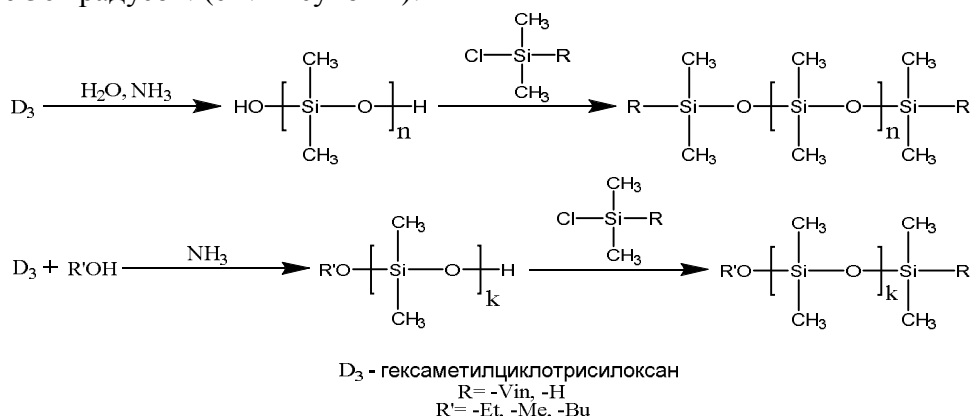


Рисунок 1. синтез геми- и гетеротелехелиевых полидиметилсилоксанов в среде жидкого аммиака.

Структура и чистота полученных соединений были определены комплексом методов физико-химического анализа ^1H , ^{29}Si ЯМР, ИК-спектроскопии, ГПХ.

Автор:

Крылов Ф.Д.

Руководитель:

д.х.н., академик РАН Музафаров А.М.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УЗКОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

УШАКОВ Иван Евгеньевич

Аспирант 2-го года

02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Крылова Федора Дмитриевича

Полисилоксаны являются основными компонентами кремнийорганических материалов, они широко применяются в смазочных и изоляционных материалах, резинах, гелях и смолах благодаря уникальным физико-химическим свойствам [1]. Наибольшие перспективы применения связаны с использованием полимеров на основе полидиметилсилоксанов. Одним из способов их получения является реакция полимеризации с раскрытием цикла трисилоксанов. При этом актуальной задачей является получение полидиметилсилоксанов с заданной структурой, которая будет определять их дальнейшие уникальные свойства.

Линейные полисилоксаны промышленно получают путем гидролитической поликонденсации дихлорсиланов или диалкоксисиланов, а также при полимеризации циклоолигосилоксанов, в частности циклотетрасилоксанов, с использованием кислот в качестве катализаторов и гидроксид-анионов в качестве инициаторов. Недостатком таких реакций является широкое молекулярно-массовое распределение конечных продуктов, а также образование циклических олигомеров в качестве побочных продуктов [2]. Одним из методов получения полисилоксанов и их сополимеров с узким молекулярно-массовым распределением является анионная полимеризация с раскрытием цикла циклотрисилоксанов, иницируемая соединениями лития [3]. Однако недостатком этого метода является то, что для предотвращения побочных реакций, таких как обрыв цепи, деполимеризация и передача цепи, необходимо использовать высокоочищенные и высушенные исходные материалы [4].

Современными тенденциями для получения узкодисперсных полисилоксанов является анионная полимеризация с использованием органокатализаторов, таких как гуанидины и органохлорсиланов в качестве агентов для обрыва роста цепи [5,6]. При этом получают полимеры с контролируемой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением по механизму активации инициатор/обрыв цепи. Также преимуществом данного метода является то, что реакция может проводиться в неабсолютированных растворителях.

В целом, развитие экологичных и экономически выгодных методов синтеза, а также поиск универсальных подходов является важной задачей для получения силиконов, как новейших прогрессивных материалов.

Список литературы:

- [1] Owen J. M. // *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 42, 2000360.
- [2] Brook M. A. // *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, New York, Wiley Interscience, **1999**.
- [3] Pawluc P., Marciniec B., Kownacki I., Maciejewski H. // *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, 19, 49–54.
- [4] Fei H. F., Han X., Liu B., Gao X., Wang Q., Zhang Z., Xie Z. // *Polym J. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2016**, 54, 835–843.
- [5] Fuchise K., Igarashi M., Sato K., Shimada S. // *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 2879.
- [6] Fuchise K., Kobayashi T., Sato K., Igarashi M. // *Polym. Chem.*, **2020**, 11, 7625-7636.

Автор:

аспирант 2-го года Ушаков И. Е., 16.03.2021

Основной докладчик:

аспирант 2-го года Крылов Ф. Д., 16.03.2021

ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

КУТУМОВ Сергей Петрович

Аспирант 2-го года

лаборатория Функциональных элементоорганических соединений

В последние годы объектом интенсивных исследований в области пористых материалов стали органические и гибридные (органо-неорганические) аналоги (неорганических) цеолитов – водородно-связанные каркасные полимеры (НОФ-ы – Hydrogen-bonded Organic Framework), ковалентно-связанные органические каркасные полимеры (СОФ-ы – Covalent Organic Framework) и координационные металл-органические каркасные полимеры (МОФ-ы – Metal Organic Framework). Ключевыми особенностями данных материалов являются высокая удельная поверхность и возможность настройки их свойств. Среди них МОФ-ы являются наиболее перспективными с фундаментальной и практической точек зрения, однако из-за их основных недостатков – низкой термической и химической (как правило, гидролитической) стабильности – область их потенциальной применимости сильно ограничена.

Физико-химические свойства МОФ-ов, как и НОФ-ов и СОФ-ов, во многом определяются природой органического и/или металл-содержащего строительного блока. В связи с этим, с помощью выбора соответствующих строительных блоков можно настраивать и совершенствовать свойства данных материалов. Одним из возможных путей является применение термически стабильных и гидрофобных функциональных кремнийорганических строительных блоков как для получения МОФ-ов, так и НОФ-ов.

В связи с этим целью настоящего исследования является разработка общих подходов к получению ряда термостойких амфифильных силоксан-содержащих строительных блоков для МОФ-ов и НОФ-ов. Так, предложен метод получения *n*-толил-содержащих циклических силоксанов **2** гидролитической конденсацией соответствующих диалкоксисиланов **1**, последующее аэробное окисление которых позволяет получать *n*-карбоксифенил-содержащие функциональные производные **3**. Далее, на базе полученных *n*-карбоксифенилсилоксанов в относительно мягких реакционных условиях (25 °С, 1 атм.) были получены НОФ-ы, а также медь- и кадмий-содержащие МОФ-ы **4** (Схема 1). Их строение было доказано методом монокристаллической рентгеновской дифракции.

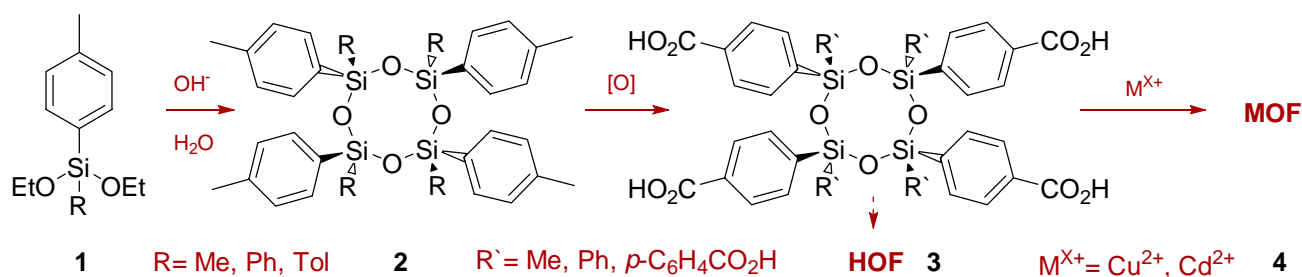


Схема 1.

Автор:
Руководитель:
А.В.

Кутумов С.П.
с.н.с., к.х.н. Арзуманян

02.03.21

ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ КАРКАСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ЮФРЯКОВ Вячеслав Сергеевич

аспирант 3-го года обучения

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Кутумова Сергея Петровича

Металл-органические координационные каркасные полимеры (Metal-organic framework, далее - MOF) представляют собой, как правило, пористые кристаллические соединения, состоящие из ионов или кластеров металлов и органических лигандов, связанных между собой посредством координационных связей в непрерывные структуры [1]. Наибольший интерес с точки зрения применимости представляют трёхмерные MOF-структуры, что обусловлено их высокими значениями удельной поверхности.

Благодаря этому свойству MOF имеют большой потенциал в различных областях применения: адсорбция и хранение газов, очистка и разделение газов, катализ, применение в качестве проводящих материалов, химических сенсоров, для доставки лекарств и др. [3]. Во многом это обусловлено возможностью тонкой настройки свойств этих координационных соединений за счёт широкого разнообразия методов синтеза и правильного подбора комбинации металл-лиганд [4], позволяющей регулировать такие параметры, как силу координационного связывания, гидрофобность, размер пор и т.д.

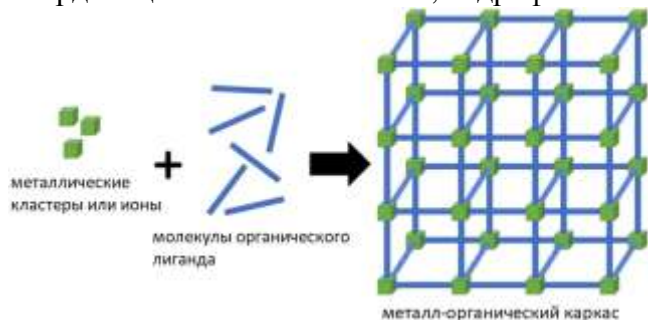


Рис.1 –схематическое изображение трехмерной структуры MOF

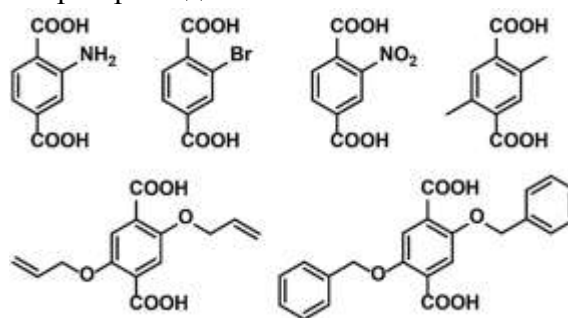


Рис.2 – примеры различных органических лигандов разной структуры

С другой стороны, получение функционализированных лигандов уже само по себе является трудной задачей. При этом сами MOF-ы часто обладают низкой химической (в первую очередь, гидролитической) и термической стабильностью, что сужает границы применимости каждого конкретного материала, которое также может осложняться риском коллапса трехмерной структуры при удалении растворителя с увеличением удельной поверхности MOF-а. Это представляет собой своеобразный вызов к разработке новых материалов на основе металл-органических каркасных полимеров, обладающих большей устойчивостью и универсальностью в применении, который и пытается разрешить химия MOF-ов.

Список литературы:

1. Metal-Organic Frameworks. Garcia H., Navalon S. – Wiley, 2018 – 514 P.
2. Furukawa H. et al., The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, 2013. – 341. P. – 974–986.
3. Cejka J, ed. Metal-Organic Frameworks Applications from Catalysis to Gas Storage. Wiley-VCH, 2011, 414 P.
4. Rubio-Martinez M. et al., New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chem. Soc. Rev.* 2017, – 46. P. - 3453–3480.

Автор:

Основной докладчик:

Юфряков В.С. 17.03.2021

Кутумов С.П. 17.03.2021

ВВЕДЕНИЕ ФЕНИЛБОРНЫХ КИСЛОТ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

МАНОХИНА *Елизавета Андреевна*

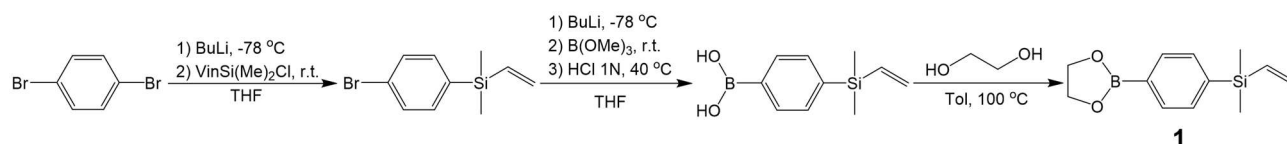
аспирантка 1-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

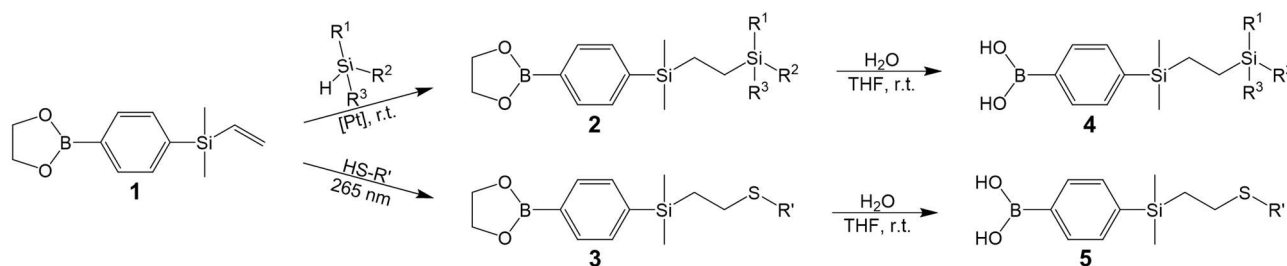
Органические производные борных кислот широко используются в качестве реагентов для таких реакций, как Сузуки-Мияуры, Петасиса, Чана-Лама. Они чувствительны к изменению pH и могут образовывать динамические ковалентные связи при реакциях с диолами и сахарами, дативные связи с основаниями Льюиса, а также способны самоконденсироваться с образованием бороксинов. Использование бороновых кислот в качестве строительных блоков позволяет конструировать самоорганизующиеся функциональные материалы и могут применяться в молекулярной электронике, гетерогенном катализе, твердотельных хемосенсорах. Биосовместимость позволяет применять их в качестве терапевтических агентов, в системах контролируемого высвобождения и доставки лекарств.

В то же время для полиорганосилоксанов характерны высокая гибкость макромолекул и слабое межмолекулярное взаимодействие. Поэтому введение различных борных кислот в силоксановые матрицы может привести к увеличению прочностных свойств материалов на их основе за счет образования водородных и донорно-акцепторных связей.

На данном этапе работы перед нами стояла задача поиска функциональных групп, удобных для введения в кремнийорганические субстраты. Таким образом был получен модификатор **1**:



На его основе за отчетный период были проведены реакции гидросилилирования **2** и гидротииолирования **3** с различными соединениями. При этом, как показали результаты исследований методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, защитная группа легко снимается водой с образованием производных фенолборной кислоты **4** и **5**:



R = -CH₃; -Ph; -OSi(CH₃)₂H; -[OSi(CH₃)₂]₂H; -[OSi(CH₃)₂]₄H; -(OSiPh₂)₂OSi(CH₃)₂H и др.
R' = -Ph; -(CH₂)₉CH₃; -CH₂COOH; -C(O)CH₃; -(CH₂)₃Si(OCH₃)₃; -(CH₂)₃OCH₂(CF₂)₇CF₃ и др.

Результаты проделанной работы служат основанием для дальнейшего использования соединения **1** для модификации полиорганосилоксанов. Предполагается, что данный подход позволит разработать новые функциональные материалы с уникальными реологическими и самозалечивающими свойствами.

Автор:

Манохина Е.А.

Руководитель:

Анисимов А.А., 02.03.2021

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич

Аспирант 2-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Манохиной Елизаветы Андреевны

Борные кислоты представляют собой трехвалентные борсодержащие органические соединения, которые имеют один алкильный заместитель (то есть связь С – В) и две гидроксильные группы для заполнения оставшихся валентностей на атоме бора (схема 1). В отличие от карбоновых кислот, их углеродных аналогов, бороновые кислоты не встречаются в природе. Эти соединения получают синтетическим путем из первичных источников бора, таких как борная кислота, которую получают путем подкисления буры диоксидом углерода [1].

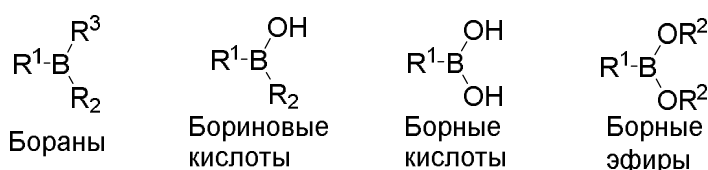


Схема 1

Борные кислоты проявляют свойства мягких кислот Льюиса, а также являются стабильными и удобными в работе веществами, поэтому они являются классом соединений, который широко применяют в органическом синтезе [1]. Так, арилборные кислоты интенсивно используются во многих промышленных процессах, основанных на реакциях Сузуки, Петасиса и Чана-Лама. Также арилборные кислоты используют в качестве исходных соединений в синтезе полимерных [2] и супромолекулярных [3] структур.

Макромолекулярные соединения, содержащие группы бороновой кислоты, помимо активного использования в качестве исходных соединений, были признаны перспективными исходными материалами для различных приложений, в частности, связанных с молекулярным распознаванием и супрамолекулярной химией [4]. В последнее время макромолекулы, содержащие арилборные кислоты, были использованы в ряде биомедицинских приложений, в частности в термочувствительных гидрогелях, сенсорах и наноматериалах [5].

Возможности применения полимерных материалов, содержащих группу борной кислоты, постоянно расширяются. Это определяет введение бороновой группы в молекулы полимеров как важную задачу на сегодняшний день.

Список литературы:

- [1]: D. G. Hall, *Boronic Acids*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2005**.
 [2]: M. Rose, N. Klein, W. Bohlmann, B. Bohringer, S. Fichtner, S. Kaskel. New element organic frameworks via Suzuki coupling with high adsorption capacity for hydrophobic molecules // *Soft Matter*, 2010, 6, 3918–3923
 [3]: J.-H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, W. Guo, E. Galoppini. Molecular Tectonics. Use of the Hydrogen Bonding of Boronic Acids To Direct Supramolecular Construction // *J. AM. CHEM. SOC.* 2003, 125, 1002-1006
 [4]: K. Gontarczyk, K. Durka, P. K. S. Lulinski, J. Serwatowski, K. Wozniak. Synthesis and characterization of di-, tri- and tetraboronic acids based on phenyl- and thienylsilane cores // *Journal of Organometallic Chemistry*, 783 (2015) 1-9
 [5]: W. L. A. Brooks, B. S. Sumerlin. Synthesis and Applications of Boronic Acid-Containing Polymers: From Materials to Medicine // *Chem. Rev.* 2016, 116, 1375–1397

Автор:

Основной докладчик:

В.С. Островский

Е.А. Манохина

СИНТЕЗ КАРБОСИЛАНОВЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ЯНУС-ДЕНДРИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЛИМОНЕНА

РЫЖКОВ Алексей Игоревич

аспирант 2-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Дендримеросомы - наноструктурные самоорганизующиеся объекты, построенные из молекул дендронов или дендримеров, стали предметом широкого внимания многих научных групп из-за своих уникальных свойств: самопроизвольной организации, стабильности во времени, однородности по размерам частиц.

Целью работы является получение библиотеки амфифильных карбосилановых дендримеров и изучение процесса их самоорганизации.

В качестве базового вещества для получения Янус-дендримеров был выбран природный терпеноид, лимонен, который представляет собой уникальную платформу, позволяющую формировать как гидрофобные, так и гидрофильные ветви дендронов и затем, впоследствии, соединять их. В работе [1] была показана возможность селективного проведения реакции гидросилилирования лимонена. Доказано, что при проведении гидросилилирования затрагивается только изопренильная двойная связь, в то время как циклогексеновая в реакцию гидросилилирования не вступает. Данный факт позволяет использовать циклогексеновую двойную связь в качестве скрытой функции для дальнейших химических превращений.

В данной работе представлен метод синтеза аллил-функционализированных дендронов различных генераций и их дальнейшая модификация гептаметилтрисилоксаном для формирования гидрофобных дендронов и диметилдифенилдиэтиленгликолем для формирования гидрофильных дендронов. Показаны синтетические приемы для соединения частей Янус-дендримера (Рис.1).

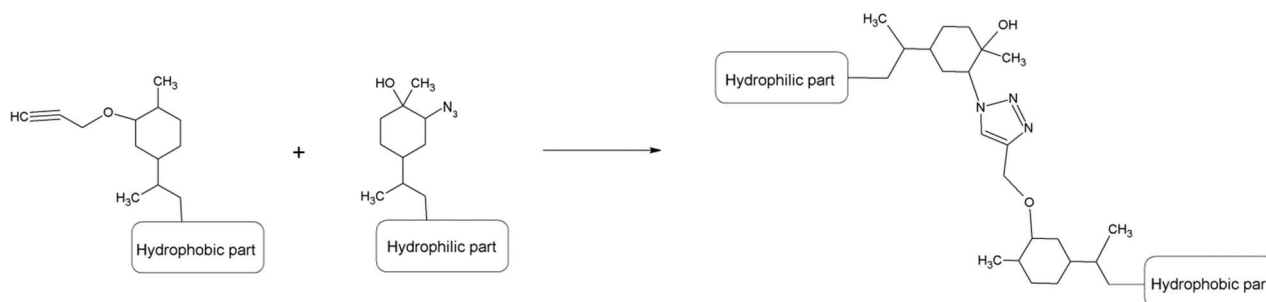


Рис. 1. Общая схема получения карбосилановых Янус-дендримеров на основе лимонена.

Список литературы:

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

Автор: _____

Рыжков А.И.

Руководитель: _____

Музафаров А.М.

02.03.21

Самоорганизация различных дендримерных структур

КАВЕРИН Михаил Владимирович

аспирант 2-го года

02.00.08 – Химия элементарорганических соединений

Содоклад к работе Рыжкова Алексея Игоревича

Дендримеры – это сильно разветвленные макромолекулы, которые имеют древовидную форму, состоящую из центрального ядра, ветвей и концевой группы. Это трехмерные монодисперсные макромолекулы с большим количеством функциональных групп на своей поверхности^[1].

Дендримеры синтезируют из исходного мономера, к которому углерод и другие элементы добавляются в результате повторяющейся серии химических реакций, которые создают сферическую разветвленную структуру. По мере повторения процесса добавляются последовательные слои, и сфера может быть увеличена до необходимого размера^[2].

Благодаря такому уникальному строению этот класс высокомолекулярных соединений находит разнообразное применение в таких областях, как катализ, материаловедение и даже медицина. Особый интерес вызывает возможность использовать дендримеры в качестве контейнеров для доставки лекарственных препаратов^[3].

В литературе описывается большое количество синтетических стратегий для синтеза дендримеров. В общих чертах эти стратегии можно разделить на две категории, которые представляют собой дивергентные и конвергентные подходы^[2]. При дивергентном подходе синтез начинается с основной молекулы, которая растет наружу.

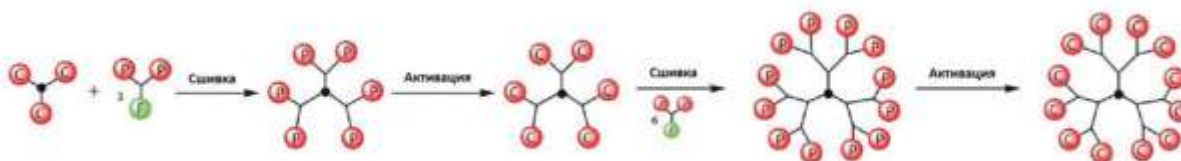


Схема 1. Дивергентный метод синтеза дендримеров

При конвергентном подходе сначала синтезируются дендроны (от греческого δένδρον, которое переводится как «дерево»), а затем они подключаются к основной молекуле внутрь.

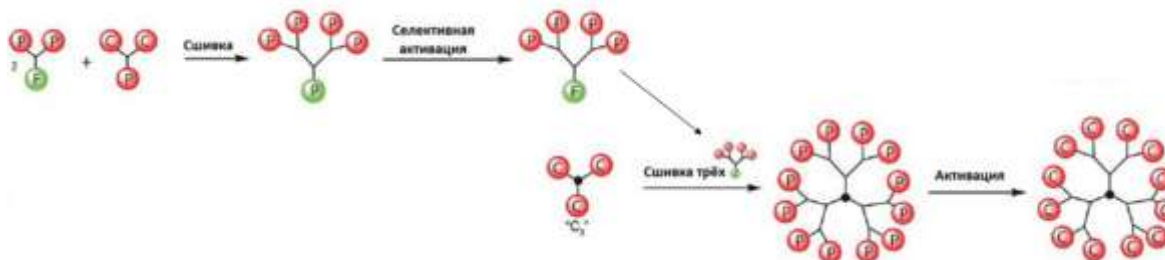


Схема 2. Конвергентный метод синтеза дендримеров

1. Aulenta F. Dendrimers: a new class of nanoscopic containers and delivery devices. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1741-1771.
2. Gupta V. Dendrimers: a review on synthetic approaches. *J. Pharm. Sci.* **2015**, 5, 117-122.
3. D'Emanuele A. Dendrimer–drug interactions. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, 57, 2147-2162.

Автор:

М.В. Каверин

Основной докладчик:

А.И. Рыжков

14.03.2021

ШИРОКОПОРИСТЫЕ КРИОГЕЛИ НА ОСНОВЕ БЕЛКОВ СЫВОРОТКИ КРОВИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ НОСИТЕЛЕЙ ВЕЩЕСТВ ПЕПТИДНОЙ ПРИРОДЫ

СИДОРСКИЙ Егор Владимирович

аспирант 4-го года

лаборатория Криохимии (био)полимеров

Использование различных гелевых материалов на белковой основе в биомедицинских целях широко распространено. Главным преимуществом этих гелей является их биосовместимость и биоразлагаемость. Полимерные гели, формирование которых протекает в неглубоко замороженной среде называются криогелями. Криогели на основе белков сыворотки крови являются перспективными носителями для доставки биологически активных веществ благодаря своей макропористой структуре. В результате денатурации белков сыворотки крови под действием хаотропных агентов и в присутствии малых концентраций низкомолекулярных тиолов -S-S- связи макромолекул вступают в реакцию межцепного тиол-дисульфидного обмена, что обуславливает возможность формирования сшитой трехмерной сетки. Для использования таких гелевых матриц в медицине необходимо детальное изучение зависимости их характеристик от параметров процесса формирования таких биополимерных материалов. Полученные в этой работе криогели обладают широкопористой морфологией (рис. 1), полимерная фаза которых полностью состоит из белка, что является предпочтительным с точки зрения применения таких материалов *in vivo*.

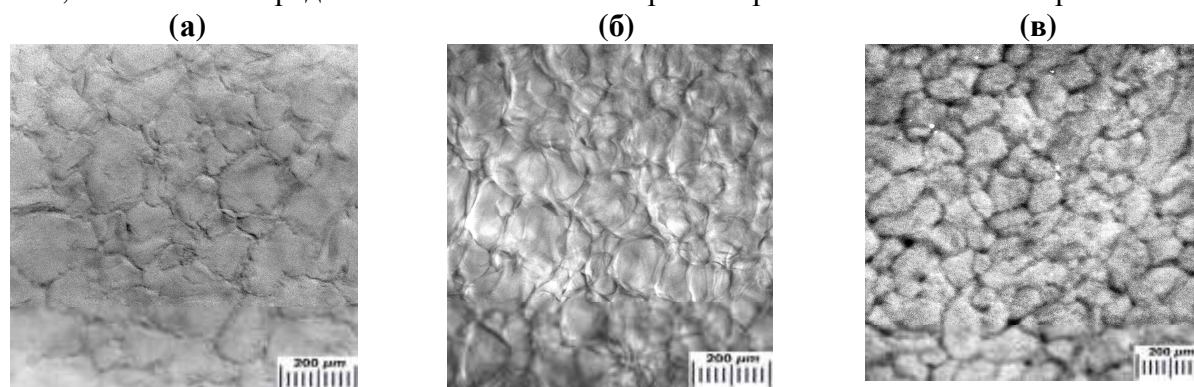


Рис.1 Микрофотографии набухших в воде дисков криогелей толщиной 1мм, сформированных при -15°C (а), -20°C (б), -25 °C (в) с концентрацией белка 50 мг/мл.

В работе изучено влияние исходных концентраций белка, а также условий процесса криоструктурирования, на выход гель-фракции и степень набухания сшитой полимерной сетки получаемых криогелей (рис. 2). Методом электрофореза в полиакриламидном геле изучен их белковый состав, а с помощью световой микроскопии исследованы особенности их макропористой морфологии.

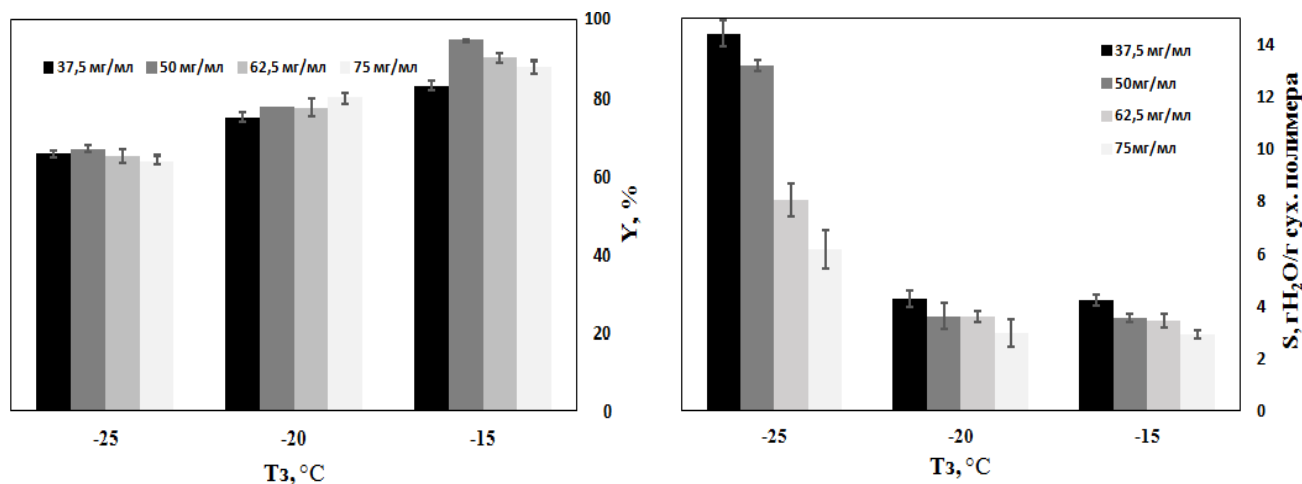


Рис.2 Зависимость величины выхода гель-фракции (Y) и степени набухания (S) криогелей из сыворотки крови от температуры заморозания и исходной концентрации сыворотки

Способность криогелей доставлять биологически активные вещества белковой природы была изучена в экспериментах с биологической моделью – культивированием задней части глаза тритона. В качестве действующего вещества использован биорегулятор, выделенный из ткани склеры глаза быка. Основой данного биорегулятора является пептидно-белковый комплекс, в состав которого входят биологически активные пептиды (мол. масса 1300-5100 Да) и изоформа сывороточного альбумина. Методом УФ-, КД-спектроскопии и динамического светорассеяния изучено влияние температуры и хаотропных агентов на пространственную организацию биорегулятора, на уровне третичной и вторичной структуры. Данный биорегулятор в водных растворах образует термостабильные наноразмерные частицы и проявляет шапероноподобную активность.

Изучено биологическое действие системы белковый носитель-биорегулятор, проявляющееся в протекторном действии на состояние склеры, сосудистой мембраны, пигментного эпителия и сетчатки глаза, а также в увеличении жизнеспособности фибробластов, которые являются клеточными источниками регенерации. При этом губчатая морфология криогеля, полученного из сыворотки крови, обеспечивает доставку биорегулятора к интересующей биологической мишени, в данном конкретном случае к заднему сегменту глаза взрослого тритона.

Список публикаций:

- [1] Сидорский Е.В., Ильина А.П., Краснов М.С., Ямскова В.П., Буряк А.К., Ямсков И.А. *Прикладная биохимия и микробиология*, **2018**, Т. 54, № 1, С. 82–88.
- [2] Ильина А.П., Сидорский Е.В., Елистратов П.А., Чекова В.М., Ямскова В.П., Ямсков И.А. *Прикладная биохимия и микробиология*, **2019**, Т. 55, № 4, С. 350–355.
- [3] Краснов М.С., Шайхалиев А.И., Коршаков Е.В., Гасбанов Г.А., Аразашвили Л.Д., Давыдова Т.Р., Синицкая Е.С., Сидорский Е.В., Ямскова В.П., Лозинский В.И. *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*, **2020**, Т. 170, № 12, С. 800–804.
- [4] A.P. Ilyina, E.V. Sidorsky, A.V. Tregubov, V.M. Chekova, P.A. Elistratov, V.P. Yamskova, I.A. Yamskov. *Biochemistry and Biophysics Reports*, **2020**. V. 24, 100851, P. 1-10.
- [5] E.V. Sidorskii, M.S. Krasnov, V.P. Yamskova, V.I. Lozinsky. *Gels*, **2020**, V.6, № 4, P. 1–16.
- [6] Пат. 2701566 РФ, Сидорский Е.В., Ильина А.П., и др. Заяв. 29.05.2018; рег. 30.09.2019.

Автор: _____

Е. В. Сидорский

Руководитель: _____

д.х.н. В. И. Лозинский

27.02.2021

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

ХАСЯК Ярослав Кишиштофович

аспирант 1-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Благодаря созданию новых архитектурных форм при сохранении химического состава ранее известных полимеров появились сверхразветвленные полимеры (СРП). Интерес к СРП вызван их новыми и полезными свойствами, которые они проявляют по сравнению с линейными полимерами аналогичного химического состава. Эти свойства включают высокую растворимость, низкую вязкость, малую зависимость вязкости от гидродинамического радиуса, высокое содержание функциональных групп.

Полиорганосилоксаны, в дополнение к этому, имеют высокую термо- и термоокислительную стабильность, высокие диэлектрические свойства, имеют широкий температурный диапазон работоспособности. В связи с этим они нашли широкое применение в качестве модифицирующих добавок в производстве электроизоляционных материалов, лаков, термостойких пластмасс, резин, герметиков и компаундов.

Сверхразветвленные полимеры обычно получают путем гетерофункциональной поликонденсации мономеров AB_x (где $x > 1$), имеющих два типа функциональных групп, не взаимодействующих гомофункционально. В нашем случае, это мономеры AB_2 типа, содержащие одну гидридную группу и две алкоксигруппы у атома кремния (рис. 1). Существует множество мономеров, имеющих в своем составе данные функциональные группы, что позволяет получить широкий спектр новых полимеров. Реакция этих групп была открыта относительно недавно и носит название реакции Пирса-Рубинштейна.

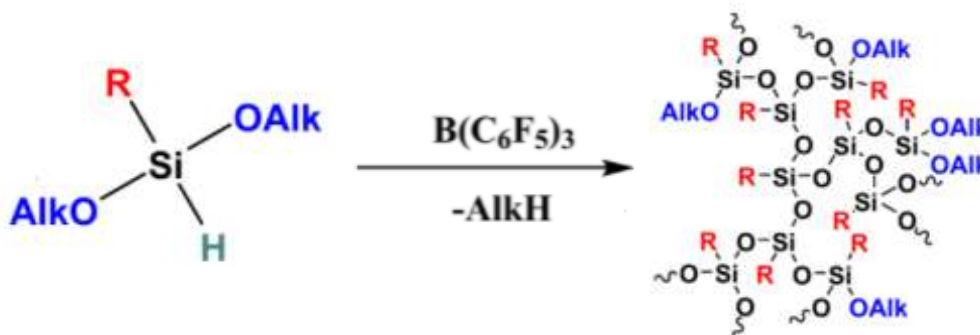


Рис. 1. Схема получения сверхразветвленных полиорганосилоксанов в условиях реакции Пирса-Рубинштейна

В настоящей работе представлены результаты оптимизации условий получения СРП реакцией Пирса-Рубинштейна.

На основе данных ГПХ и ЯМР определены структурные и молекулярно-массовые характеристики СРП. Сделаны выводы о структуре продуктов.

Чистота и структура полученных соединений определялись физико-химическими методами анализа: ^1H и ^{29}Si ЯМР, ГЖХ и ГПХ.

Автор:

Хасяк Я.К.

Руководитель:

к.х.н., с.н.с. Темников М.Н.

02.03.2021

СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ. ТИПЫ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ.

СУКАТ Георгий Янович
аспирант 2-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Хасяка Ярослава Кишиштофовича

Сверхразветвленные полимеры являются обширным и активно развивающимся классом полимерных материалов. Их характерной особенностью является высокоразветвленное, плотное и нерегулярное строение, благодаря чему они обладают лучшей растворимостью, более низкой вязкостью растворов, а также высокой реакционной способностью концевых групп. Полимеры такого рода применяются как реактивные компоненты в покрытиях и резинах, в качестве реологических добавок к линейным полимерам, используются в качестве порообразователей в тонких пленках или нанопенах [1]. На данный момент известны сверхразветвленные полиуретаны, простые полиэфиры, полиамиды, гликополимеры, полипептиды и другие полимеры [1].

Существует два основных синтетических подхода к получению сверхразветвленных полимеров: одномономерный и двухмономерный. В первом случае происходит полимеризация одного мультифункционального мономера. Метод был предложен Флори в 1952 г. и сейчас является классическим, так называемым, AB_x методом [2].

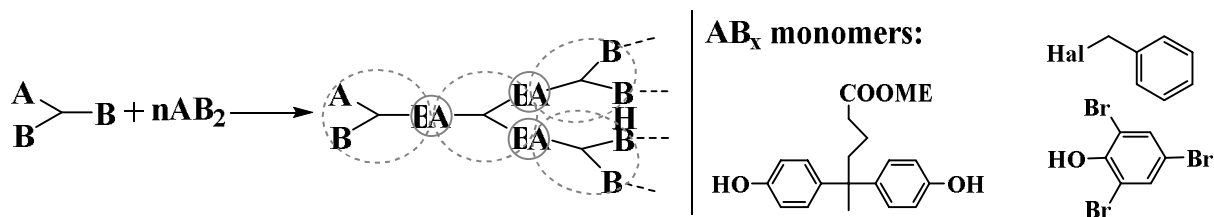


Рисунок 1. Схема процесса AB_2 и примеры AB_x мономеров.

Плюс этого подхода – отсутствие гелеобразования даже при почти 100% конверсии.

При двухмономерном подходе полимеризация производится с использованием двух мономеров. Пример такого процесса – метод $A_2 + B_3$, при котором используют один бифункциональный и второй полифункциональный мономеры [3,4].

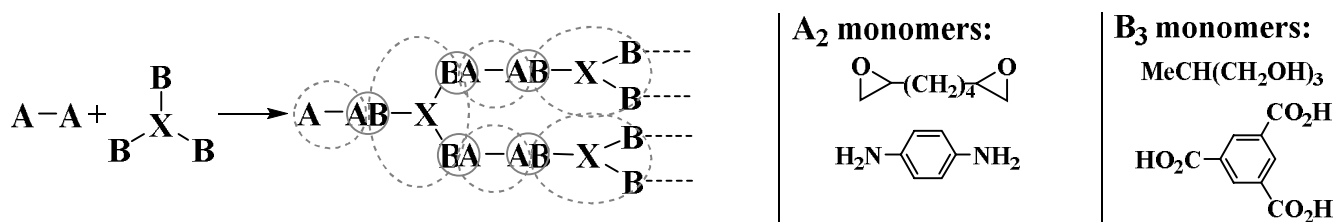


Рисунок 2. Схема процесса $A_2 + B_3$ и примеры мономеров.

Преимущество данного метода – доступность и простота синтеза мономеров. Однако, серьезным недостатком является гелеобразование в ходе процесса.

Список литературы:

1. B. I. Voit, A. Lederer, Chem. Rev., **2009**, 109, 5924–5973;
2. P. J. J. Flory, Am. Chem. Soc., **1952**, 74, 2718;
3. T. Emrick, H.-T. Chang, J. M. Frechet, J. Macromolecules, **1999**, 32, 6380;
4. S. Russo, Macromol. Symp. **1999**, 143, 309.

Автор содоклада:

Автор основного доклада:

Г. Я. Сукач
Я. К. Хасяк
17 марта 2021г.

Исследовательский стационарный рН-метр Starter 3100

от 50 600 руб.

- Диапазон рН – -2,00 ... 16,00 ±0,01;
- калибровка по трем точкам;
- автоматическое распознавание буферов;
- сохранение в памяти данных калибровки и до 99 результатов измерений;
- индикаторы состояния калибровки и состояния электрода;
- функция самодиагностики;
- ЖК дисплей с подсветкой;
- эргономичный держатель электрода, регулируемый по высоте;
- термокомпенсация – автоматическая или ручная;
- порт RS232.



Базовый стационарный рН-метр Starter 2100

от 49 700 руб.

- Диапазон рН – 0,00 ... 14,00 ±0,01;
- калибровка по одной или двум точкам;
- автоматическое распознавание буферов;
- сохранение в памяти данных последней калибровки;
- индикаторы состояния калибровки и состояния электрода;
- термокомпенсация – автоматическая или ручная;
- встроенный держатель электрода.



Портативный рН-метр Starter 300

от 26 700 руб.

- Диапазон рН – 0,00 ... 14,00 ±0,01;
- калибровка по трем точкам;
- автоматическое распознавание буферов;
- автоматическая или ручная термокомпенсация;
- индикаторы состояния калибровки;
- память на 30 последних результатов;
- термокомпенсация – автоматическая или ручная;
- класс защиты IP 54.



Карманный рН-метр Starter 10 /20

от 4 000 руб.

- Диапазон рН – 0,0...14,0;
- разрешающая способность, рН: 0,1 (St 10) и 0,01 (St 20);
- защитный колпачок;
- 4 мини-батареи;
- калибровка по трем точкам (St 20);
- дисплей – однострочный (St 10) / двустрочный (St 20);
- термокомпенсация (St 20);
- класс защиты IP67.



Цены на 01.12.18

ООО «Диаэм»

Москва

ул. Магаданская, д. 7, к. 3 ■ тел./факс: (495) 745-0508 ■ sales@dia-m.ru

www.dia-m.ru

Новосибирск

пр. Академика
Лаврентьева, д. 6/1
тел.
(383) 328-0048
nsk@dia-m.ru

Казань

ул. Парижской
Коммуны, д. 6
тел.
(843) 210-2080
kazan@dia-m.ru

С.-Петербург

ул. Профессора
Попова, д. 23
тел.
(812) 372-6040
spb@dia-m.ru

**Ростов-
на-Дону**

пер. Семашко, д. 114
тел.
(863) 303-5500
rnd@dia-m.ru

Пермь

Представитель
тел.
(342) 202-2239
perm@dia-m.ru

Воронеж

Представитель
тел.
(473) 232-4412
voronezh@dia-m.ru

Армения

Представитель
тел.
(094) 01-0173
armenia@dia-m.ru

Узбекистан

Представитель
тел.
(90) 354-8569
uz@dia-m.ru

Кондуктометры

Исследовательский стационарный кондуктометр Starter 3100C

от 55 600 руб.

- Диапазон измерений:
 - 0,00 мкСм/см ... 199,9 мСм/см;
 - 0,0001...199,9 г/л (TDS);
 - 0,00...19,99 psu (соленость);
 - 0...100 °C;
- выбор режимов измерения удельной электропроводности, солености и общего солесодержания одним нажатием кнопки;
- калибровка по одной точке;
- четырехэлектродный датчик не подвержен поляризации и загрязнению;
- автоматическая термокомпенсация;
- память на 99 последних результатов;
- эргономичный держатель электрода, регулируемый по высоте;
- ЖК дисплей с подсветкой;
- порт RS232.



Портативный кондуктометр Starter 300C

от 22 800 руб.

- Диапазон измерений:
 - 0,0 мкСм/см ... 199,9 мСм/см;
 - 0,0001 ... 199,9 г/л (TDS);
 - 0 ... 100 °C;
- калибровка по одной точке;
- четырехэлектродный датчик не подвержен поляризации и загрязнению;
- автоматическая термокомпенсация;
- память на 30 последних результатов;
- класс защиты IP 54.



Карманный кондуктометр Starter 10C / 20C

от 10 400 руб.

- Диапазон измерений:
 - 0,0 ... 199,9 мкСм/см ±0,1 (С-С);
 - 0 ... 1999 мкСм/см ±1 (С-В);
- дисплей – однострочный (10C) / двустрочный (20C);
- защитный колпачок;
- 4 мини-батареи;
- термокомпенсация (10C);
- калибровка по 3 точкам (20C);
- класс защиты IP67.

Оксиметры

Портативный оксиметр Starter 300D

от 40 800 руб.

- Диапазон измерений:
 - 0,0 ... 199,9%, 200 ... 400%;
 - 0,00 ... 19,99 мг/л, 20,0 ... 45,0 мг/л;
 - 0,00 ... 19,99 ppm, 20,0 ... 45,0 ppm;
 - 0 ... 50 °C;
- калибровка по одной или двум точкам;
- автоматическая термокомпенсация;
- индикаторы состояния калибровки;
- память на 30 последних результатов;
- класс защиты IP 54.



Измерители ОВП, солемеры

Карманный солемер Starter 10S / 20S

от 5000 руб.

- Диапазон измерений:
 - 0,0–10,0 ppt ±0,1 (St 10S);
 - 0,0–80,0 ppt ±0,1 (St 20S);
- дисплей – однострочный (10C) / двустрочный (20C);
- защитный колпачок;
- автоматическая термокомпенсация без отображения температуры (10S) / с отображением температуры (20S);
- автоматическое выключение через 6 минут после выполнения операции.

Карманный измеритель общего солесодержания Starter 10T/20T

от 5000 руб.

- Диапазоны измерений:
 - 0,0–100,0 мг/л ±0,1 (Т-А);
 - 0–1000 мг/л ±1 (Т-В);
- защитный колпачок;
- дисплей – однострочный (10Т) / двустрочный (20Т);
- 4 мини-батареи;
- класс защиты IP67;
- автоматическая термокомпенсация без отображения температуры (10Т) / с отображением температуры (20Т).

Карманный измеритель ОВП Starter 10R/20R

от 7000 руб.

- Диапазон – 1000–1000 мВ ±2;
- защитный колпачок;
- 4 мини-батареи;
- дисплей – однострочный (10R) / двустрочный (20R);
- автоматическое выключение через 6 минут после выполнения операции.
- термокомпенсация (20R);
- класс защиты IP67.



Цены на 01.12.18

*Секция
«Органическая и биоорганическая
химия»*

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С МОНОМЕР-ЭКСИМЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА И ЦИКЛИЧЕСКИХ СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ

БЕЛОВА Анастасия Станиславовна
аспирантка 3-го года
лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Флуоресцентные красители на основе комплексов дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF_2) являются перспективными объектами для создания флуоресцентных материалов на их основе. Флуоресцентные зонды на основе эксимеров могут найти широкий спектр использования в различных областях науки и техники. Например, их можно использовать в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения ионов металлов, ДНК, аминокислот, ферментов, для биовизуализации живых клеток или бактерий, а также при разработке новых материалов для OLED-приложений.

Удобными матрицами для фиксации флуорофоров с целью образования эксимеров в возбужденном состоянии являются линейные и стереорегулярные циклические силоксаны, которые позволяют расположить несколько флуорофоров на близком расстоянии, таким образом способствуя межфлуорофорному π - π взаимодействию.^[1]

В данной работе нами были получены новые мультихромоморфные системы с мономер-эксимерной флуоресценцией на основе силоксановых матриц циклического строения и функциональных производных DBMBF_2 , содержащих аллильную группу (Схема 1).

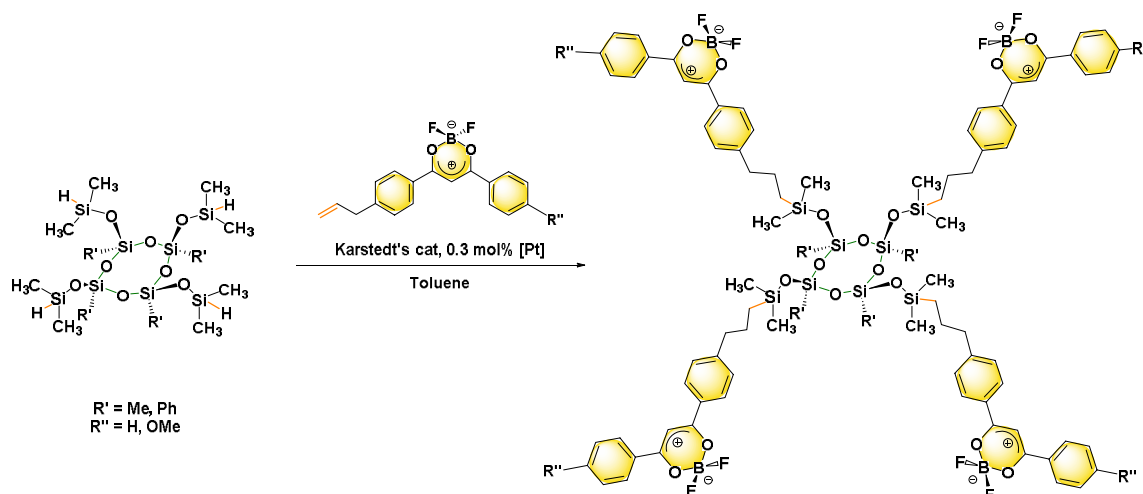


Схема 1. Синтез соединений на основе DBMBF_2 и циклических силоксановых матриц

Строение полученных соединений подтверждено данными ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si ЯМР –, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Фотофизические свойства были изучены в растворах циклогексана, толуола, дихлорметана, ацетонитрила и этанола. Было установлено влияние полярности растворителя и температуры на процесс внутримолекулярной эксимеризации в изучаемых системах. Было показано, что максимальная доля эксимера достигается в растворе циклогексана, а минимальная – в дихлорметане.

Список публикаций:

- [1] Y. N. Kononevich, A. S. Belova, V. A. Sazhnikov, A. A. Safonov, D. S. Ionov, A. D. Volodin, A. A. Korlyukov, A. M. Muzafarov, *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 152176.

Автор:

Руководители:

Белова А.С.
к.фарм.н. Кононевич Ю.Н.
акад. Музафаров А.М.
02.03.2021

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

ЕСЬКОВА Марина Александровна

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Беловой Анастасии Станиславовны

Люминесцентные органические соединения находят применение в различных областях науки и материаловедения, связанных с биовизуализацией, химическими сенсорами и органическими светоизлучающими диодами (OLEDs). Среди флуоресцентных красителей перспективными объектами являются красители на основе комплексов дифторида бора, такие как производные дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF₂) [1].

Значительный интерес к изучению данных соединений связан с тем, что они обладают рядом ценных фотофизических и фотохимических свойств, таких как интенсивная флуоресценция как в твердом состоянии, так и в растворе, высокий квантовый выход и коэффициент экстинкции.

Например, ковалентно связанные с полимерами (такими как полимолочная кислота) β-дикетонатные комплексы дифторида бора **1-2** (рис. 1) сохраняют интенсивную флуоресценцию, а также проявляют новые свойства, такие как замедленная флуоресценция и фосфоресценция при комнатной температуре, что позволяет применять их для определения и визуализации времени жизни кислорода в биосистемах [2]. С другой стороны, комплекс **3** (рис. 1) используется *in vitro* в качестве ИК-визуализирующего зонда для обнаружения нерастворимых агрегатов β-амилоидов, патологических признаков болезни Альцгеймера [3].

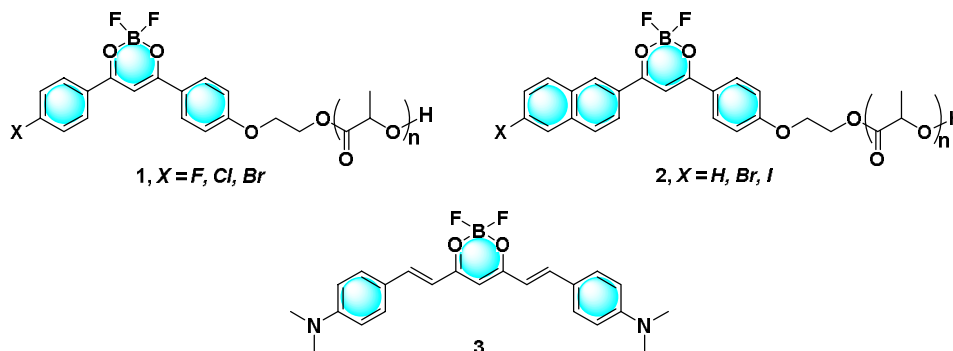


Рисунок 1. Примеры комплексов на основе дибензоилметаната дифторида бора

Таким образом, актуальной задачей в настоящее время является синтез и исследование новых производных дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF₂) с уникальными флуоресцентными свойствами, позволяющими использовать данные соединения в различных областях науки.

1. Chen P. Z. et al. //Coordination Chemistry Reviews. – 2017. – V. 350. – P. 196-216.
2. Zhang G. et al. //Journal of the American Chemical Society. – 2007. – V. 129. – №. 29. – P. 8942-8943.
3. Ran C. et al. //Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – №. 42. – P. 15257-15261.

Автор:
Основной докладчик:

Еськова М.А., 16.03.2021
Белова А.С., 16.03.2021

ХИРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co(III) С АХИРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ – НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

ЕМЕЛЬЯНОВ Михаил Алексеевич

аспирант 2-го года

лаборатория Асимметрического катализа

Ранее в нашей лаборатории был создан новый класс катализаторов – металл-темплатные хиральные ионные доноры водородных связей. Типичный представитель – октаэдрический стереохимически инертный комплекс Co(III) с хиральностью на металле $\Lambda(R,R)$ -**1** на основе основания Шиффа (1*R*,2*R*)-циклогексан-1,2-диамина и 3,5-ди-*трет*-бутилсалицилового альдегида показал хорошую каталитическую активность в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам с селективностью >99%. Однако для протекания реакции требовались давление 50 атм. CO₂ и температура 50 °С, что является существенным недостатком с точки зрения экологии.

Для устранения указанных недостатков хиральный диамин был заменен на коммерчески доступный дешевый ахиральный *o*-фенилендиамин. Это не только снижает стоимость катализатора, но и повышает его способности как донора водородных связей, то есть повышает каталитическую активность комплекса. Это обусловлено тем, что акцепторный заместитель при свободной аминогруппе (бензольное кольцо) в комплексе *rac*-*PhDA*-**1** повышает кислотность координированной аминогруппы по сравнению с комплексом $\Lambda(R,R)$ -**1**, что в свою очередь делает ее более лучшей кислотой Бренстеда, и, следовательно, повышает способность к образованию водородных связей. Другим достоинством является то, что, даже будучи полученным из ахирального лиганда, комплекс остаётся хиральным (хиральность на металле) за счет меридионального расположения лигандов.

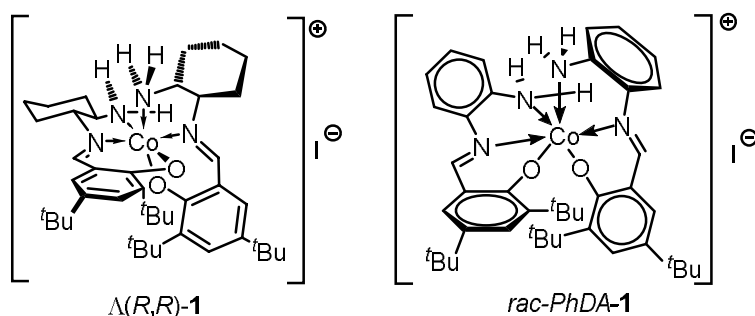


Рис. 1. Структуры октаэдрических комплексов Co(III).

Комплекс *rac*-*PhDA*-**1** был протестирован в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам. Полученный комплекс катализировал реакцию при загрузке 2 моль.% в очень мягких условиях: при комнатной температуре и давлении CO₂ 1 атм., тем самым проявляя высокую каталитическую активность по сравнению с предыдущим катализатором $\Lambda(R,R)$ -**1**. В случае летучих карбонатов реакцию проводили при 10 атм. CO₂, при этом целевые циклические карбонаты были выделены с выходами 53–95%.

Список публикаций

Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Lisov A.A., Medvedev M.G., Smol'yakov A.F., Maleev V.I., Larionov V.A. // J. Catal. Submitted.

Автор:

асп. Емельянов М.А.

Руководители:

д.х.н., зав. лаб., Малеев В.И.

к.х.н., с.н.с., Ларионов В.А.

02.03.2021

ОБОХ

ХИРАЛЬНЫЕ АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co(III): ЭВОЛЮЦИЯ ОТ СИНЕЗА АМИНОКИСЛОТ ДО КАТАЛИЗА

ЕРШОВА Татьяна Олеговна

аспирант 2-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Емельянова Михаила Алексеевича

В лаборатории асимметрического катализа под руководством Ю.Н. Белокопя в 1977 году был впервые синтезирован и охарактеризован новый октаэдрический отрицательно заряженный комплекс Co(III), имеющий хиральность как на металле (Λ и Δ - конфигурации) так и в лигандном окружении [1]. Данный комплекс был получен из основания Шиффа на основе L-валина и салицилового альдегида в присутствии соли Co – $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \times 3\text{H}_2\text{O}$. Изначально такой комплекс был использован для получения аминокислот путем замены α -атома H на D в аминокислотном фрагменте лиганда с последующим электрохимическим восстановлением комплекса [2].

В ходе исследования был синтезирован ряд комплексов из различных аминокислот и замещенного салицилового альдегида, где в качестве противоиона присутствовали Na^+ и K^+ . Впервые анионный комплекс Co(III) был использован в качестве катализатора в реакции асимметрического триметилсиллилцианирования бензальдегида что позволило достичь высоких выходов целевого манделонитрила 80-95% и *ee* до 77% [3]. Попытки проведения других реакций в присутствии такого рода комплексов не привели к удовлетворительным выходам и энантиоселективности. Однако, в 2017 году Liu-Zhu Gong провели реакцию энантиоселективной бромоминоциклизации в присутствии отрицательно заряженного комплекса, полученного из L-валина и 3,5-ди-*трет*-бутилсалицилового альдегида с гидрид-ионом в качестве противоиона (Рис. 1.), что позволило достичь очень высоких показателей *ee* до 98%, а выход целевого продукта составлял 90-99% [4]. Стоит отметить, что полученные диастереомеры Λ и Δ - конфигурации комплекса в катализе проявляли себя как энантиомеры, что приводит к получению того или иного энантиомера конечного продукта в зависимости от конфигурации комплекса.

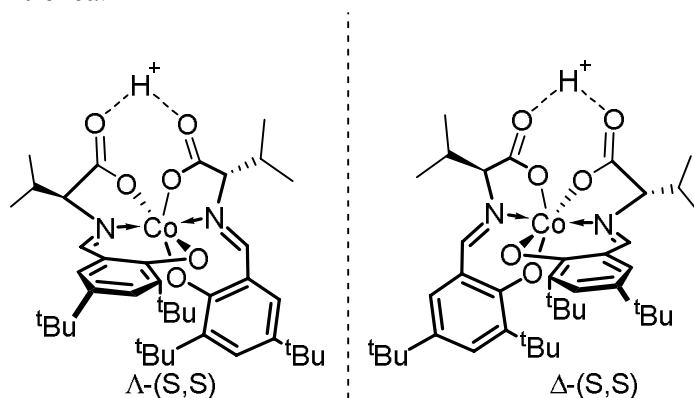


Рис. 1. Строение октаэдрического отрицательно заряженного комплекса Co(III).

Список литературы:

- [1] Belokon' Y.N., Belikov V.M., Vitt S.V., et all, *Tetrahedron.*, **1977**, №33, 2551.
- [2] Belokon Y.N., Melikyan A.S., Sale'eva T.F., et all, *Tetrahedron.*, **1980**, №36, 2327.
- [3] Belokon Y.N., Bulychev A.G., Maleev V.I., et all, *Mendeleev Commun.*, **2004**, №14, 249.
- [4] Jiang H.J., Liu K., Yu J., Zhang L., Gong L.Z., *Angew Chemie*, **2017**, №56, 11931.

Автор:

Ершова Т.О. 15.03.2020

Основной докладчик:

Емельянов М.А. 15.03.2020

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна

Аспирант 3-го года

лаборатория **Центр исследования строения молекул**

Создание полимерных материалов, обладающих самовосстанавливающимися свойствами, является важной задачей развития химии высокомолекулярных соединений. Одним из самых распространенных способов достижения свойства самовосстановления материала является введение в структуру полимеров фрагментов, способных к обратимым ковалентным взаимодействиям, например, пары фуран-малеимид, вступающей в термически обратимую реакцию Дильса-Альдера. Несмотря на то, что данная область существует уже порядка 20 лет, полученные знания структурированы недостаточно, а накопленный опыт не дает ответа, о зависимости между структурой мономера и самовосстанавливающимися свойствами полимера, а также о возможности управления конверсией и температурой прямой и обратной реакцией Дильса-Альдера.

Для ответа на эти вопросы была синтезирована серия модельных соединений путем введения в реакцию Дильса-Альдера различных фурфуриламинов с N-замещенными малеимидами, все полученные соединения были полностью охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Кроме того, в рамках исследования обратной реакции Дильса-Альдера для ряда модельных соединений были выполнены кинетические ДСК- и ЯМР-эксперименты соединений в твердой фазе и в растворе, соответственно. Было показано, что в ряду соединений 4a – 4l энергия активации обратной реакции Дильса-Альдера изменяется различным образом для реакций в твердой фазе и в растворе.

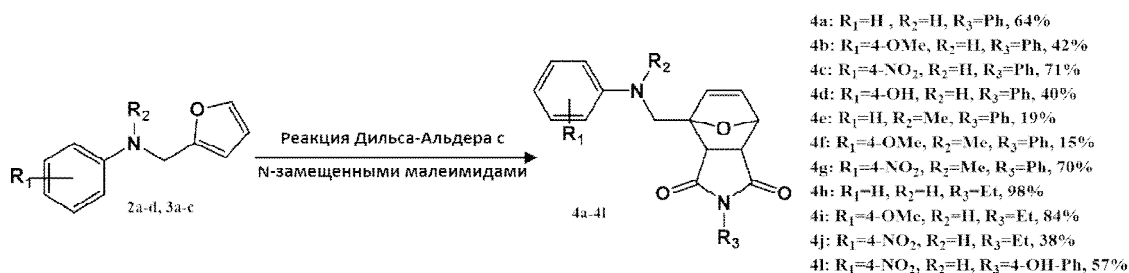


Схема 1. Получение модельных соединений серии (4) по реакции Дильса-Альдера.

Список публикаций

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

Автор:

Захарова Д.В.

Руководитель:

к.х.н., с.н.с. Полежаев А.В.

02.03.2021

ОБОХ

ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

ХАСЯК Ярослав Кишиштофович

аспирант 1-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Захаровой Дарьи Всеволодовны

В последнее время самовосстанавливающиеся полимерные материалы вызывают большой интерес из-за возможности увеличения срока службы материалов и улучшения ремонтпригодности изделий. Однако обычные полимеры как правило не обладают способностью к самовосстановлению без введения определенных групп [1].

Самовосстанавливающиеся материалы можно разделить на примесные и беспримесные материалы. В примесных самовосстанавливающихся материалах «залечивающий» реагент внедрён в матрицу и высвобождается в ответ на повреждение [2]. Однако восстанавливающая способность ограничена определенным количеством циклов восстановления. Этот недостаток можно преодолеть за счет создания беспримесных материалов, которые теоретически могут восстанавливаться бесконечно [1].

Самовосстановление в материалах, созданных беспримесным способом, протекает под воздействием УФ-излучения, а также теплового воздействия [3].

Многообещающими самовосстанавливающимися свойствами обладают полимерные матрицы, в которые были включены термически обратимые ковалентные связи на основе реакции Дильса – Альдера (рис.1) [4]. Прочность данных материалов выше по сравнению с введением более слабых нековалентных связей [3]. Такие материалы могут быть полезны для промышленного использования, поскольку тепловой импульс позволяет снизить общую сложность и конечную стоимость материалов за счёт восстановления механических свойств после повреждения и профилактики разрушения материала на ранней стадии при длительном механическом воздействии. Однако за последние 20 лет исследований в этой области не были получены материалы с достаточно эффективной способностью самовосстановления [1].

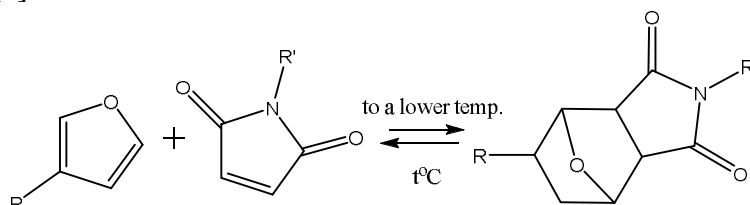


Рисунок 1. Реакция Дильса-Альдера между фурановым и малеимидный компонентом.

В этой работе освещаются проблемы создания самовосстанавливающихся полимеров на основе обратимого циклоприсоединения (Дильса-Альдера).

Список литературы:

1. Self-healing Materials / ed. Hager M.D., van der Zwaag S., Schubert U.S. — Cham: Springer International Publishing. 2016. — Vol. 273.
2. S.R. White, B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer et al. Self-healing Polymers and Composites. // American Scientist. — 2011. V. 99. — P. 392-399
3. Tian Q., Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q. A thermally remendable epoxy resin // Journal of Materials Chemistry. — 2009. — V. 19, № 9. — P. 1289.
4. Billiet S., Hillewaere X.K.D., Teixeira R.F.A., Du Prez F.E. Chemistry of Crosslinking Processes for Self-Healing Polymers // Macromolecular Rapid Communications. — 2013. — V. 34, № 4. — P. 290–309.

Автор:

Основной докладчик::

Хасяк Я.К.

Захарова Д.В.

16.03.2021

С(21)-ФТОРИРОВАННЫЕ ТЕВИНОЛЫ

ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна

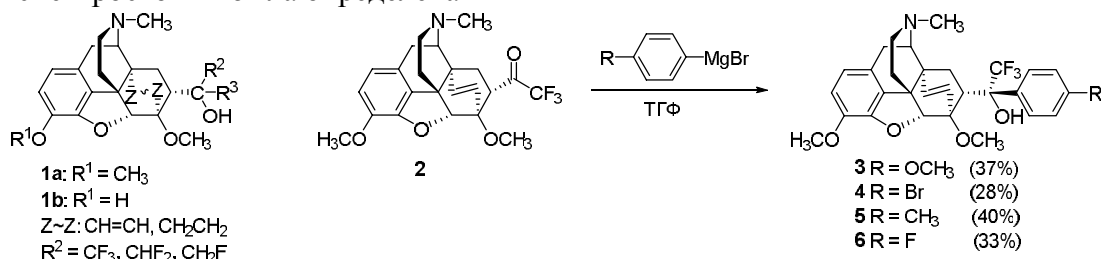
аспирант 1-го года

лаборатория Тонкого органического синтеза

Тевинолы и орвинолы относятся к важнейшим типам лигандов опиоидных рецепторов и являются основой ряда лекарственных средств. Известно, что введение атомов фтора в физиологически активные соединения изменяет профиль их физиологической активности и выраженность эффекта. В связи с этим, целью нашей работы является получение фторсодержащих тевинолов **1a** и орвинолов **1b** с последующим изучением эффекта фторирования на взаимосвязь структура-активность в ряду этих соединений.

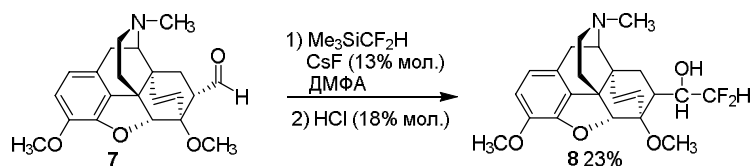
Целью текущего отчетного периода являлось получение арилтрифтортевинолов и изучение возможности получения дифторсодержащих тевинолов.

Нами был получен ряд фторсодержащих тевинолов **3-6** с ароматическими заместителями в положении С-20. С помощью рентгеноструктурного анализа соединений **3-6** и ЯМР-спектроскопии была определена

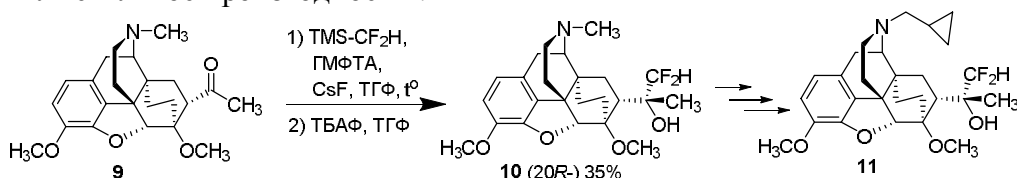


Химические сдвиги сигнала CF₃-группы в спектрах ¹⁹F ЯМР спиртов **3-6** (–68.74 м.д., –68.67 м.д., –68.63 м.д. и –68.71 м.д. соответственно) различаются очень незначительно. Рентгеноструктурный анализ соединений **3-6** показал, что все они имеют одинаковую S-конфигурацию хирального центра при С(20). Таким образом, абсолютная конфигурация нового хирального центра при С(20) в арил-21,21,21-трифтортевинолах может быть установлена на основании величины химических сдвигов в их спектрах ¹⁹F ЯМР.

Впервые был получен 21,21-дифтортевинол **8**, который может являться потенциальным прекурсором для синтеза соответствующего 21,21-дифторированного кетона.



Кроме того, был синтезирован спирт **10**, из которого получено N-циклопропилметильное производное **11**.



Данный подход открывает возможность синтеза серии N-замещенных 21,21-дифтордигидротевинолов из дигидротевинона **9**.

Автор:

Руководитель:

Зеленцова М.В.

д.х.н., в.н.с. Моисеев С.К.

02.03.2021

ОПИОИДНЫЕ РЕЦЕПТОРЫ И ИХ ЛИГАНДЫ

БОГДАНОВА Екатерина Васильевна

аспирант 1-го года

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

Содоклад к работе Зеленцовой Марии Валерьевны

Опиоидные рецепторы (ОР) – молекулы белковой природы, способные стереоселективно взаимодействовать с опиоидными лигандами. ОР относятся к семейству рецепторов, сопряженных с G-белками. Они являются составной частью эндогенной опиоидной системы, в которую помимо них входят лиганды ОР, а также продуцирующие и ингибирующие их ферменты [1].

Выделяют три основных типа опиоидных рецепторов в центральной и периферической нервных системах: μ -, δ -, и κ -опиоидные рецепторы [2].

Лиганды ОР подразделяются на два типа: эндогенные и экзогенные. К эндогенным относят эндорфины, энкефалины, динарфины – они вырабатываются организмом. Экзогенными лигандами являются опиаты и опиоиды, которые при поступлении в организм извне связываются с ОР и вызывают эффекты, подобно эндогенным лигандам (морфин, кодеин, налоксон) [3].

Опиаты – это алкалоиды мака или продукты их химической модификации, являющиеся лигандами ОР, а опиоиды – это любые вещества, способные взаимодействовать с ОР.

Наиболее важным в синтетическом отношении морфинановым алкалоидом является тебаин, ввиду наличия электронообогащенной сопряженной диеновой системы в одном из колец этого алкалоида [4].

С помощью химической модификации молекулы тебаина можно получать его разнообразные производные, которые проявляют свойства лигандов ОР (Рисунок 1). Преобразование тебаина возможно по двум путям: окислением сопряженной диеновой системы или его взаимодействием с диенофилами по реакции Дильса-Альдера [4]. Основоположником этой области химии алкалоидов считается Кеннет Бенгли [5].

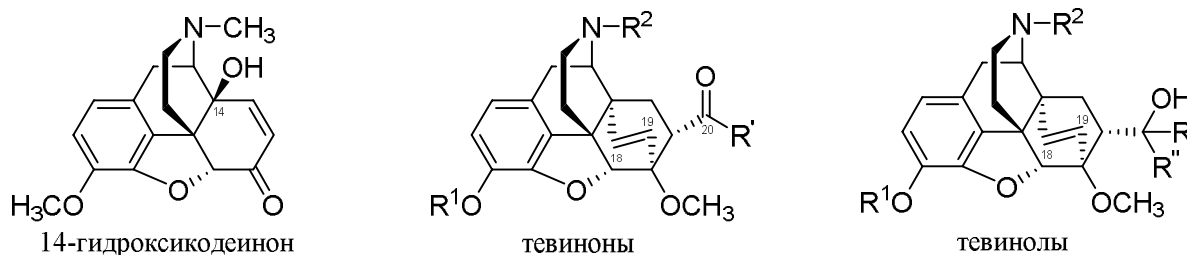


Рисунок 1 – Основные типы производных тебаина.

Список литературы:

1. Маслов Л. Н., Лишманов Ю. Б., Смагин Г. Н. Опиоидные рецепторы. Состояние проблемы и перспективы // Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2002. – Т. 65. – №. 2. – С. 70-75.
2. Cox B. M. Recent Developments in the Study of Opioid Receptors // Mol. Pharmacol. – 2013. – Vol. 83. – P. 723-728.
3. Lambert D. G. Drugs and receptors // Br. J. Anaesth. – 2004. – Vol. 4. – №. 6. – P. 181-184.
4. Lenz G. R. Opiates. – Academic Press, Inc., 1986. – P. 579.
5. Bentley K.W. and Hardy D.G. Novel Analgesics and Molecular Rearrangements in the Morphine-Thebaine Group. I. Ketones Derived from 6,14-endo-Ethenotetrahydrothebaine // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – Vol. 89. – №. 13. – P. 3267-3273.

Автор:

Основной докладчик:

Е.В. Богданова

М.В.Зеленцова

17.03.2021

БИЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СИДНОНИМИНОВ

КАЛГАНОВА Наталья Владимировна

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Факультет естественных наук, 2 курс магистратуры
лаборатория Тонкого органического синтеза

Сиднонимины являются важными представителями мезоионных гетероциклических соединений, обладающими широким спектром биологической активности. Было показано, что данные гетероциклы являются эффективными экзогенными донорами оксида азота (II) – важнейшего регулятора метаболизма живой клетки.

В настоящей работе представлен разработанный нами уникальный метод синтеза бициклических производных сиднониминнов нового типа. Главная особенность полученных соединений заключается в возможности мезомерной делокализации зарядов по двум сопряженным ароматическим кольцам.

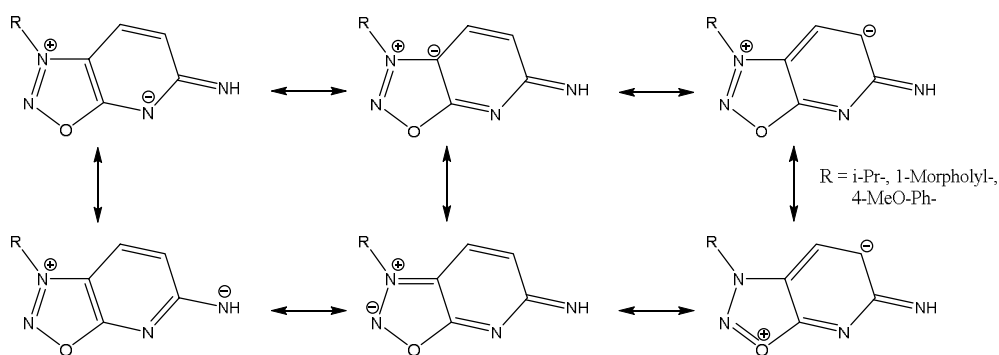


Рис. 1. Резонансные структуры бициклических производных сиднониминнов

Строение полученных бициклических соединений было однозначно доказано методом РСА и подробно изучено методами ^1H , ^{13}C , ^{15}N ЯМР-спектроскопии.

Следует отметить, что в случае 3-изопропильного производного сиднонимина происходит элиминирование алкильного заместителя из третьего положения оксадиазольного кольца с одновременным раскрытием последнего и образования диазопроизводного пиридинона.

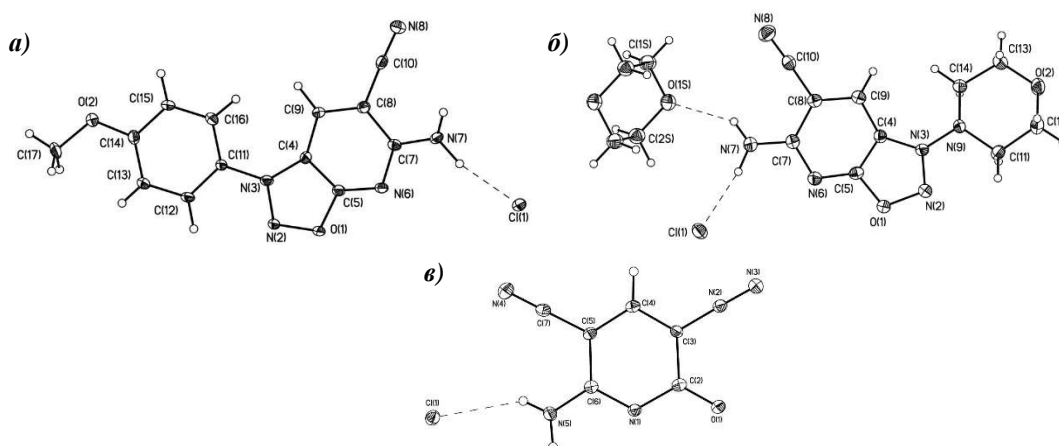


Рис. 2. Молекулярные структуры бициклических производных сиднониминнов (а, б) и диазопроизводного пиридинона (в)

Автор:

Н. В. Калганова

Руководитель:

И. А. Черепанов 02.03.2021

Алешин Дмитрий Юрьевич

студент 5-го курса РХТУ им. Менделеева

02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Калгановой Натальи Владимировны

Сиднонимин, представляющие собой различные производные N₆-имино-оксадиазолов (Рис. 1), являются яркими представителями класса мезоионных гетероциклических соединений, обладающими широким спектром биологической активности. Препараты на их основе, такие как сиднокарб, сиднофен, молсидомин, уже многие годы рекомендуются в качестве лекарственных средств.

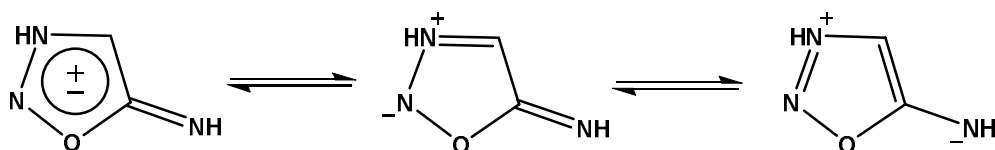


Рис. 1. Резонансная структура N₆-амино-оксадиазола

Фармакологическая активность сиднониминов проявляется при высвобождении *in vivo* важнейшего медиатора для живых организмов – оксида азота NO. Не исключением являются аннелированные сиднонимин. Было показано, что конденсированные по ребру [3,4] оксадиазольного кольца полициклические сиднонимин обладают кардиоваскулярным и антитромбоцитарным эффектами.

Традиционный способ получения данных соединений базируется на циклизации замещённых N-нитрозопроизводных α-аминоацетонитрилов. На сегодняшний день было получено только несколько подобных гетероциклов, их структурные формулы представлены на рисунке 2.

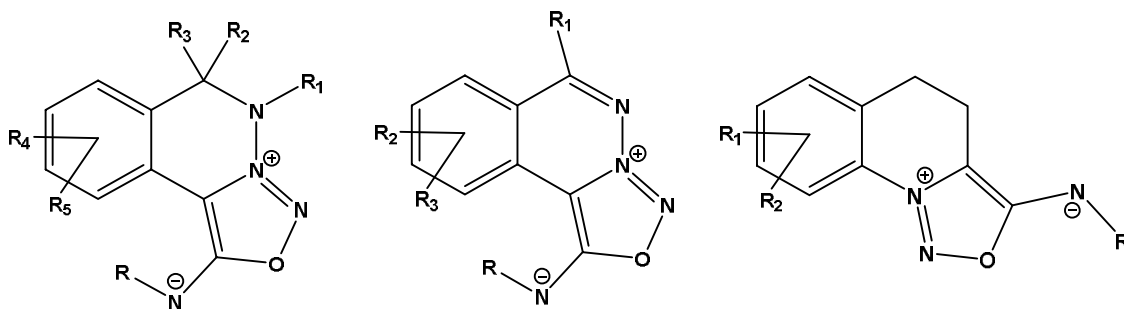


Рис. 2. Химическая структура трициклических сиднонимин

Список литературы:

1. Ruxer, J. M.; Mauger, J.; Benard, D.; Lachoux, C., Synthesis of 1-amino-[1,2,3]oxadiazolo[4,3-a]phthalazin-4-ium chloride and substituted dihydro derivatives. New annelated sydnonimines //Journal of Heterocyclic Chemistry, -1995.-Vol 32. P. 643-654
2. Ruxer, Jean Marie; Mauger, Jacques; Lachoux, Claude; Richard, Vincent; Berdeaux, Alain; Martorana, Pierro; Bohn, Helmut. Preparation of cyclic sydnonimines as cardiovascular agents //FR 2693726.

Автор:

Алешин Д.Ю., 17.03.2021

Основной докладчик:

Калганова Н.В., 17.03.2021

ПРЕИМУЩЕСТВА И ОГРАНИЧЕНИЯ РЕАКЦИИ ЗАИМСТВОВАНИЯ ВОДОРОДА В СИНТЕЗЕ АМИНОВ

КОЗЛОВ Андрей Сергеевич
аспирант 1-го года
группа **Эффективного катализа**

В последние годы реакция алкилирования аминов спиртами, протекающая в условиях заимствования водорода (схема 1), стала объектом пристального внимания со стороны исследователей в различных дисциплинах науки. Среди достоинств реакции обычно отмечают низкую токсичность и широкую доступность алкилирующих агентов. Также процесс потенциально может обладать высокой атом-экономичностью, поскольку единственным побочным продуктом является вода.

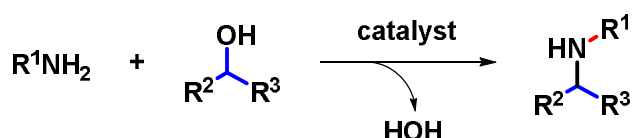


Схема 1. Алкилирование аминов спиртами

Алкилирование аминов спиртами осуществляют в присутствии катализаторов на основе переходных металлов, разработка которых стала практически единственным направлением развития области. Нередко изучение активности новых, обладающих всё более сложной структурой, катализаторов, ограничивается их применением в простом и хорошо изученном процессе бензилирования анилина. Хотя отдельные результаты указывают на то, что данный процесс может протекать без использования катализатора вовсе. В то же время, лишь малая часть известных катализаторов позволяет проводить реакцию с алифатическими субстратами или полифункциональными соединениями.

Целью планируемого исследования стало выявление задач, действительно требующих катализа соединениями переходных металлов. Для этого представляло интерес детально изучить некаталитический вариант реакции и найти свойственные ему ограничения. В частности, в отчётный период мы сосредоточили усилия на разработке условий алкилирования аминов спиртами без использования катализаторов.

В настоящей работе предложены относительно мягкие некаталитические условия синтеза вторичных аминов из производных анилина или его гетероциклических аналогов и бензилового спирта. Показано, что ключевое влияние на ход реакции оказывает количество присутствующего в реакционном сосуде кислорода, и температура проведения реакции. Продемонстрированы некоторые ограничения метода.

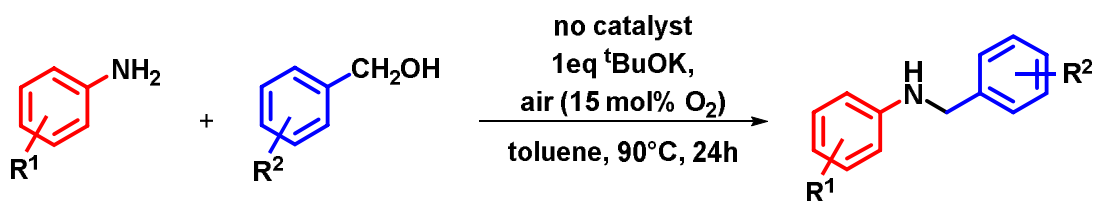


Схема 2. Некаталитическое бензилирование производных анилина

Автор:
Руководитель:

А.С. Козлов
Д.А. Чусов, 02.03.2021

ОБОХ

СОЗДАНИЕ СВЯЗЕЙ С-N С ПРИМЕНЕНИЕМ СТРАТЕГИИ «ЗАИМСТВОВАНИЯ ВОДОРОДА»

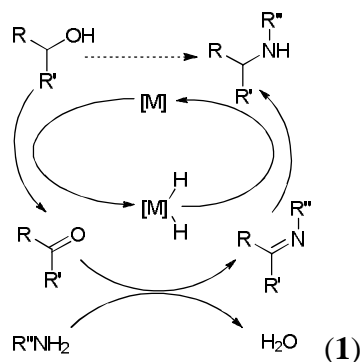
БУШКОВ Николай Сергеевич

студент 6 курса химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова

Содоклад к работе Козлова Андрея Сергеевича

Стратегия «заимствования водорода» (англ. «borrowing hydrogen»), называемая также «автопереносом водорода» (англ. «hydrogen autotransfer»), состоит в объединении трансферного гидрирования с одной или несколькими промежуточными реакциями [1]. Процесс начинается с превращения насыщенного органического субстрата в более реакционноспособный ненасыщенный, при этом водород временно «заимствуется» комплексом переходного металла. Далее происходит целевая трансформация с образованием промежуточного продукта, который затем восстанавливается гидридом металла. Преимуществами данного подхода являются проведение реакции в режиме one-pot без внешнего источника водорода, сравнительно малая токсичность используемых реагентов и атом-экономичность процесса.

В частности, важным разделом реакций, протекающих с заимствованием водорода, являются процессы, приводящие к образованию связи С-N. Так, известны реакции алкилирования аммиака [2], первичных аминов [3] и амидов [4] спиртами. Каталитический цикл данных превращений (Схема 1) состоит из: 1) дегидрирования спирта с образованием альдегида/кетона; 2) конденсации последнего с амином с образованием имина; 3) гидрирования имина в амин. Данная реакция катализируется комплексами поздних переходных металлов, среди которых наиболее часто используются Ir и Ru. К настоящему моменту разработаны протоколы, позволяющие использовать малые (до 0.05%) загрузки катализатора и проводить реакцию в относительно мягких условиях [5]. Однако данная методология имеет недостаток, связанный с дороговизной используемых для катализа металлов платиновой группы и малой доступностью большинства используемых лигандов. В связи с этим ведётся активный поиск более простых и дешёвых каталитических систем для вышеупомянутой реакции.



Список литературы:

1. A. Corma, J. Navas, M. J. Sabater. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 1410
2. D. Pinggen; C. Muller; D. Vogt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8130
3. S. Elangovan; J. Neumann; J.-B. Sortais et al. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12641
4. C. Liu; S. Liao; Q. Li et al. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5759
5. S. Michlik; R. Kempe. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13193

Автор:

/Бушков Н.С.

Основной докладчик:

/Козлов А.С.

16.03.2021

Rh-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ОН- И NH-НУКЛЕОФИЛОВ К КАРБОНИЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич

аспирант 2-го года

группа Эффективного катализа

Сложные эфиры и амины представляют собой промышленно важные классы соединений и находят применение во многих областях. Классические способы синтеза сложных эфиров (путь а, схема 1) и аминов (путь б, схема 1) являются, как правило, двухстадийными процессами. Такие методы не являются атом-экономичными, обладают низкой селективностью и требуют больших затрат энергии. Особенно привлекательным способом получения сложных эфиров и аминов является их синтез на основе карбонильных соединений – промышленно доступных исходных веществ.

Поэтому целью данной работы стала разработка возможности проведения Rh(III)-катализируемого одностадийного способа синтеза аминов и сложных эфиров из карбонильных соединений.

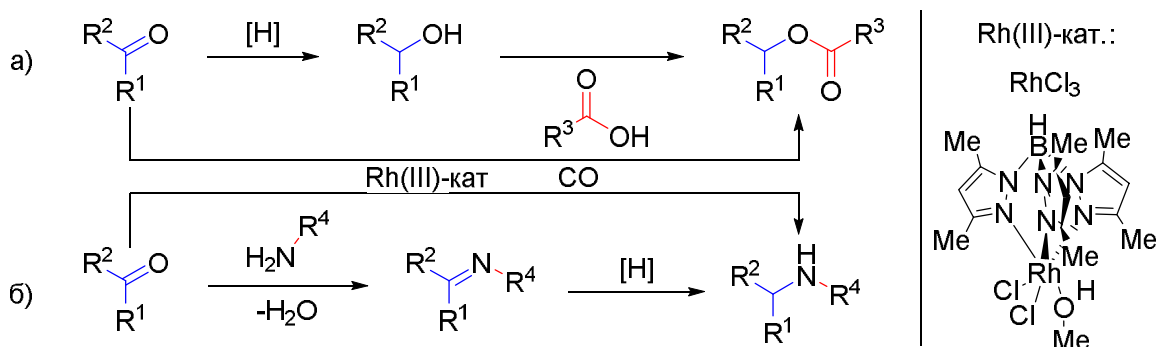


Схема 1. Пути синтеза аминов и сложных эфиров из карбонильных соединений

За отчетный год был проведен поиск оптимальных условий реакции восстановительной этерификации и найден лучший катализатор на основе родия для этой реакции. Был протестирован ряд трис(пиразолил)боратных комплексов родия в качестве катализаторов в реакции восстановительного аминирования. Также был успешно введен ряд субстратов в реакцию восстановительного аминирования в присутствии оптимального трис(пиразолил)боратного катализатора (схема 1).

1. V.S. Ostrovskii, S.A. Runikhina, O.I. Afanasyev, D. Chusov. Rhodium-catalyzed reductive esterification using carbon monoxide as a reducing agent // *Eur. J. Org. Chem.* (2020), pp. 4116-4121

2. V.B. Kharitonov, V.S. Ostrovskii, Y.V. Nelyubina, D.V. Muratov, D. Chusov, D.A. Loginov. Tris(pyrazolyl)borate rhodium complexes. Application for reductive amination and esterification of aldehydes in the presence of carbon monoxide // *J. Organomet. Chem.*, 925 (2020), 121468

Автор
Руководитель

В.С. Островский
с.н.с., к.х.н. Д.А. Чусов
2.03.2021

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

РЫЖКОВ Алексей Игоревич

аспирант 2-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Островского Владимира Сергеевича

Основными крупнотоннажными методами получения сложных эфиров являются этерификация карбоновых кислот гидроксилсодержащими соединениями, взаимодействие ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами или фенолами, переэтерификация эфиров карбоновых кислот спиртами.

Этерификация карбоновых кислот гидроксилсодержащими соединениями является основным методом синтеза сложных эфиров [1].

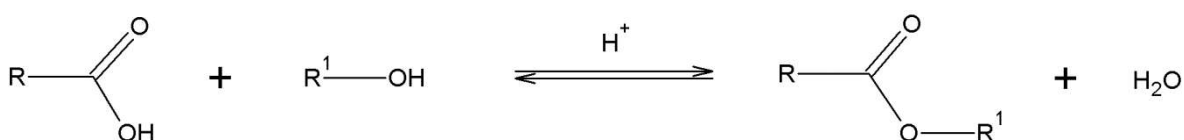


Схема 1. Реакция этерификации карбоновых кислот спиртами.

В значительной степени на реакцию этерификации влияют стерические факторы. С ростом объема алкильных остатков, связанных с карбоксильной группой, а также спиртовым гидроксилем, скорость этерификации падает, поэтому разветвленные у α – углеродного атома алифатические кислоты вступают в реакцию с наименьшими выходами [2].

По мере того, как кислота и спирт реагируют друг с другом, происходит накопление продуктов их взаимодействия, причем скорость обратной реакции незначительно возрастает, а скорость прямой реакции постепенно уменьшается [3].

Для быстрого достижения равновесия реакцию этерификации проводят в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов реакции этерификации карбоновых кислот оксисоединениями используются разнообразные химические соединения.

Список литературы:

1. Реутов О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин.– М: Лаборатория знаний, 2017. – Т. 4. – 726 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза.– М: Химия, 1981. – 608 с.
3. Терней А. Современная органическая химия / Пер. с англ. Е.И. Карпейской, М.И. Верховцевой; Под ред. Н.Н. Суворова. – М: Мир, 1981. – Т. 2. – 651 с.

Автор:

Рыжков А. И.

Основной докладчик:

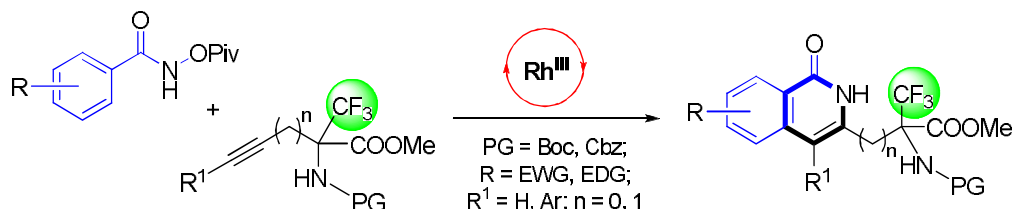
Островский В.С.

17.03.2021

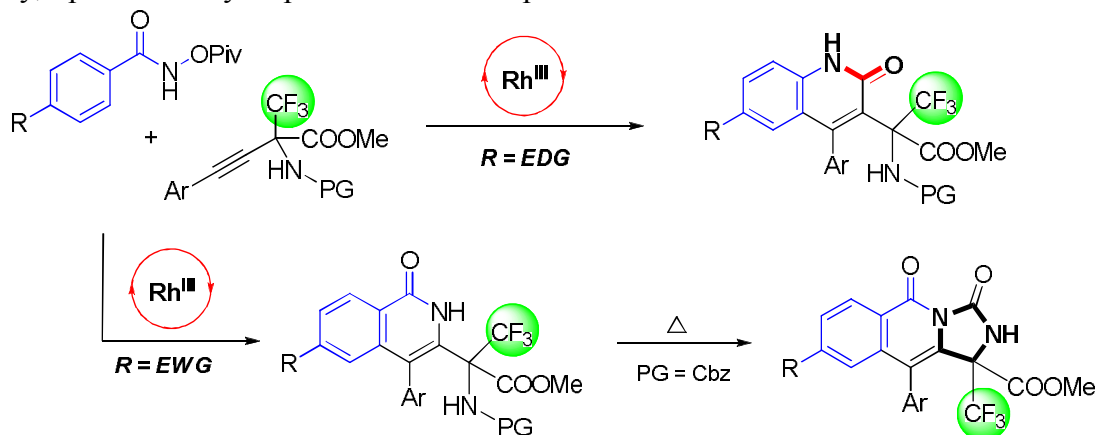
Rh(III)-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ C-H АКТИВАЦИЯ/АННЕЛИРОВАНИЕ АРИЛГИДРОКСАМАТОВ С CF₃-СОДЕРЖАЩИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ α -АЛКИНИЛ- α -АМИНОКИСЛОТ

ПЕТРОПАВЛОВСКИХ Дмитрий Александрович
аспирант 2-го года
лаборатория Экологической химии

Металлокатализируемая C-H активация – активно развивающаяся область гомогенного катализа, позволяющая использовать инертные в обычных условиях связи C-H для создания широкого спектра соединений, синтез которых сложен или вовсе невозможен методами классической органической химии. Нами исследована Rh(III)-катализируемая реакция арилгидроksamатов с функциональными ацетиленами, включающая тандемный процесс C-H активации и гетероциклизации, что позволило разработать эффективный метод синтеза ранее недоступных α -аминокислот, содержащих фармакофорные изохинолоновый фрагмент и CF₃-группу.



За отчетный период было также изучено влияние различных заместителей в арилгидроksamовой и ацетиленовой компоненте на селективность процесса C-H активации/аннелирования. Было установлено, что исход реакции зависит от электронной природы заместителя в арилгидроksamате. Так, в случае взаимодействия интернальных α -этинил- α -аминокарбоксилатов с производными арилгидроksamовых кислот, содержащих электронодонорные группы, каталитическая трансформация включает перегруппировку Лоссена, приводя к соответствующим хинолинонам. Электроноакцептонные заместители практически полностью подавляют данную перегруппировку, способствуя каскадному процессу, приводящему к трициклическим производным α -аминокислот.



Автор:

Руководитель:

Д. А. Петропавловских
зав. лабораторией, д.х.н. С. Н. Осипов

02 марта 2021 г.

ОБОХ

МЕТАЛЛ-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ СН-АКТИВАЦИИ

ДУДАРОВА Надежда Вадимовна

аспирантка 1-ого года

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

02.00.03 - Органическая химия

Содоклад к работе Петропавловских Дмитрия Александровича

Реакции прямой функционализации связей С-Н вызывают большой интерес в области органического синтеза. Они позволяют заменять связь С-Н на связь С-Х, где Х – это углерод либо гетерогенный атом.

Развитие металлкомплексного катализа привело к развитию и распространению реакций прямой функционализации связей С-Н [1]. Общая схема процесса приведена на схеме 1.

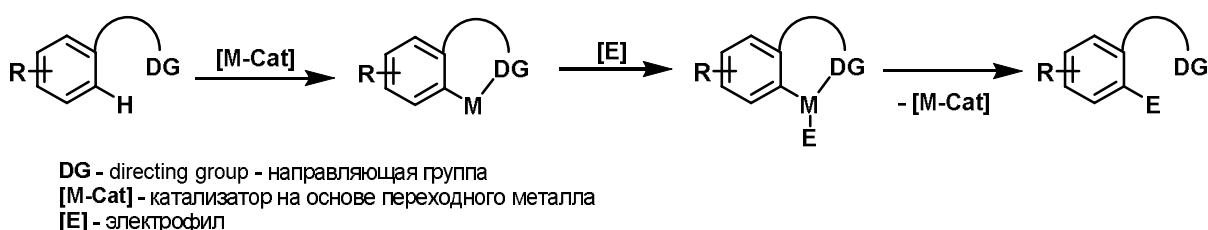


Схема 1.

DG (directing group) – направляющая группа, которая позволяет катализатору на основе переходного металла селективно активировать определенную связь С-Н субстрата. Катализатор на основе переходного металла (обычно используются Pd, Rh, Ir, Ru и др.) внедряется по связи С-Н, приводя к образованию соответствующего металлоциклического интермедиата. Последний взаимодействует с разнообразными электрофильными реагентами, давая целевой продукт и высвобождая каталитическую частицу [2].

Таким образом, металлкатализируемые реакции СН-активации позволяют объединить два действия – обрыв связи С-Н и превращение интермедиатов в продукты – в одном процессе или в одном каталитическом цикле, упрощая химический синтез, что соответствует принципу экономии атомов [3].

Список литературы:

1. Daugulis O., Do H. Q., Shabashov D. Palladium-and copper-catalyzed arylation of carbon–hydrogen bonds // Accounts of chemical research. – 2009. – Vol.42. – № 8. – P.1074-1086.
2. Chen Z., Wang B., Zhang J., Yu W., Liu Z., Zhang Y. Transition metal-catalyzed C–H bond functionalizations by the use of diverse directing groups // Org. Chem. Front. – 2015. – V.2. – № 9. – P. 1107-1295.
3. Gensch T., Hopkinson M.N. Glorius F., Wencel-Delord J. Mild metal-catalyzed C–H activation: examples and concepts // Chem. Soc. Rev. – 2016. - V.45. – № 10. – P.2900-2936.

Автор:

Н.В. Дударова

Основной докладчик:

Д.А. Петропавловских

17.03.2021

РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ

ПОДЪЯЧЕВА Евгения Сергеевна
аспирантка 4-го года
группа **Эффективного катализа**

Процесс деоксигенирования заключается в расщеплении связей X–O. В реакции восстановительного присоединения (Схема 1) происходит разрыв связи C=O в карбонильных соединениях с присоединением водородсодержащих нуклеофилов.

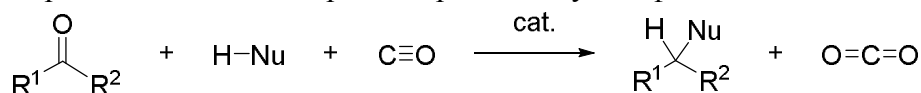


Схема 1. Реакция восстановительного присоединения

Частным случаем процесса восстановительного деоксигенирования, является восстановительное аминирование. Процесс восстановительного аминирования играет важную роль для синтеза большого числа лекарственных субстанций и природных соединений. Доступными и наиболее широко используемыми восстановительными агентами для этого процесса являются NaBH_4 , NaBH_3CN и $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$, H_2/Pd . CO/Rh является одной из перспективных восстановительных систем. В нашей работе, во-первых, была проверена возможность создания универсальной методики для каждого из пяти восстановителей, и синтеза с ее помощью репрезентативного ряда продуктов восстановительного аминирования. Во-вторых, изучены особенности совместимости функциональных групп, способных к восстановлению в разных условиях (Схема 2) [1]. Кроме того, была проведена оценка экологичности описанных методов с помощью параметра «Эффективность реакционной массы» (RME – Reaction Mass Efficiency).

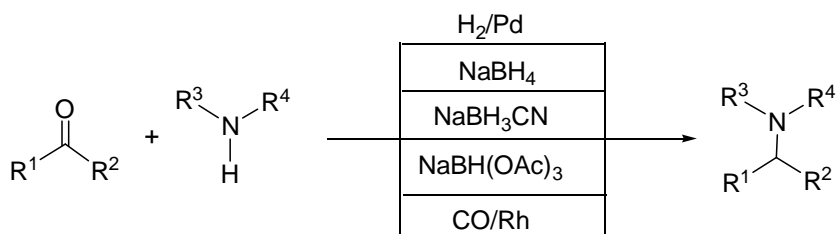


Схема 2. Восстановительные системы, используемые в реакции восстановительного аминирования

Многие каталитические системы на основе монооксида углерода не способны проводить процесс восстановительного аминирования в воде. Однако флуоренильные комплексы иридия, родия и кобальта могут преодолеть этот недостаток [2]. Флуоренил-иридий-циклопентадиенильный комплекс проявил наиболее высокую эффективность в целевом процессе. На этом катализаторе был синтезирован ряд аминов с использованием карбонильных соединений различной природы (Схема 3).

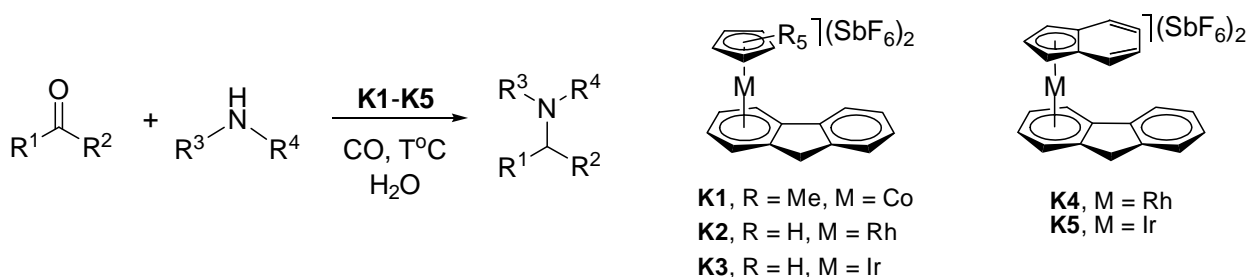


Схема 3. Процесс восстановительного аминирования в воде на флуоренильных катализаторах

На третьем этапе работы был проведен полный синтез ряда хиназолиновых алкалоидов семейства Вазицинона [3]. Предложенные методы синтеза включали от 2 до 4-х стадий, ключевой из которых являлась реакция восстановительного аминирования с использованием $\text{Fe}(\text{CO})_5$, позволяющая синтезировать трициклический фрагмент. Основными достоинствами предложенных методов являются применение дешевых и коммерчески доступных исходных материалов, а также отсутствие необходимости очистки некоторых промежуточных продуктов. Кроме полного синтеза хиназолиновых алкалоидов, было продемонстрировано два направления процесса восстановительного аминирования на $\text{Fe}(\text{CO})_5$, оптимизированы условия для каждого из них, и синтезированы два набора соединений, показывающие универсальность обоих направлений реакции (Схема 4).

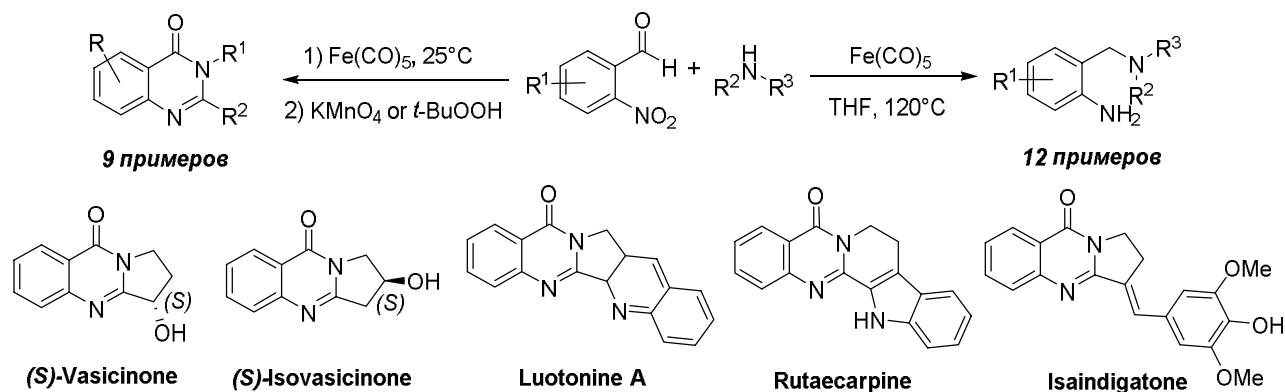


Схема 4. Восстановительное аминирование на $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и полный синтез хиназолиновых алкалоидов семейства Вазицинона

Список публикаций:

- [1] E. Podyacheva, O. I. Afanasyev, A. A. Tsygankov, M. Makarova, D. Chusov, Hitchhiker's guide to reductive amination // *Synthesis*, **2019**, 51, 2667-2677
- [2] V.B. Kharitonov, E. Podyacheva, Y.V. Nelyubina, D.V. Muratov, A.S. Peregudov, G.L. Denisov, D. Chusov, D.A. Loginov, Fluorene complexes of group 9 metals: fluorene effect and application for reductive amination // *Organometallics*, **2019**, 38, 3151-3158
- [3] O.I. Afanasyev, E. Podyacheva, A. Rudenko, A.A. Tsygankov, M. Makarova, D. Chusov, Redox condensations of o-nitrobenzaldehydes with amines under mild conditions – total synthesis of the Vasicinone family // *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 9347-9360

Автор
Руководитель

Е.С. Подъячева
с.н.с., к.х.н. Д.А. Чусов
02.03.2021

НОВЫЕ МЕТОДЫ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ЭНАНТИОМЕРНО ЧИСТЫХ α -АМИНОКИСЛОТ

СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна
аспирантка 4-го года
лаборатория Асимметрического катализа

Аминокислоты широко представлены в составе многих биологически активных соединений. Они используются в катализе в качестве органокатализаторов и в качестве лигандов в металлокомплексных катализаторах, для модификации антибиотиков и белков с целью улучшения биологических свойств. Огромная востребованность в энантиомерно обогащенных аминокислотах способствует появлению новых методов их синтеза. Поэтому целью работы стала разработка новых методов асимметрического синтеза энантиомерно чистых α -аминокислот.

Для получения α -аминокислот (α -АА), содержащих β -(1H-индол)-аланиновый фрагмент, была применена реакция *aza*-Михаэлевского присоединения к двойной связи хирального дегидроаланинового комплекса Ni(II) **1** с различными индолами в присутствии гидрида натрия (Схема 1) [1]. Были получены диастереомерные комплексы никеля (II) **2** (8 примеров) с соотношением $dr >99:1$ и с выходами в интервале 55–82%. Целевые α -АА **3** были получены с высокой энантиоселективностью ($>99\%$ *ee*) с выходами 75 и 77 % после разложения в кислой среде полученных комплексов Ni(II).

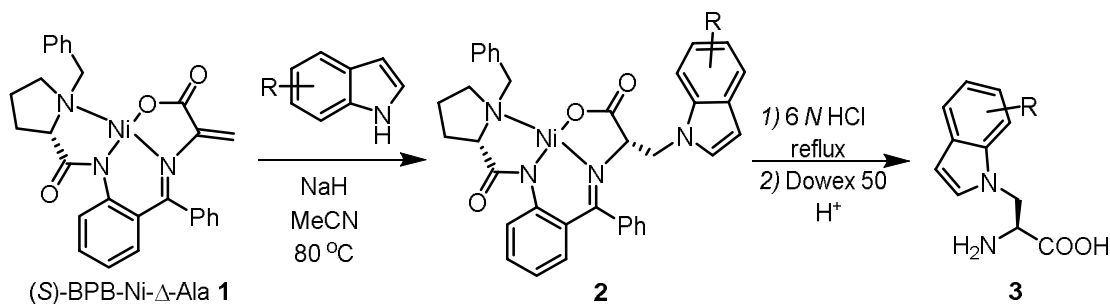


Схема 1. Реакция *aza*-Михаэлевского присоединения.

Радикальное сочетание олефинов и хирального дегидроаланинового комплекса Ni(II), катализируемое $\text{Fe}(\text{acac})_3$, позволило получить энантиомерно чистые α -АА с γ -третичными и четвертичными углеродными центрами (Схема 2) [2]. Были выделены комплексы **4** (18 примеров) с соотношением $dr >20:1$ и с выходами 42–92%. Целевые энантиомерно чистые α -АА **5** были выделены с выходами от 78 до 83 % из комплексов никеля (II) в кислой среде.

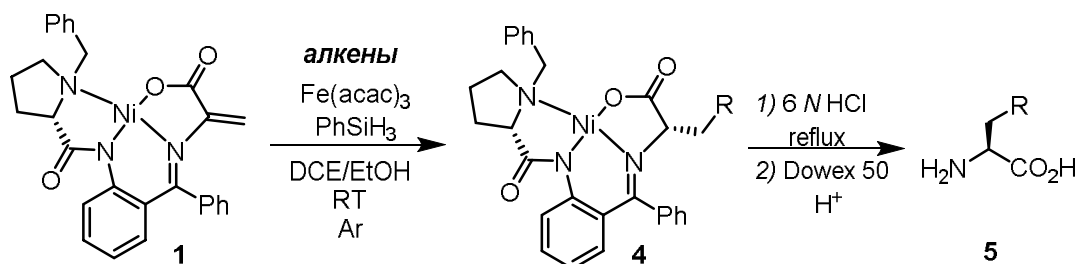


Схема 2. Радикальная реакция присоединения алкенов к двойной связи комплекса никеля.

В дальнейшем работа была сосредоточена на получении фторсодержащих α -АА.

Первый подход для получения энантимерно чистых перфторалкилсодержащих α -АА был основан на радикальной реакции перфторалкилирования комплекса **1**, инициируемой образующимся *in situ* 4-цианопиридинбороновым радикалом (Схема 3) [3]. Были выделены комплексы **6** (7 примеров) с выходами 46–70% и со значениями *dr* в интервале от 3.1:1 до >20:1. Для демонстрации возможностей был выделен с выходом 81% в энантимерно чистом виде (>99% *ee*) (*S*)-гептафторлейцин (**7**) – востребованная неприродная перфторалкилсодержащая α -АА ..

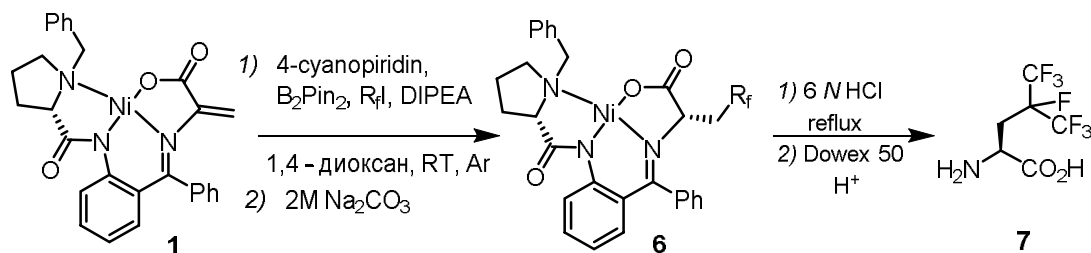


Схема 3. Радикальная реакция перфторалкилирования (*S*)-BPB-Ni- Δ -Ala.

Второй подход основан на медь(II)-катализируемой радикальной реакции сочетания борных кислот, реагента Тони и хирального комплекса Ni(II) **1** (Схема 4). Так, были синтезированы комплексы, содержащие трифторметильную группу **9**, и одновременно CF₃-группу и фенильный заместитель у α -углеродного атома аминокислотного фрагмента **8**. По стандартной методике была выделена CF₃-содержащая α -АА **10** с выходом 85 % и высокой энантиоселективностью.

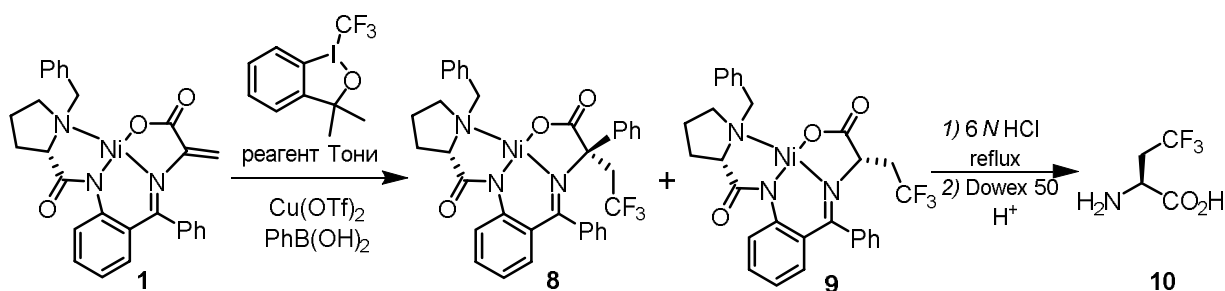


Схема 4. Радикальная реакция сочетания борных кислот, реагента Тони с комплексом никеля.

Список публикаций:

1. V.A. Larionov, T.F. Savel'yeva, M.G. Medvedev, N.V. Stoletova, A.F. Smol'yakov, Z.T. Gugkaeva, T. Cruchter, V.I. Maleev // *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, № 22, 3699–3703.
2. V.A. Larionov, N.V. Stoletova, V.I. Kovalev, A.F. Smol'yakov, T.F. Savel'yeva, V.I. Maleev // *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, № 8, 1094–1099.
3. N.V. Stoletova, A.D. Moshchenkov, A.F. Smol'yakov, Z.T. Gugkaeva, V.I. Maleev, D. Katayev, V.A. Larionov // *Helv. Chim. Acta*, **2020**, № 1. e2000193.
4. V.A. Larionov, N.V. Stoletova, V.I. Maleev // *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, № 20, 4325–4367.

Автор:

асп. Столетова Н.В.

Руководители:

д.х.н., зав. лаб. Малеев В.И.

к.х.н., с.н.с. Ларионов В.А.

02.03.2021

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С БИОМОЛЕКУЛАМИ

УСТИМОВА Мария Алексеевна

аспирантка 3-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Стириловые красители являются перспективным классом для разработки флуоресцентных зондов для биомолекул в клетках. Целью настоящего диссертационного исследования является синтез различного состава и строения бисстириловых красителей, изучение их связывания с биомолекулами а также влияния их структуры на модель и эффективность комплексообразования. Задачей 3-го года исследований являлся синтез заряженных бисстириловых красителей несимметричной структуры, в которых моностириловые фрагменты связаны между собой различными по структуре линкерами, и изучение влияния строения красителя на эффективность и селективность связывания с дц-ДНК и РНК.

В данной работе были синтезированы различные по структуре гетеро-димерные стириловые красители, в которых хромофоры были связаны между собой через гетероциклический фрагмент пропиловым линкером (**1**), через гетероциклический и О-фенильный фрагмент бутильным (**2**) и содержащим триазольный фрагмент (**3**) линкерами. (Схема 1) Благодаря наличию в структурах **1**, **2**, **3** двух различных хромофоров, в них реализуется резонансный перенос энергии (FRET), что увеличивает Стоксов сдвиг красителей.

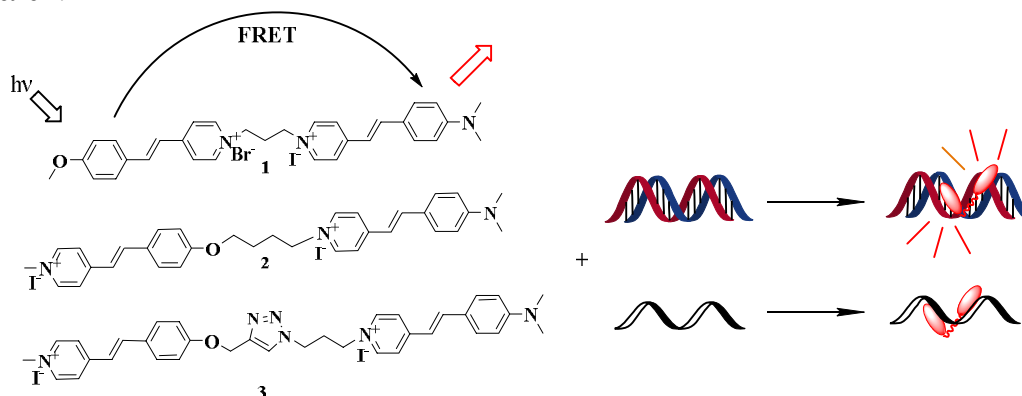


Схема 1

Исследование взаимодействия лигандов с дц-ДНК (тимуса теленка) и РНК (печени теленка) проводилось с использованием различных физико-химических методов. Для всех трех красителей было показано, что комплексообразование с дц-ДНК происходит путем залегания в малую бороздку, которое сопровождается батохромным сдвигом спектра поглощения, увеличением интенсивности флуоресценции (до 150 раз) и появлением индуцированного сигнала в спектрах кругового дихроизма (КД). Для красителя **1** разгорание флуоресценции при связывании с дц-ДНК оказалось наименее интенсивным (в 15 раз). При взаимодействии лигандов **2**, **3** с ДНК наблюдался более интенсивный флуоресцентный отклик, чем при комплексообразовании с РНК, что указывает на более высокую аффинность красителей к дц-ДНК.

Список публикаций:

1. Panchenko P.A., Efremenko A.V., Feofanov A.V., Ustimova M.A., Fedorov Y.V., Fedorova O.A. Ratiometric Detection of Mercury (II) Ions in Living Cells Using Fluorescent Probe Based on Bis (styryl) Dye and Azadithia-15-Crown-5 Ether Receptor //Sensors. – 2021. – Vol. 21. – P. 470.

Автор:

Руководители:

Устимова М.А.
проф., д.х.н. Федорова О.А.
д.х.н. Федоров Ю.В.
02.03.2021

ОБОХ

ПРИМЕНЕНИЕ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

*КИМ Элеонора Егоровна
аспирантка 2-го года*

*02.00.03 «Органическая химия», 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»
Содоклад к работе Устимовой Марии Алексеевны*

Стириловыми красителями называются соединения, стоящие из электронодефицитного гетероциклического кольца и богатого электронами ароматического кольца, соединенных друг с другом двойной связью для создания протяженной π -сопряженной системы. Молекулы данных соединений могут быть как нейтральными, так и заряженными.

За счет наличия ценных свойств стириловых красителей в настоящее время резко возросло количество исследований, посвященных их синтезу и применению в областях высоких технологий. Яркая флуоресценция, часто выдающаяся фотостабильность, широкий спектр флуоресцентных реакций в зависимости от химической структуры и легкость химической модификации делают стириловые красители перспективными кандидатами для разработки новых высокофлуоресцентных зондов.

Одной из распространенных и широко развивающихся в настоящее время областей применения стириловых красителей является их использование в качестве сенсоров для биологических объектов. В зависимости от химического состава и строения соединений, они могут применяться для детекции двухцепочечной и квадруплексной ДНК и одноцепочечной РНК, причем механизм связывания с ними может осуществляться по различным типам взаимодействия [1]. Также их используют для визуализации амилоидных бляшек и окрашивания ферментов [2], мечения белка сывороточного альбумина [3], визуализации клеточных структур: ядра, митохондрий и мембраны [4] и для многих других целей.

Таким образом, синтез, изучение фотофизических свойств и исследование взаимодействий стириловых красителей с биологическими объектами является перспективной и актуальной в настоящее время темой для научного исследования.

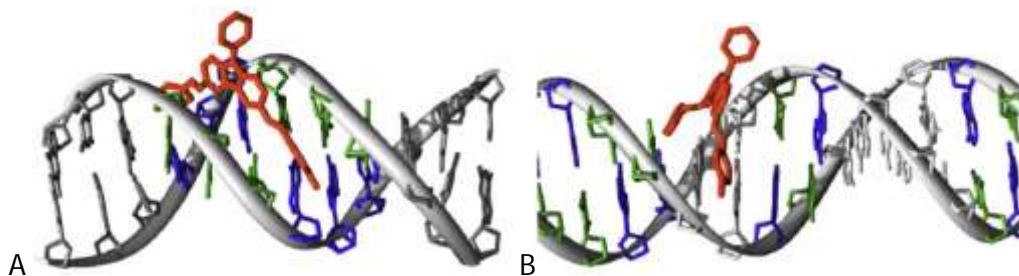


Рисунок 1. Залегание молекулы бисстирилового красителя в малую (А) и большую (В) бороздку дц-ДНК.

Литература:

- [1] Ditmangklo B., Taechalerpaisarn J. et. al. Clickable styryl dyes for fluorescence labeling of pyrrolidinyl PNA probes for the detection of base mutations in DNA // Org. Biomol. Chem. – 2019 – №45 – p.9675-9820
- [2] Deligeorgiev T., Vasilev A. et al. Styryl dyes – synthesis and applications during the last 15 years // Color. Technol. – 2010 – V.126 – p.55-80
- [3] Kurtaliev E. Spectroscopic Study of the Interaction of Styrylcyanine Dyes Sbo, Sil and Their Derivatives with Bovine Serum Albumin // J. Fluoresc. – 2011 – V.21 – p.1713-1719
- [4] Molecular Probes Handbook / под ред. Johnson I., Spence M. – Life Technologies, 2010 – 965p

Автор:

Ким Э.Е., 17.03.2020

Основной докладчик:

Устимова М.А., 17.03.2020

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ КАМФОРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА

ФАТКУЛИН Артемий Ренатович

аспирант 1-го года

группа **Эффективного катализа**

Камфориламиновый фрагмент – важный элемент структуры многих практически значимых молекул. Очевидный способ создания такого фрагмента – прямое восстановительное аминирование камфоры. Его осуществление, однако, остается трудной задачей ввиду высокой стерической загруженности и, как следствие, высокой инертности камфоры. Известные протоколы представляют собой многостадийные процессы с использованием жестких условий и продолжительных времен реакций. Ввиду актуальности данной проблемы, в отчетный период была поставлена задача разработать метод прямого восстановительного аминирования камфоры. В качестве восстановителя был выбран пентакарбонил железа.

В рамках исследования установлены общие закономерности протекания данной реакции. Так, в реакцию были введены алифатические первичные и циклические вторичные амины с различными функциональными группами, причем с первичными аминами реакция протекала диастереоселективно с образованием экзо-аддукта, в то время как использование циклических вторичных аминов вело к смеси диастереомеров с преобладанием эндо-изомера. С помощью разработанного протокола проведено восстановительное аминирование фенхона, в результате чего диастереоселективно образовался эндо-аддукт. Насколько нам известно, на текущий момент это единственный пример прямого восстановительного аминирования фенхона.

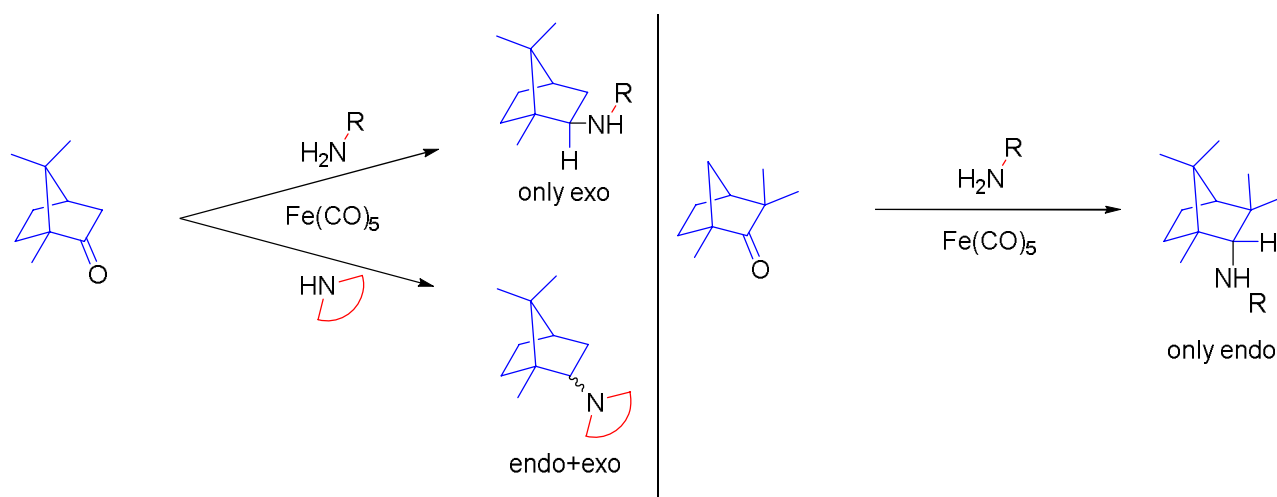


Схема 1. Восстановительное аминирование камфоры и фенхона.

[1] O. I. Afanasyev, A. R. Fatkulin, P. N. Solyev, I. Smirnov, A. Amangeldyev, S. E. Semenov, D. Chusov. Direct Reductive Amination of Camphor Using Iron Pentacarbonyl as Stoichiometric Reducing Agent: Features and Limitations // *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 6289–6294.

Автор:

Руководитель:

Фаткулин А. Р.

Чусов Д. А., 02.03.2021

ОБОХ

МЕТОДЫ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ КАМФОРЫ

ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна

аспирантка 1-го года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

02.00.04 «Физическая химия»

Содоклад к работе Фаткулина Артемия Ренатовича

Среди множества существующих методов модификации аминов восстановительное аминирование является одним из наиболее применяемых и удобных. На данный момент около 21% современных коммерчески успешных фармацевтических препаратов получают с использованием восстановительного аминирования [1]. Тем не менее, восстановительное аминирование стерически затруднённых субстратов, таких как камфора, остаётся проблематичным [2].

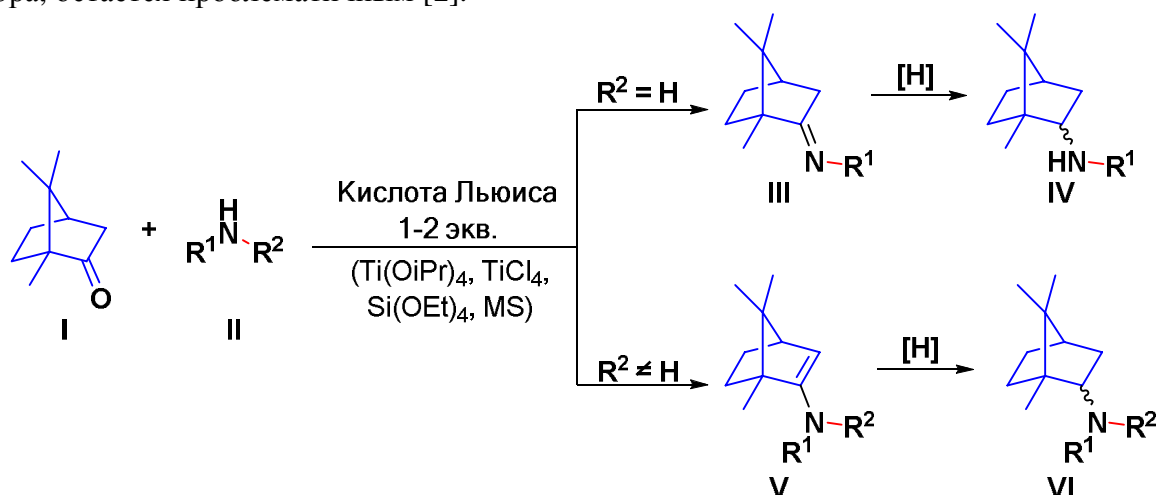


Схема 1

Стандартный способ восстановительного аминирования камфоры, включает две стадии: получение иминов (**III**, **V**), и их дальнейшее восстановление до аминов (**IV**, **VI**) (Схема 1) [3]. В большинстве случаев первый этап этого процесса требует достаточно жестких условий. Например, для получения имиона из камфоры и 1-фенилэтиламина необходим нагрев при 150°C в течение 5-10 дней [4]. Дальнейшее восстановление полученных соединений также может быть затруднительным. Как правило, в качестве восстановителей используются боргидриды и цианоборгидриды натрия в избытке или в комбинации с хлоридами никеля и кобальта [4, 5]. Также существует только один пример эффективного прямого восстановительного аминирования камфоры без внешнего источника водорода, где в качестве восстановителя используется монооксид углерода [5].

Список литературы:

1. Afanasyev O. I. et al. Reductive amination in the synthesis of pharmaceuticals //Chemical reviews. – 2019. – Т. 119. – №. 23. – С. 11857-11911.
2. Afanasyev O. I. et al. Direct reductive amination of camphor using iron pentacarbonyl as stoichiometric reducing agent: features and limitations //European Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Т. 2020. – №. 39. – С. 6289-6294..
3. Chandrasekhar S., Reddy C. R., Ahmed M. A Single Step Reductive Amination of Carbonyl Compounds with Polymethylhydrosiloxane-Ti(OⁱPr)₄ //Synlett. – 2000. – Т. 1655. – С. 1055..
4. Tilly D. et al. (Chiral) lithium–(magnesium–) zinc and lithium–cobalt combinations as dual reagents for aromatic deprotonation and aryl transfer to aldehydes //Tetrahedron. – 2012. – Т. 68. – №. 42. – С. 8761-8766.
5. Podyacheva E. et al. Hitchhiker’s guide to reductive amination //Synthesis. – 2019. – Т. 51. – №. 13. – С. 2667-2677.

Автор
Основной докладчик

Е.С. Гуляева
А.Р. Фаткулин
17.03.2021

СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ CF₃-ПРОИЗВОДНЫХ ОРНИТИНА, ЛИЗИНА И ИХ ФОСФОРНЫХ АНАЛОГОВ

ФИЛИПОВА Анна Николаевна

аспирантка 3-го года

лаборатория Экологической химии

Благодаря разнообразной реакционной способности кратных связей ненасыщенные производные α -аминокислот являются уникальными строительными блоками в биоорганической химии. Их часто используют в ряде полезных синтетических трансформаций, включая металлокатализируемые реакции C-H активации, с целью введения дополнительных функциональных групп или радиоактивных меток. Кроме того, ненасыщенные α -аминокислоты широко используются для ограничения гибкости боковой цепи при разработке лекарств на основе пептидов. В то же время известно, что α -аминокислоты, содержащие фторметильные группы в α -положении, способны функционировать как высокоселективные ингибиторы пиридоксальфосфатзависимых ферментов, проявляя при этом широкий спектр биологических свойств.

Ранее нами была исследована медь(I)-катализируемая реакция гидроаминирования фторсодержащих α -алленил- α -аминокарбоксилатов первичными и вторичными аминами (схема 1а), что позволило разработать эффективный метод синтеза серии новых производных *E*-дегидроорнитина. Продолжая исследования в данной области, в отчетный период нами изучена возможность удлинения боковой цепи α -CF₃- α -аминокислот с помощью реакции α -алкинилпроизводных с параформальдегидом в присутствии аминов при катализе солями меди. Однако, было установлено, что в данных условиях реализуется реакция Манниха, приводя к образованию соответствующих ненасыщенных CF₃-производных лизина (схема 1б). Процесс также успешно осуществляется и в случае α -аминофосфонатов.

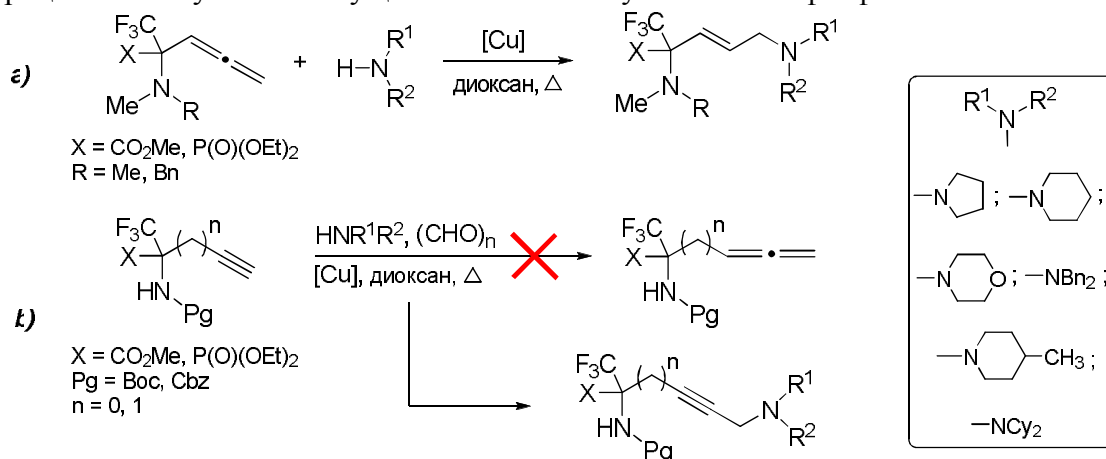


Схема 1

Список публикаций

Philippova A., Vorobyeva D., Monnier F., Osipov S. Synthesis of alpha-CF₃-substituted *E*-dehydroornithine derivatives via copper(I)-catalyzed hydroamination of allenes // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – V. 18. – №. 17. – P. 3274-3280.

Автор:

Руководитель:

А. Н. Филиппова
зав. лабораторией, д.х.н. С. Н. Осипов
02 марта 2021г.

ОБОХ

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОКИСЛОТ

ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна

аспирант 3-го года

02.00.08 – Химия элементарорганических соединений

Содоклад к работе Филипповой Анны Николаевны

Как известно, α -аминокислоты небелкового происхождения широко используются в качестве строительных блоков для направленной модификации биоактивных пептидов в синтезе новых лекарственных препаратов. Однако, узкий набор функциональных групп, встречающихся в таких соединениях, ограничивает возможности их применения. В этой связи разработка эффективных методов синтеза новых представителей ряда α -аминокислот, а также методов их прямой функционализации, имеют большой как теоретический, так и фундаментальный интерес [1].

В частности, основными объектами изучения являются непредельные аминокислоты, содержащие двойную, тройную связи или алленовую систему в боковой цепи (схема 1), поскольку способны подвергаться широкому ряду химических трансформаций, позволяющих вводить в структуру этих соединений целый ряд важных функциональных групп: $-\text{Ar}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{NO}_2, \text{NH}_2$), $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), $-\text{OH}$ и др (схема 1). Среди возможных трансформаций преобладают металлокатализируемые кросс-сочетания, такие как реакции Хека, Стилле, Сузуки, Соногаширы, в некоторых случаях в комбинации с реакциями циклоприсоединения, а также метатезиса олефинов [1,2].

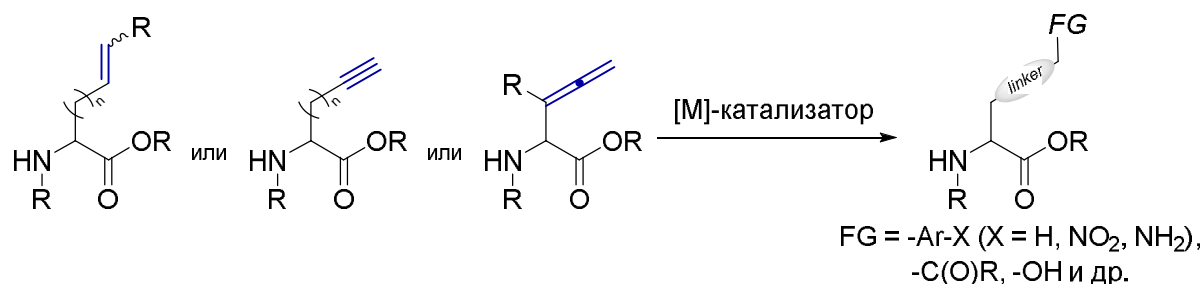


Схема 1

При этом особый интерес представляют аминокислоты, содержащие в своей структуре фармакофорную трифторметильную группу. Такие производные способны необратимо ингибировать ряд пиридоксальфосфатзависимых ферментов, проявляя при этом разнообразную биологическую активность. [3,4]

Список литературы

1. Kaiser, J., Kinderman, S. S.; van Esseveldt, B. C. J.; van Delft, F. L.; Schoemaker, H. E.; Blaauw, R. H.; Rutjes, F. P. J. T. *Org. Biomol. Chem.*, 2005, 3, 3435-3467.
2. Rutjes, F. P. J. T.; Wolf, L. B.; Schoemaker, H. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 24, 4197-4212.
3. Husmann, R., Sugiono, E., Mersmann, S., Raabe, G., Rueping, M., Bolm C., *Org. Lett.* 2011, 13, 5, 1044-1047.
4. Vorobyeva, D. V., Peregudov, A. S., Rösenthaller, G. V., Osipov, S. N. *J. Fluor. Chem.* 2015, 175, 60-67.

Автор:

И.К. Гончарова, 17.03.2021

Основной докладчик:

А.Н. Филиппова, 17.03.2021

ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИЯ ХИРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРОВ ПУТЕМ ФОРМИРОВАНИЯ СЕТОК МОФ

ХРОМОВА Ольга Викторовна

аспирантка 2-го года

лаборатория **Асимметрического катализа**

Стереохимически инертные, положительно заряженные, хиральные октаэдрические комплексы Co(III) ранее показали себя в качестве эффективных межфазных катализаторов в асимметрических реакциях. В нашей лаборатории была получена целая библиотека хиральных катализаторов на основе солей Co(III) и NNO-донорных лигандов – оснований Шиффа. Все полученные комплексы хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, и катализ протекает в основном в гомогенной среде. Хотя гомогенный катализ считается более селективным и простым при изучении механизмов реакций, но главная проблема в этом случае – отделение гомогенного катализатора от продуктов реакции. Переход к гетерогенным каталитическим системам решает данную проблему, тем самым являясь более привлекательным, в особенности для промышленности.

Одним из известных способов гетерогенизации систем является встраивание органической молекулы в качестве линкера в металл-органические каркасы (metal organic frameworks, MOFs). Хиральные октаэдрические комплексы Co(III) являются стабильными, а в реакциях ведут себя как классические органокатализаторы. Поэтому, мы решили модифицировать кобальтовые комплексы известной структуры введением в молекулу заместителя с карбоксильной группой.

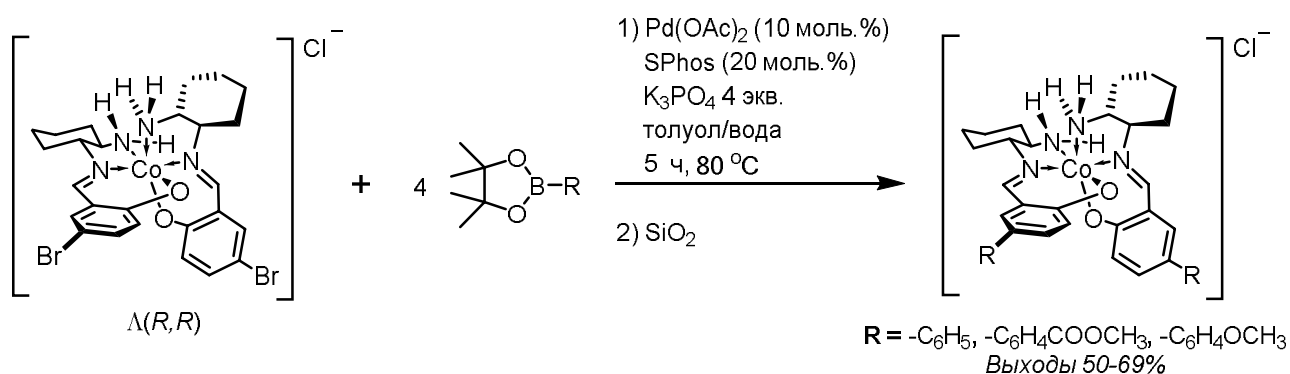


Схема 1. Реакция кросс-сочетания Сузуки

Были синтезированы новые диастереомерные комплексы Co(III) из (*R,R*)-циклогександиамина и 5-бромсалицилового альдегида $\Lambda(R,R)$ и $\Delta(R,R)$ -конфигураций в соотношении 2.5:1. $\Lambda(R,R)$ -комплекс был протестирован в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры с рядом арилбороновых эфиров. Сложноэфирный фрагмент в модифицированном комплексе был гидролизован в щелочной среде до карбоксильной группы, тем самым открывая возможность для дальнейшей гетерогенизации хирального катализатора с помощью построения МОФов.

Все комплексы охарактеризованы методами ЯМР, элементным анализом, для $\Lambda(R,R)$ -комплекса имеются данные РСА. Каталитическая активность новых комплексов успешно продемонстрирована на модельной реакции присоединения Михаэля.

Автор:

асп. О.В. Хромова

Руководители:

д.х.н., зав. лаб. В.И. Малеев

к.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов

02.03.2021

ОБОХ

ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУИРОВАНИЯ ХИРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ДЛЯ АССИМЕТРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА

МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна

аспирант 2-ого года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Хромовой Ольги Викторовны

Разработка новых универсальных гетерогенных катализаторов для различных асимметрических превращений давно вызывает большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и в сфере промышленности. Одной из последних разработок в этой области стало применение металл-органических каркасных структур (metal-organic frameworks, MOFs) в качестве энантиоселективных катализаторов [1]. Хиральные металл-органические каркасы представляют собой многомерные структуры, состоящие из ионов или кластеров металлов, связанных друг с другом посредством органических мостиковых лигандов (схема 1). За счёт особенностей строения, MOF обладают разнообразными свойствами, что позволяет использовать их как материалы в широком спектре областей применения – особенно выделяют способность к адсорбции и разделению газов, магнитные свойства MOFов и высокую каталитическую активность [1-3].

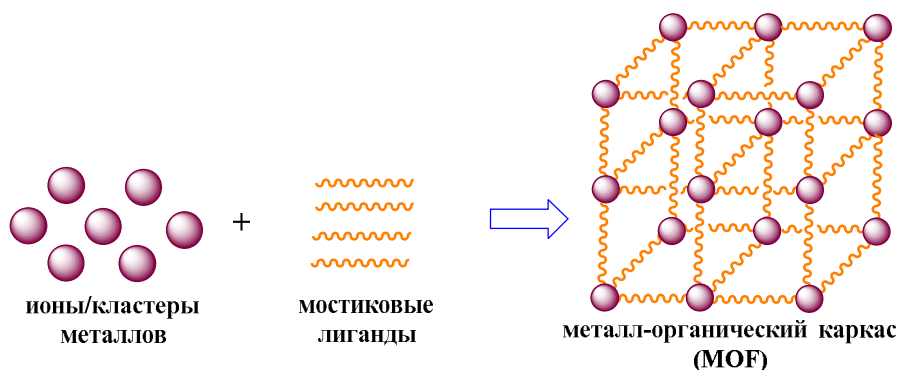


Схема 1. Общая схема синтеза MOF.

Гетерогенная природа MOFов и практически неограниченный диапазон варьирования каталитических свойств (за счет изменения природы металла, размера и хиральности органических лигандов) делают их более выгодными по сравнению с традиционными хиральными катализаторами. Однако, потенциал применения MOF в гетерогенном асимметрическом катализе ограничивается строгими требованиями к их структуре [1]. Принимая во внимание вышеизложенное, было разработано несколько стратегий конструирования хиральных MOF как асимметрических катализаторов [1,3], основные концепции которых будут подробнее рассмотрены в докладе.

Список литературы

- [1] K. Kim et al. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1196–1231
- [2] A.V. Artem'ev, V.P. Fedin. *Russ. J. Org. Chem.*, **2019**, *55*, 800-817
- [3] S. Tanase et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2018**, *5*, 1512-1523

Автор:

Миняйло Е.О. 16.03.2021

Основной докладчик:

Хромова О.В. 16.03.2021

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ С-N С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич

аспирант третьего года

группа **Эффективного катализа**

Разработка новых атом-эффективных и селективных методов является важной задачей современной органической химии. Основным исследовательским направлением нашей группы является изучение реакций восстановительного присоединения с использованием монооксида углерода или его эквивалентов в качестве восстановителя (Схема 1). Было показано, что в этой реакции может быть использован широкий круг нуклеофилов с образованием связей С-N, С-С и С-О. Однако список электрофилов, используемых в данном методе, до настоящего времени был ограничен только альдегидами и кетонами.

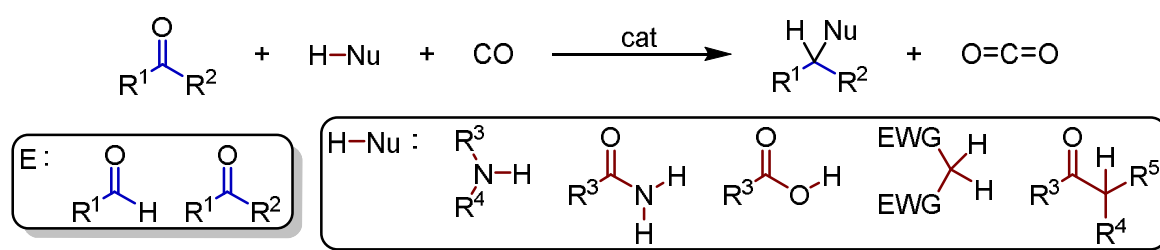


Схема 1. Реакции восстановительного присоединения с использованием монооксида углерода в качестве восстановителя

Цеолиты находят широкое применение в катализе, где они используются как сами по себе в качестве катализаторов, так и в качестве подложек для металлов. Ключевой особенностью цеолитов является их высокая кислотность, по сравнению с часто используемыми углеродными подложками. Мы предположили, что использование цеолитов в качестве подложек в реакциях восстановительного присоединения позволит дополнительно активировать субстраты и катализатор, тем самым открывая возможность для новых превращений.

В ходе данной работы нам удалось показать, что родий, нанесенный на цеолит, может эффективно катализировать реакцию восстановительного аминирования карбонильных соединений (Схема 2а). В то время как комбинация родия и кобальта на цеолите позволяет проводить восстановительное раскрытие циклических простых эфиров (Схема 2б). Данное превращение является расширением концепции восстановительного присоединения с использованием монооксида углерода в качестве восстановителя.

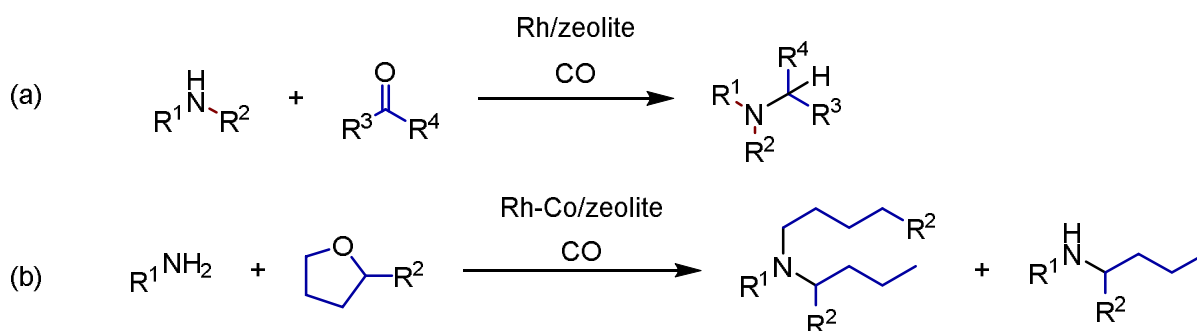


Схема 2. Восстановительное присоединение аминов к различным электрофилам

Автор
Руководитель

А.А. Цыганков
с.н.с., к.х.н. Д.А. Чусов
02.03.2021

ОБОХ

ЦЕОЛИТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ И НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

САРАЧЕНО Даниэле

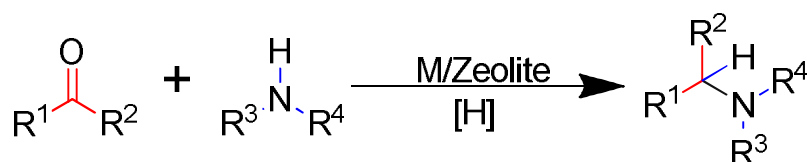
выпускник ВХК РАН

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Цыганкова Алексея Анатольевича

Современный промышленный катализ сложно представить без пористых твёрдых веществ, которые могут выступать в качестве катализаторов, носителей катализаторов и адсорбентов [1,2]. Основную часть таких веществ составляют цеолиты природного и искусственного происхождения. Высокая термическая и химическая стойкость, уникальная структура, площадь поверхности, достигающая сотен квадратных метров на грамм, всё это обеспечило широкое применение цеолитов в большом количестве таких промышленных процессов с гетерогенным кислотным катализом, как крекинг с псевдооживленным слоем, олигомеризация, ацилирование по Фриделю – Крафтсу, алкилирование бензола пропиленом или этиленом. Также возможно использование основного катализа для конденсации Кнёвенагеля. При наличии переходных металлов в каркасе, цеолиты могут проводить с высокой селективностью окислительно-восстановительные реакции [3].

Одним из применяемых цеолитов является минерал фожазит, в частности его X-модификация с соотношением $2 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3$. Раньше она использовалась в каталитическом крекинге с псевдооживленным слоем, но её вытеснила Y-модификация, однако возможность наносить на неё различные металлы и их комплексы, позволяет расширить её распространённость в катализе. И сейчас она используется как платино-палладиевый носитель в процессе гидрокрекинга. За счёт наличия кислотных центров цеолит может существенно влиять на активность и селективность процесса, проводимого на нанесённом катализаторе. Одним из процессов, который можно проводить на таком катализаторе, является восстановительное аминирование. Процесс крайне полезный за счёт образования связи C–N между карбонильным соединением и амином, что является одной из стадий в промышленном получении большинства аминов [4].



Список литературы:

1. Pérez-Ramírez, J., Christensen, C. H., Egeblad, K., Christensen, C. H., & Groen, J. C. (2008). Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews*, 37(11), 2530–2542.
2. Jiang, J., Yu, J., & Corma, A. (2010). Extra-large-pore zeolites: bridging the gap between micro and mesoporous structures. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(18), 3120–3145.
3. Liang, J., Liang, Z., Zou, R., & Zhao, Y. (2017). Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. *Advanced Materials*, 29(30), 1–21.
4. Kalbasi, R. J., & Mazaheri, O. (2015). Synthesis and characterization of hierarchical ZSM-5 zeolite containing Ni nanoparticles for one-pot reductive amination of aldehydes with nitroarenes. *Catalysis Communications*, 69, 86–91.

Автор:

Основной докладчик:

Д. Сарачено 17.03.2021

А.А. Цыганков 17.03.2021

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПИРИДИН-СОДЕРЖАЩИХ АЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОНОВ КАК КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

ЩУКИНА Анна Алексеевна

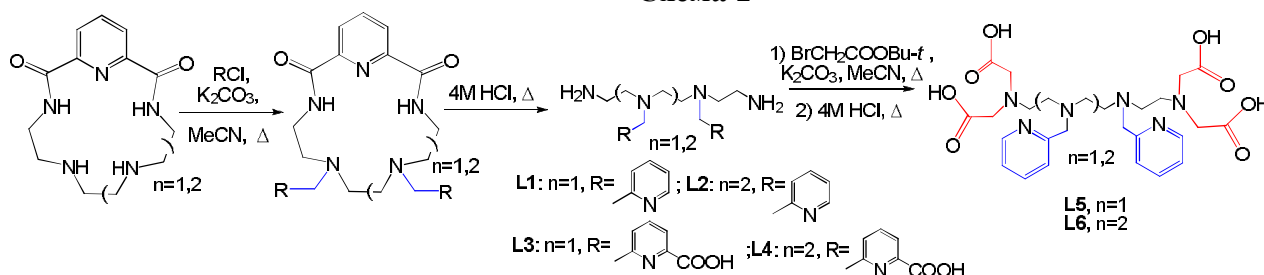
аспирантка 1-го года

лаборатория **Фотоактивных супрамолекулярных систем**

Комплексы радионуклидов с азамacroциклическими соединениями используются в качестве компонентов радиофармпрепаратов при диагностике и лечении онкологических заболеваний [1]. Среди ациклических лигандов для медицинских радионуклидов ^{64}Cu , ^{111}In , ^{177}Lu и $^{86/90}\text{Y}$ наибольшее распространение получил лиганд ДТПА (диэтилентриаминпентауксусная кислота), однако, его комплексы демонстрируют среднюю устойчивость в биологических объектах. Целью данной работы является расширение диапазона ациклических комплексонов, способных быстро и прочно связывать катионы радионуклидов в водных растворах.

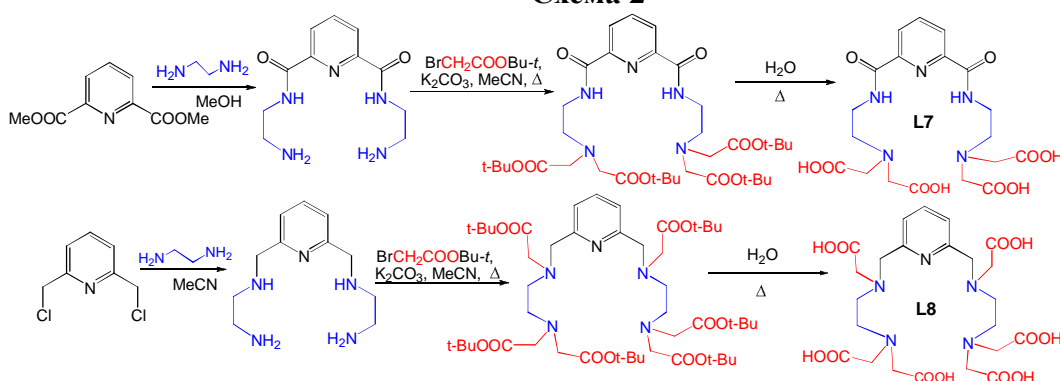
В рамках данной работы нами были предложены два метода получения ациклических лигандов. Первый метод включает гидролиз предварительно полученных N-замещенных амидных пиридин-содержащих азакраун-соединений, которые на следующем этапе модифицировали другим типом хелатирующих групп (Схема 1).

Схема 1



Другой тип ациклических лигандов был получен при аминировании этилендиамином диметилового эфира 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты и 2,6-дихлорметилпиридина с последующим алкилированием и гидролизом *tert*-бутиловых эфиров (Схема 2).

Схема 2



С помощью потенциометрического титрования были получены константы устойчивости комплексонов **L3**, **L4**, **L7**, **L8** с катионами Cu^{2+} , Bi^{3+} , Ga^{3+} , Zr^{4+} , Y^{3+} и Lu^{3+} . Показано, что самые устойчивые комплексы образуются с лигандами **L4** и **L8**.

Список литературы:

Zubenko A.D., Shchukina A.A., Fedorova O.A. Synthetic approaches to the bifunctional chelators for radionuclides based on pyridine-containing azacrown compounds // Synthesis. – 2020. - №52. Vol.07. P.1087-1095.

Автор:

Руководитель:

Щукина А.А.

д.х.н., проф. Федорова О.А.

02.03.2021

ОБОХ

КОМПЛЕКСОНЫ ДЛЯ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

МАНОХИНА *Елизавета Андреевна*

аспирантка 1-го года

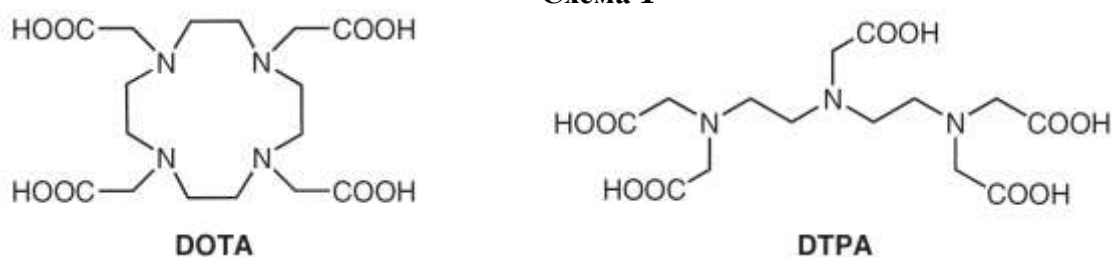
02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Щукиной Анны Алексеевны

Радиофармацевтические препараты (РФП) – диагностические или терапевтические средства, состоящие из радионуклида, связывающего его в стабильный координационный комплекс хелатора и векторной биомолекулы [1]. Для возможности применения в терапии и диагностике онкологических заболеваний радиофармпрепараты должны локализоваться на пораженном участке в концентрации, достаточной для доставки дозы цитотоксического излучения к опухолевым клеткам, и при этом быстро выводиться из крови и других здоровых органов [2].

В настоящее время распространены комплексоны на основе макроциклических и ациклических соединений, главным образом на основе лигандов DOTA и DTPA (Схема 1).

Схема 1



DOTA является одним из основных циклических комплексонов и одним из «золотых стандартов» для ряда изотопов, включая ^{111}In , ^{177}Lu , $^{86/90}\text{Y}$, ^{225}Ac и $^{44/47}\text{Sc}$, а также $^{67/68}\text{Ga}$. DTPA – один из старейших и наиболее распространенных ациклических хелаторов, используемых в радиохимии, и, как и большинство ациклических хелаторов, он может связывать многие радионуклиды при комнатной температуре за считанные минуты, однако, его комплексы менее стабильны.

Комплексоны в виде макроциклов, как правило, более кинетически инертны, чем ациклические хелаторы. Они требуют минимальных физических манипуляций во время координации ионов металлов, поскольку обладают изначально ограниченной геометрией и частично предорганизованными центрами связывания ионов металлов. Однако ациклические комплексоны способны количественно координировать радиоактивный металл менее чем за 15 минут при комнатной температуре, тогда как макроциклы часто требуют нагревания до 60–95 °С в течение длительного времени (30–90 минут) [3].

Список литературы:

1. Jamous M., Haberkorn U., Mier W. Synthesis of Peptide Radiopharmaceuticals for the Therapy and Diagnosis of Tumor Diseases // *Molecules*. – 2013. № 18. – P.3379-3409.
2. Shuang L. The role of coordination chemistry in the development of copper and rhenium radiopharmaceuticals // *Chem. Soc. Rev.* – 2004. №7. P. 445-461.
3. Price E. W., Orvig C. Matching chelators to radiometals for radiopharmaceuticals // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. № 43 – P.260.

Автор:

Манохина Е.А., 17.03.2021

Основной докладчик:

Щукина А.А., 17.03.2021

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕРЕОМЕРОВ РЯДА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

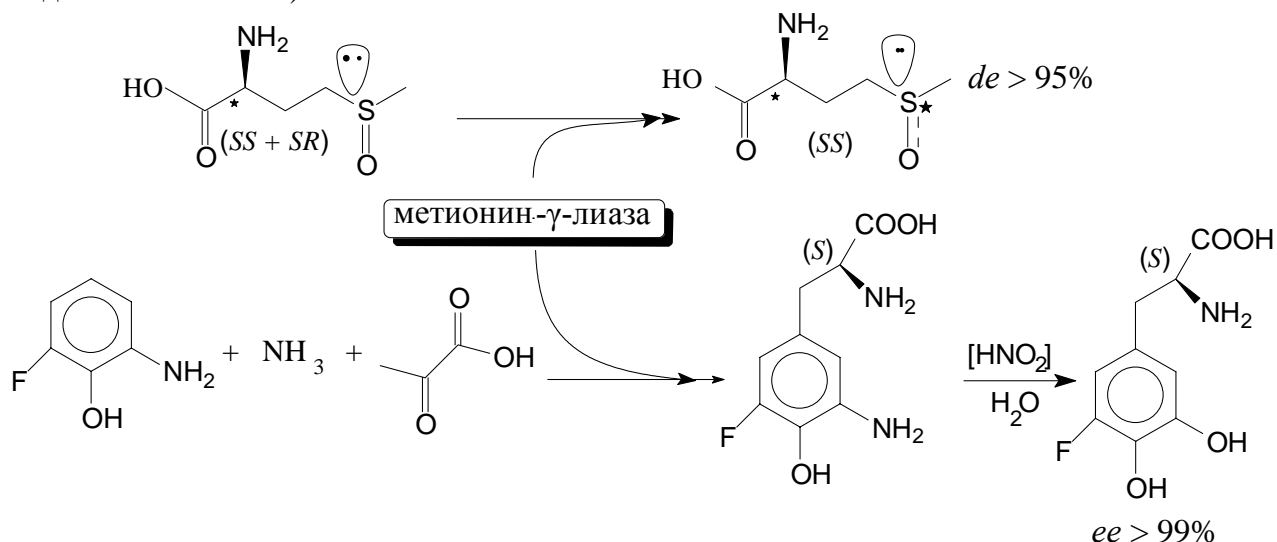
ЮФРЯКОВ Вячеслав Сергеевич

аспирант 3-го года

лаборатория Гомолитических реакций элементоорганических соединений

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

Нами впервые была обнаружена высокая стереоселективность фермента мутантной С115Н метионин γ -лиаза не только по отношению к ассиметрическому атому углерода, но и к хиральному атому серы. Это явление позволило выделить один из диастереомеров окиси метионина подходом, связанным с различием в их устойчивости по отношению к ферменту (в определенных условиях фермент катализирует стереоселективное расщепление только одного из стереоизомеров диастереомерной смеси, оставляя другой неизменным, который выделен с $de > 95\%$).



С использованием данного фермента также удалось осуществить стереоселективное получение одного из энантиомеров промежуточного продукта в синтезе 5-фтордифенилаланина с $ee > 99\%$.

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

Список публикаций:

1. патент РФ № 2712231(2020)
2. N.G.Faleev, M.A.Tsvetikova, M.M.Ilyin, V.S.Yufryakov, N.G.Kolotyrkina, V.V.Kulilova, T.V.Demidkina, K.A.Kochetkov. Unusual stereoselectivity of methionine- γ -lyase from *Citibacterfreundii* toward diastereomeric (S)-methionine S-oxide. *Mendeleev Commun.*, **2021**, 31, 1-3.

Автор:

В.С. Юфряков

Руководитель:

Зав.лаб, д.х.н., К.А.Кочетков

02.03.2021

ОБОХ

ПРИМЕНЕНИЕ ЛИПАЗ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна

аспирантка 1-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Юфрякова Вячеслава Сергеевича

Липазами называют группу водорастворимых ферментов, катализирующих реакции гидролитического расщепления липидов с образованием моно- и диглицеридов и свободных жирных кислот (рис.1); при этом наибольшее сродство фермент проявляет к сложноэфирным связям^[1].

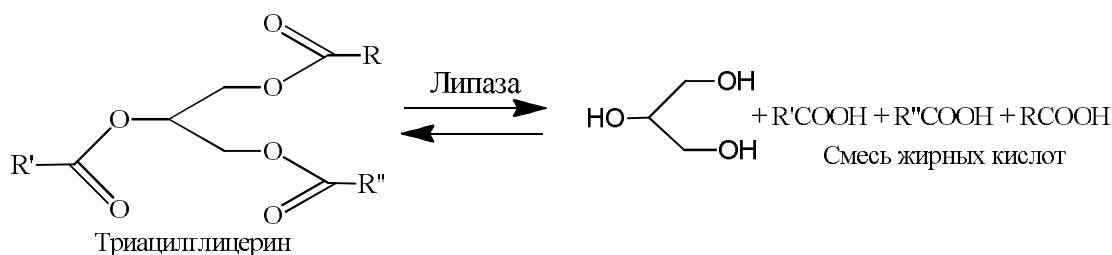


Рисунок 1. Схема расщепления сложноэфирных связей под действием липазы

Благодаря способности проявлять каталитическую активность в широких интервалах pH (от 4 до 8) и температур (от 20 до 65°C) не только в водных, но и в водно-органических средах, сфера применения липаз неуклонно расширяется. Так, например, перечисленные свойства обеспечивают потенциальную возможность их использования в органическом синтезе. В литературе описаны методы кинетического разделения рацемических смесей при помощи липаз, в частности, в качестве альтернативных способов получения стереомерно чистых соединений, что имеет высокое значение при получении биологически активных веществ и лекарственных препаратов.

Известны случаи применения липаз для разделения рацемических аминов и диаминов^[2,3], диолов^[4], гидроксиэфиров^[5] и спиртов^[6] (рис.2).

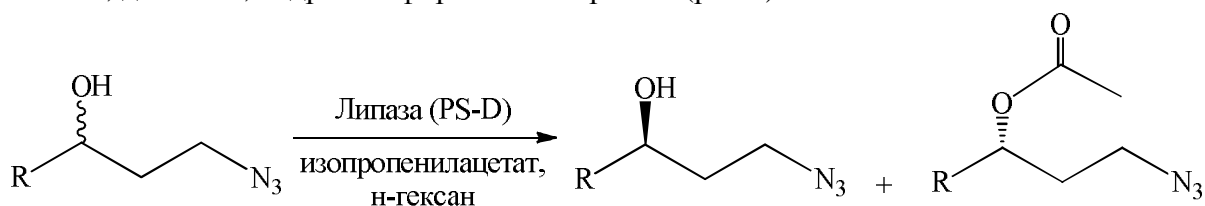


Рисунок 2. Липазно-катализируемое кинетическое разделение рацемической смеси азидоспиртов

Приведенные, катализируемые липазой реакции, включают в себя кинетическое разделение энантио- и диастереомеров в мягких условиях, которое приводит к оптически чистым продуктам. Таким образом, липаза селективно катализирует ацилирование или расщепление только одного из энантио- или диастереомеров, оставляя другой неизменным. После чего становится возможным разделить смесь стандартными физико-химическими методами.

Список литературы:

- [1] A. Svendsen, *Lipase protein engineering*, Biochim Biophys Acta. **2000**, 2, 223–228.
- [2] A. Kamal, G. B. R. Khanna, R. Ramu, T. Krishnaji, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 4783–4787.
- [3] A. Luna, I. Alfonso, and V. Gotor, *Organic Lett.* **2002**, 4 (21), 3627–29.
- [4] R. Liu, P. Berglund, H.-E. Hogberg, *Tetrahedron: Asymmetry.* **2005**, 16, 2607–2611.
- [5] P. Borowiecki, M. Bretner, *Tetrahedron: Asymmetry.* **2013**, 24, 925–936.
- [6] A. Kamal, M. S. Malik, A. Shaik, S. Azeza, *Tetrahedron: Asymmetry.* **2008**, 19, 1078–1083.

Автор:

Основной докладчик:

Ворожейкина А.В. 17.03.2021

Юфряков В.С. 17.03.2021



Блендер MultiDrive для дробления твердых, мягких или волокнистых образцов

- Встроенная система охлаждения без контакта с хладагентом
- Измерение температуры и распознавание сосудов
- Функция взвешивания – материал взвешивается перед измельчением в том же реакционном сосуде
- Высокая скорость дробления – от 3 000 до 20 000 об/мин
- 3 варианта стакана для измельчения



Стакан **MultiDrive BL 2000** с ножом
Объем – 500–2000 мл



Стакан **MultiDrive MI 400** с мешалкой
Объем – до 500 мл



Стакан **MultiDrive DI 2000 T** с диспергирующим элементом
Объем – 500–2000 мл

0025002643
0025002638

Блендер, 3000–20000 об/мин, MultiDrive control
Блендер, 3000–20000 об/мин, MultiDrive basic

3688, =
3073, =

Универсальный гомогенизатор Ultra-Turrax Tube Drive P с герметичными одноразовыми пробирками

- Диспергирование, перемешивание и перемалывание различных веществ и продуктов
- регулируемое изменение направления вращения
- Турбо-режим для кратковременного перемешивания до 8000 об/мин



Пробирка **DIS-300-SM.10**
на 300 мл для дробления
и растворения таблеток



Пробирка **BMT-50-G**
на 15–50 мл
со стеклянными шариками



Пробирка **BMT-20-S**
на 2–15 мл
со стеклянными шариками



0025005981

Гомогенизатор универсальный Ultra-Turrax Tube Drive P для пробирок 15, 50 и 300 мл

1536, =

Верхнеприводная мешалка StarVisc 200-2.5 определяет вязкость с высокой точностью во время перемешивания!

- Максимальный перемешиваемый объем – до 100 л
- Диапазон вращающего момента – до 2000 об/мин
- Определение вязкости до 100000 мПа·с
- Съёмный TFT-дисплей – возможность дистанционного управления



0025003604

Мешалка верхнеприводная до 100 л с измерением вязкости StarVisc 200-2.5 control

9405, =

Магнитная мешалка RCT digital отображает изменение вязкости

- Отображение тенденции изменения вязкости
- Меню: таймер, скорость вращения, температура, направление вращения
- Максимальный объем по воде до 20 л
- Бессрочная гарантия



| | | |
|------------|---|--------|
| 0025004601 | Магнитная мешалка, до 20 л по воде, нагрев до 310°C, 1500 об/мин, d 135 мм, RCT digital | 1188,= |
| 0020002704 | Магнитная мешалка, до 20 л по воде, нагрев до 310°C, 1500 об/мин, 130x130 мм, RCT 5 digital | 1105,= |

Верхнеприводные мешалки Micro- и MiniStar digital для малых скоростей

- Скорость, макс. — до 2000 об/мин
- Вязкость, макс. — до 60 000 мПа×с
- Крутящий момент, макс. — до 80 Н×см
- ЖК-дисплей; USB



| | | |
|------------|---|--------|
| 0025004715 | Мешалка верхнеприводная, 5 л, 50–2000 об/мин, Microstar 7.5 digital | 982,= |
| 0025004883 | Мешалка верхнеприводная, 10 л, 50–1000 об/мин, Microstar 15 digital | 1056,= |
| 0025004884 | Мешалка верхнеприводная, 20 л, 50–500 об/мин, Microstar 30 digital | 1105,= |
| 0025004885 | Мешалка верхнеприводная, 15 л, 50–2000 об/мин, Ministar 20 digital | 1056,= |
| 0025004886 | Мешалка верхнеприводная, 25 л, 50–1000 об/мин, Ministar 40 digital | 1179,= |
| 0025004887 | Мешалка верхнеприводная, 50 л, 30–500 об/мин, Ministar 80 digital | 1302,= |

Вакуумный мембранный насос VacStar с производительностью 22 л/мин

- **VacStar Digital** — с контроллером вакуума
- **VacStar Control** — библиотека растворителей, определение точки кипения, наличие конденсатора с ловушкой
- Производительность, макс. — 22 л/мин
- Устойчив к химическим воздействиям
- Датчик вакуума; регулирование скорости вращения



| | | |
|------------|--|--------|
| 0020016236 | Насос вакуумный мембранный, 2 мбар, 1,32 м³/ч, VacStar digital | 3078,= |
| 0020019065 | Насос вакуумный мембранный, 2 мбар, 1,32 м³/ч, VacStar control | 3787,= |

Термостаты твердотельные Matrix Orbital с функцией охлаждения до -15 °C!

- Высокая скорость перемешивания — до 3 000 об/мин!
- Удобный большой четкий дисплей
- Устойчивый корпус из алюминия
- Сменные блоки для пробирок 0,5 мл, 1,5, 2 мл, для 96-луночных ПЦР-планшетов



| | | |
|----------|--|--------|
| 30000747 | Термостат твердотельный, перемешивание, нагрев, от +4 до +100 °C, для пробирок 0,5 мл, Matrix Orbital F 0.5 | 2827,= |
| 30000750 | Термостат твердотельный, перемешивание, нагрев, от +4 до +100 °C, для пробирок 1,5 мл, Matrix Orbital F 1.5 | 2827,= |
| 30000753 | Термостат твердотельный, перемешивание, нагрев, от +4 до +100 °C, для пробирок 2,0 мл, Matrix Orbital F 2.0 | 2827,= |
| 30000751 | Термостат твердотельный, перемешивание, нагрев, от +4 до +100 °C, для планшета для ПЦР, Matrix Orbital FP | 2827,= |
| 30000731 | Термостат твердотельный, перемешивание, нагрев, охлаждение, от -15 до +100 °C, без термоблока, Matrix Orbital+ | 2950,= |
| 30000717 | Термостат твердотельный, без перемешивания, нагрев, охлаждение, от -15 до +100 °C, без термоблока, Matrix Orbital Delta+ | 2089,= |

Сушильные шкафы Oven 125 для быстрого нагрева до 250/300 °С

- Oven 125 basic dry с естественной конвекцией — до 250 °С
- Oven 125 control dry с принудительной конвекцией — 300 °С
- Регулируемая 10-ступенчатая вентиляция



Oven 125 basic dry



Oven 125 control dry

- Автоматическое отключение вентилятора при открытой двери
- Удобное освещение внутренней камеры
- Два больших TFT-дисплея; часы реального времени

| | | |
|------------|--|--------|
| 0020003990 | Сухожаровой шкаф 125 л, до +300 °С, Oven 125 control dry | 4198,= |
| 0020003996 | Сухожаровой шкаф 125 л, до +300 °С, стеклянная дверь, Oven 125 control dry glass | 4618,= |
| 0020003215 | Сухожаровой шкаф 125 л, до +250 °С, Oven 125 basic dry | 2965,= |
| 0020003956 | Сухожаровой шкаф 125 л, до +250 °С, стеклянная дверь, Oven 125 basic dry glass | 3262,= |

Штатив со встроенными весами Scale до 6 кг с разрешением 1 г

- Для прямого и контролируемого добавления материала образца при перемешивании.
- Удобный, четкий ЖК-дисплей
- Bluetooth — вес измеренного образца напрямую передается на нужное устройство и отображается на его дисплее

| | | |
|------------|---|-------|
| 0025004318 | Штатив со встроенными весами, 5–6000 г, Scale | 985,= |
|------------|---|-------|



Ротационные вискозиметры RotaVisc

- Диапазон вязкости — от 1 до 320 000 000 мПа·с
- Уровень точности измерения для жидкостей составляет ± 1% от диапазона измерения
- Большой TFT-дисплей; сенсорное управление
- Плавное регулирование скорости
- Возможность калибровки
- Режимы – по таймеру или непрерывная работа

| | | |
|------------|---|--------|
| 0025000310 | Вискозиметр ротационный, 1–6 000 000 мПа·с, RotaVisc lo-vi | 3898,= |
| 0025000311 | Вискозиметр ротационный, 100–40 000 000 мПа·с, RotaVisc me-vi | 3898,= |
| 0025000312 | Вискозиметр ротационный, 200–80 000 000 мПа·с, RotaVisc hi-vi I | 3898,= |
| 0025000313 | Вискозиметр ротационный, 800–320 000 000 мПа·с, RotaVisc hi-vi II | 3898,= |



Вортекс Hula Dancer

- Частота колебаний — до 2800 об/мин
- Амплитуда колебаний — 4,5 мм;
- Максимально встряхиваемый вес — 0,1 кг

| | | |
|------------|--|-------|
| 0025004320 | Вортекс, 2800 об/мин, амплитуда 4,5 мм, Hula dancer basic | 367,= |
| 0025003634 | Вортекс, 1200–2800 об/мин, амплитуда 4,5 мм, Hula dancer digital | 429,= |



Центрифуга для микропробирок 12x1,5/2 мл, до 15 700 об/мин

- Крышка открывается автоматически нажатием кнопки
- Функция быстрой остановки
- Наличие датчика дисбаланса

| | |
|------------|--|
| 0030000774 | Центрифуга 12x1,5/2 мл, 15 700 об/мин, G-L |
|------------|--|



Популярные модели ИКА

Мельница A11 basic, ножевая, с воздухонепроницаемым контейнером



- Для измельчения твердых, хрупких или неэластичных материалов с твердостью до 6 по Моосу
- Влажные и клейкие материалы могут измельчаться при добавлении воды
- Измельчение проводится ударным действием ножей, изготовленных из инструментальной стали
- Максимальная скорость, об/мин – до 28000



2900000 Мельница A11 basic, ножевая, аналитическая, до 28000 об/мин, с воздухонепроницаемым контейнером, ИКА

2 582,=

Баня масляная HBR 4 control, встроенная магнитная мешалка до 800 об/мин

- Нагревательные элементы расположены внизу корпуса бани
- В качестве жидкости для теплопередачи можно использовать масло с низкой вязкостью (50 мПа) или воду
- Встроенная магнитная мешалка для циркуляции жидкости улучшает теплораспределение
- Масляная баня поставляется с внешним датчиком температуры PT 1000.60.



20003549 Баня масляная HBR 4 control, до 200 °С, цилиндрическая, встроенная магнитная мешалка до 800 об/мин, ИКА

4 213,=

Реактор лабораторный LR 1000 basic

Система для моделирования и оптимизации химических реакций, а также процессов смешения, диспергирования и гомогенизации в условиях небольшого объема.

- Цифровой дисплей позволяет четко отслеживать скорость и температуру
- Наличие разъемов для подключения системы охлаждения к задней стенке устройства
- Регулируемая цепь аварийного отключения
- Встроенная система отключения мешалки при снятии сосуда или крышки с основания



8040100 Реактор лабораторный 300–1000 мл, 120 °С, LR 1000 basic, ИКА

7 787,=

Цена указана в евро на 01.08.2019

000 «Диаэм»

Москва

ул. Магаданская, д. 7, к. 3 ■ тел./факс: (495) 745-0508 ■ sales@dia-m.ru

www.dia-m.ru

Новосибирск
пр. Академика
Лаврентьева, д. 6/1
тел.
(383) 328-0048
nsk@dia-m.ru

Казань
ул. Парижской
Коммуны, д. 6
тел.
(843) 210-2080
kazan@dia-m.ru

С.-Петербург
ул. Профессора
Попова, д. 23
тел.
(812) 372-6040
spb@dia-m.ru

**Ростов-
на-Дону**
пер. Семашко, д. 114
тел.
(863) 303-5500
rnd@dia-m.ru

Пермь
Представитель
тел.
(342) 202-2239
perm@dia-m.ru

Воронеж
Представитель
тел.
(473) 232-4412
voronezh@dia-m.ru

Армения
Представитель
тел.
(094) 01-0173
armenia@dia-m.ru

Узбекистан
Представитель
тел.
(90) 354-8569
uz@dia-m.ru

Секция
«Физическая химия»

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР К ИССЛЕДОВАНИЮ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА (II)

Алешин Дмитрий Юрьевич

Выпускник ВХК РАН

Лаборатория ядерного магнитного резонанса

Мономолекулярные магниты (СММ) - это соединения, которые сохраняют намагниченность на молекулярном уровне, в отличие от обычных макроскопических магнитов, которые демонстрируют коллективное магнитное упорядочение. Таким образом, СММ имеют несколько потенциальных применений во многих областях, наиболее перспективным из которых является высокоплотное хранение информации.

Полученный биядерный комплекс кобальта(II) имеет необычную геометрию координационного полиэдра. Она является промежуточной между тригональной призмой (ТП) и антипризмой. Согласно данным рентгеновской дифракции монокристаллов, угол искажения равен 38° (в то время как углы искажения для ТР и ТАР равны 0° и 60° соответственно).

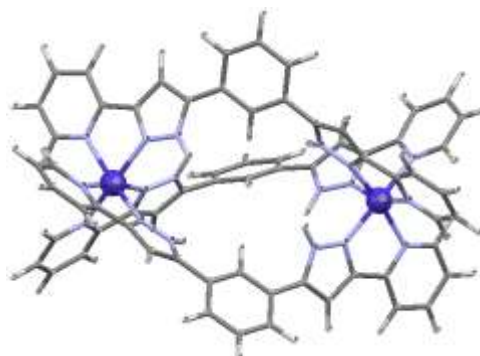


Рис. 1. Молекулярная структура полученного динуклеарного комплекса кобальта (II)

Для определения электронной структуры этого комплекса применялась ЯМР-спектроскопия и магнитометрия, что позволило определить аксиальную анизотропию ($\Delta\chi_{ax}$) и изотропное значение тензора магнитной восприимчивости. Для комнатной температуры $\Delta\chi_{ax} = 0,05 \text{ \AA}^3$ сильно ниже, чем для геометрий ТР ($0,26 \text{ \AA}^3$) и ТАР ($0,26 \text{ \AA}^3$). При сравнении данных ЯМР и магнитометрии для Co_2L_3 и аналогичных комплексов CoZnL_3 мы исключили обменную связь между двумя ионами Co^{+2} как источник такой низкой магнитной анизотропии

Список публикаций

[1] Coordination $[\text{Co}^{\text{II}}_2]$ and $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}]$ Helicates Showing Slow Magnetic Relaxation, Inorg. Chem. 2019, 58, 15, 9562–9566, Rosa Diego, Alexander Pavlov, Mohanad Darawsheh, Dmitry Aleshin, Joscha Nehrkorn, Yulia Nelyubina, Olivier Roubeau, Valentin Novikov, and Guillem Aromí

Автор:

Алешин Дмитрий Юрьевич

Руководитель:

к.х.н. Павлов Александр Александрович

МЕТОД ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МАГНЕТИЗМА КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 3D-МЕТАЛЛОВ

АРСЕНОВ Михаил Анатольевич

студент 5-ого курса факультета Высшего химического колледжа РАН Российского
химико-технологического университета им. Менделеева
02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»
Содоклад к работе Алешина Дмитрия Юрьевича

В настоящее время изучение магнитных свойств комплексов на основе переходных металлов является актуальным научным направлением с большим количеством публикаций на данную тематику [1]. Поле применения таких координационных соединений включает множество различных областей как научной, так и более практической направленности. Основными из них являются изучение структуры биологических макромолекул методом парамагнитных меток [2], изучение электронной структуры спин-кроссоверных соединений и мономолекулярных магнитов [3]. Последние необходимы для создания компактных устройств хранения информации на основе бистабильного поведения иона металла в комплексе в зависимости от внешних условий. В отличие от постоянных магнитов, где необходима коллективная кооперация внутри домена, мономолекулярные магниты способны сохранять остаточную намагниченность после выключения поля на молекулярном уровне, благодаря существованию энергетического барьера между состояниями $M_s = -S$ и $M_s = +S$, который возникает из-за наличия расщепления в нулевом поле.

Такие методы, как магнитометрия, электронный парамагнитный резонанс и спектрофотометрия являются классически используемыми для исследования магнитных свойств более полувека. Однако каждый из них имеет свои ограничения, накладываемые, например, на пробоподготовку или же на свойства исследуемого образца. Применение спектроскопии ЯМР для таких целей сравнительно мало развито, но не менее эффективно, особенно в комбинации с уже существующими методами. Основная идея данного подхода заключается в использовании химических сдвигов в спектрах ЯМР, которые отражают воздействие неспаренных электронов, создающих дополнительное локальное магнитное поле, с наблюдаемыми ядрами исследуемой молекулы, что дает возможность изучать электронную структуру парамагнитного иона металла.

Список литературы:

- [1] a) E. Coronado, *Nature Reviews Materials*, **2020**, 5, 87–104; b) X. Meng, W. Shi, P. Cheng, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 378, 134-150; c) I. Castro, M. Calatayud, C. Yuste, M. Castellano, R. Ruiz-García, J. Cano, J. Faus, M. Verdaguer, F. Lloret, *Polyhedron*, **2019**, 169, 66-77.
- [2] a) H. McConnell, B. McFarland, *Quarterly Reviews of Biophysics*, **1970**, 3, 91-136; b) M. Rabenstein, Y. Shin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1995**, 92 (18), 8239-8243; c) B. Vileno, I. Lebars, *RNA Spectroscopy*, **2020**, 217-235; d) I. García-Rubio, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **2020**, 684, 108323.
- [3] a) Tatyana A. Ivanova, Igor V. Ovchinnikov, Olga A. Turanova, Leah V. Bazan, Vladimir A. Shustov, Ruslan G. Batulin, Mikhail A. Cherosov, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2020**, 58(10), 949-956; b) L. Poggini, G. Cucinotta, L. Sorace, A. Caneschi, *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, **2018**, 29, 623–630.

Автор:

Арсенов М.А.

Основной докладчик:

Алешин Д.Ю.

17.03.2021

ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЭНЕРГИЯ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИЗ АНАЛИЗА МЕЖАТОМНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

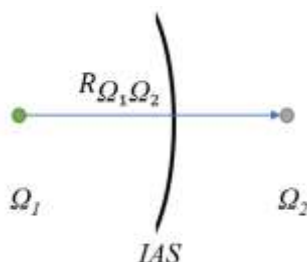
АНИСИМОВ Алексей Альбертович

студент 5-го курса РХТУ им. Менделеева

Лаборатория рентгеноструктурных исследований

Топологическая теория «Атомы в Молекулах», предложенная профессором Р. Бейдером и его коллективом, является одним из наиболее известных и цитируемых подходов к анализу электронного строения многоатомных систем в реальном пространстве. Логичное продолжение данной теории, подход Взаимодействующих Квантовых Атомов (Interacting Quantum Atoms, IQA), разработанный профессором М. Пендасом, позволяет разложить общую энергию многоэлектронной системы на меж- и внутриатомные члены, при явном вычислении одно- и двухэлектронных вкладов с помощью матриц плотности первого и второго порядка.

В центре нашего внимания оказалась межатомная обменно-корреляционная энергия взаимодействия, которая, как считается, служит причиной образования «связевых путей» в системе. Оценка ее межатомной компоненты (V_{ee}^{XC}) в теории IQA опирается на вычисление шестикратных объёмных интегралов диагональных элементов матрицы плотности второго порядка ($\rho_2^{XC}(1', 1, 2', 2)$), что, само по себе, является достаточно времязатратным. На основании представленного Р. Бейдером выражения для коммутатора $\langle [H; r^2] \rangle_\Omega$ нами был предложен упрощенный способ оценки V_{ee}^{XC} через интегралы функции электронной плотности ($\rho_1(1', 1)$) по межатомной поверхности (IAS) – поверхности нулевого потока $\rho_1(1', 1)$:



$$V_{ee}^{XC} = -\frac{1}{2} \iint_{\Omega_1 \Omega_2} \frac{\rho_2^{XC}(1', 1, 2', 2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \sim \oint_{IAS} R_{\Omega_1 \Omega_2} \cdot n \cdot \rho_1(1', 1) dS$$

В данной работе были проанализированы интегралы электронной плотности по межатомным поверхностям для набора двухатомных молекул. Было показано, что для выбранного нами ряда переход от объёмных интегралов к поверхностным вполне допустим, причем точность такого подхода оказывается выше при явном учете динамической электронной корреляции.

Список публикаций:

1. A. A. Anisimov and I. V. Ananyev. Interatomic exchange–correlation interaction energy from a measure of quantum theory of atoms in molecules topological bonding: A diatomic case // Journal of Computational Chemistry, - 2020. - Vol. 41, No. 25, P. 2213–2222.

Автор:

Руководитель:

А. А. Анисимов

К.Ю. Супоницкий

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

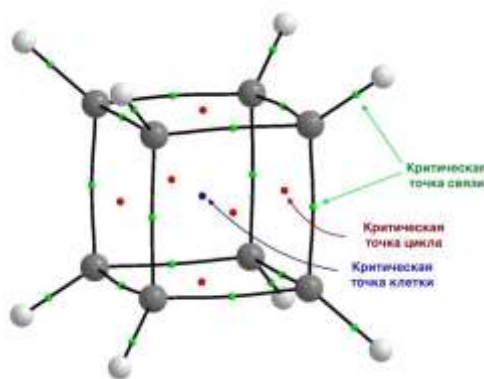
КОЛОС Андрей Владимирович

Студент 5-курса РХТУ им Д.И. Менделеева

Содоклад к работе Анисимова Алексея Альбертовича

Химики предлагают новые синтетические пути и конструируют новые материалы в соответствии с моделями, которые многим обязаны квантовой химии. Среди них огромное влияние оказала орбитальная парадигма, в основе которой лежит стандартная учебная классификация типов химических взаимодействий. Однако мы не должны забывать, что сама формулировка “химическое взаимодействие” подразумевает существование по крайней мере двух независимых, изолированных подсистем, которые взаимодействуют, и что это, строго говоря, внутренне запрещено в квантовой механике, поскольку квантово-механические системы неразрывны по своей природе. Как только происходит взаимодействие, две системы А и В запутываются.

Таким образом, все химическое мышление основано на методах, предназначенных для того, чтобы приблизительно разделить полностью взаимодействующую, неразрывную квантово-механическую систему на химически значимые взаимодействующие подсистемы. Одним из таких методов является топологическая теория Р. Бейдера «Атомы в Молекулах», построенная на анализе функции электронной плотности $\rho(r)$. Современные квантовохимические методы и рентгеноструктурный анализ позволяют получать весьма надежную информацию о функции $\rho(r)$ для конкретных химических объектов. Функция электронной плотности по своей сути является скалярным полем, определенным в реальном пространстве. Важные свойства такого поля можно выявить с помощью анализа векторного поля градиента электронной плотности $\nabla\rho(r)$, вектор градиента во всякой точке пространства указывает направление наискорейшего изменения функции. Точки, в которых величина вектора градиента равна нулю называются критическими. Существует четыре возможных типа устойчивых критических точек $\rho(r)$, и каждая из них связана с конкретным элементом структуры.



Помимо критических точек, важными элементами структуры являются связевые пути и межатомные поверхности нулевого потока электронной плотности. Межатомные поверхности разграничивают так называемые атомные бассейны – открытые подсистемы, которые могут считаться атомами в химическом представлении.

Связевые пути – это градиентные траектории (т.е. линии, в любой точке которых вектор градиента является касательной), которые соединяют критические точки связи с критическими точками ядер. Считается, что они отвечают за направленное взаимодействия между атомами.

Список литературы:

1. M. A. Spackman and D. Jayatilaka, CrystEngComm, 2009, 11, 19–32.
2. R. F. W. Bader, Atoms in Molecules: a Quantum Theory. Oxford University Press, 1994.

Автор:

Основной докладчик:

А.В. Колос
А.А. Анисимов

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛЕГКОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ВОЛОДИН Александр Дмитриевич

аспирант 4-го года

лаборатория Рентгеноструктурных исследований

Установление кристаллической структуры является наиболее достоверным способом установления строения вещества. Наиболее популярным и доступным методом для установления кристаллической структуры является рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ имеет ряд требований к исследуемому образцу. Одним из таких требований обычно является физическая и химическая устойчивость кристаллической фазы при комнатной температуре. Кристаллические фазы легкоплавких соединений термодинамически не устойчивы при температуре выше температуры плавления. Именно исследование строения легкоплавких элементоорганических соединений и является целью данной работы.

Для достижения поставленной цели нами была освоена, а позднее и модифицирована, методика роста кристаллов *in situ*. Данная методика заключается в росте кристалла в тонкостенном капилляре, установленном на головке-держателе дифрактометра. Для роста кристалла применяется метод зонной плавки, которая выполняется либо выдвиганием части капилляра из потока холодного азота (системы охлаждения дифрактометра), либо сторонним нагревательным элементом (нихромовой нитью или ИК-лазером).

Нами была разработана и сконструирована установка для кристаллизации *in situ* и написано управляющее программное обеспечение. Исследования показали, что использование зонной плавки отлично подходит для кристаллизации соединений с низкой вязкостью, но для высоковязких соединений такой подход обычно приводит к аморфизации образца. Для вязких соединений была разработана отдельная методика кристаллизации *in situ*. Она заключается в проведении неравновесной кристаллизации: а именно рост кристалла происходит во вращающемся капилляре.

На основании 56 кристаллических структур элементоорганических соединений из литературы, кристаллизованных *in situ*, были рассмотрены множество зависимостей, основанных на температуре плавления, размерах и формах молекулярных поверхностей Хиршфельда в кристалле, а также характерах и силах межмолекулярного взаимодействия [1]. В результате были выявлены особенности, присущие соединениям с низкой температурой плавления, образующих кристаллические фазы, например возможность разделения соединений на группы, основанных на отношении температуры плавления к энергии кристаллической решетки (рис. 1). Также были изучены типы галогеновых связей в данных кристаллических структурах. Выявлено, что фтор и хлор образуют в основном галогеновые связи первого типа, в то время как атомы брома и йода образуют галогеновые взаимодействия типа II.

В течение обучения в аспирантуре было установлено строение кристаллических фаз 15 элементоорганических соединений с использованием метода кристаллизации *in situ* (рисунок 2). Для октаметилциклотетрасилоксана (D4) был предложен механизм протекания фазового перехода кристалл-кристалл. Данный фазовый переход относится к типу «сдвига», а во время протекания фазового перехода молекулы принимают практически плоскую конформацию (6-7 атомов 8-членного цикла лежат в одной плоскости). Для бромдифторметилтриметилсилана были рассчитаны энергии активации диссоциации, а также пути реакции получения дифторкарбена с использованием основания Льюиса (HMPA) и без.

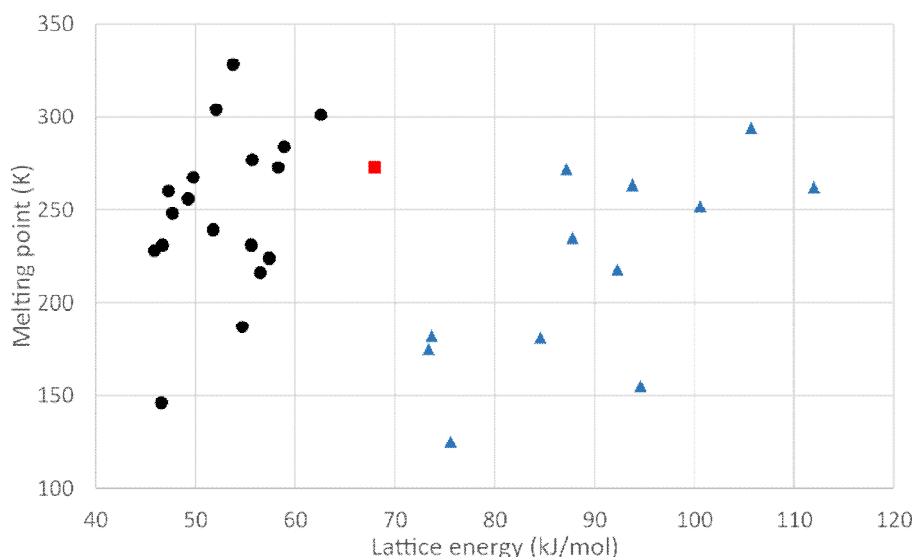


Рисунок 1. График зависимости температуры плавления от энергии кристаллической решетки. Позволяет разделить соединения на две группы (черные точки и синие треугольники). Также представлено и соединение, не подчиняющееся данному разделению (красный квадрат).

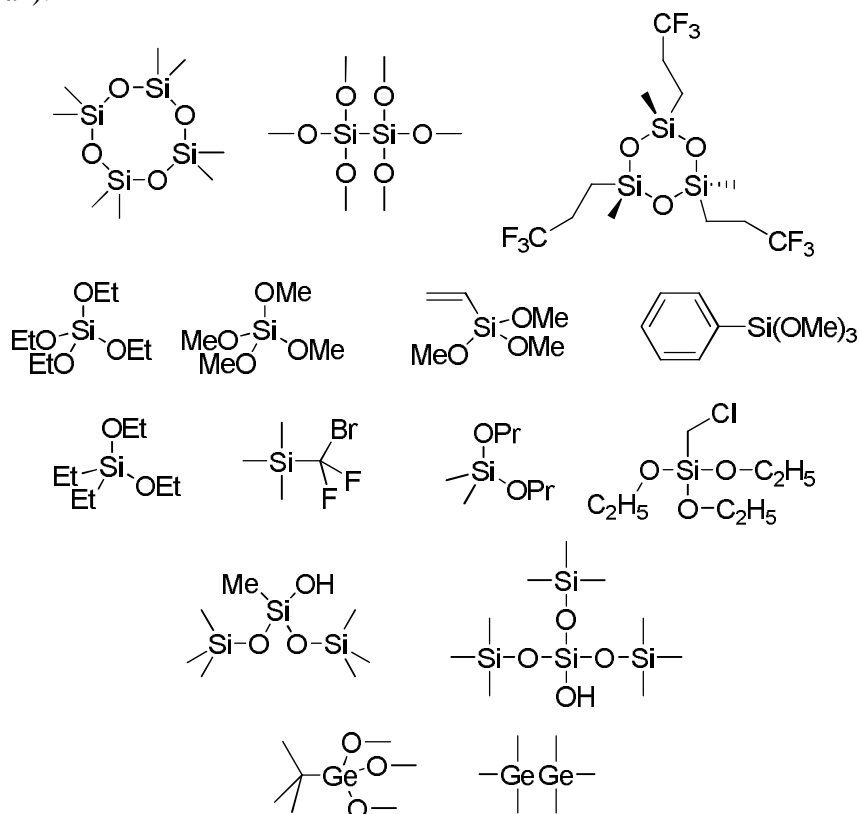


Рисунок 2. Соединения, строение которых установлено с использованием методики кристаллизации *in situ*.

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

Автор
Руководитель

А.Д. Володин
А.А. Корлюков
02.03.2021

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОМУ СКРИНИНГУ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОМБИНАТОРНОЙ ХИМИИ

ДЕНИСОВ Глеб Леонидович

аспирант 4-го года

лаборатория **Центр исследования строения молекул**

Создание новых типов функциональных материалов, под которыми чаще всего подразумевают соединения в твердом состоянии (в первую очередь кристаллическом, позволяющем использовать широко распространенные дифракционные методы для изучения их структуры), является одной из важнейших задач современной химической науки. К таким популярным типам кристаллических материалов относятся металлоорганические координационные полимеры, построенные из ионов металлов (или их кластеров) и координированных к ним органических линкеров, и водородносвязанные органические полимеры, образованные прочными водородными связями между органическими молекулами или их ионами. Они отличаются высокой пористостью и набором других практически важных свойств, лежащих в основе их успешного применения в хранении и разделении газов, в качестве катализаторов различных химических процессов и даже для установления структуры биомолекул. Кроме того, широкий выбор «строительных блоков» для металлоорганических координационных или водородносвязанных органических полимеров (органических линкеров, солей металлов или соединений, способных образовывать множество водородных связей) делает возможным тонкую «подстройку» их кристаллической структуры и определяемых ею физико-химических свойств. С другой стороны, он же частично и усложняет оптимизацию условий синтеза таких материалов (соотношения реагентов, природы растворителя, способа синтеза, температуры, давления, pH и времени реакции и даже скорости охлаждения при кристаллизации), которые в значительной степени определяют природу полученного кристаллического продукта и которые необходимо подбирать для каждого конкретного случая.

Крупные фармацевтические фирмы и биохимические центры решают аналогичную проблему сканирования многомерного химического пространства при получении той или иной кристаллической формы препарата при помощи коммерческих систем автоматизированного скрининга, которые отличаются высокой стоимостью. Однако развитие технологии 3D печати сделало такие системы доступными исследователям небольших научных организаций и химических лабораторий благодаря возможности самостоятельной разработки и изготовления различных устройств из недорогих и широкодоступных компонентов и легкости их модификации. В данной работе предложено сочетать идею 3D печати с системами автоматизированного дозирования растворов реагентов (Рис. 1) для высокопроизводительного скрининга кристаллических продуктов комбинаторной химии – металлоорганических координационных и водородносвязанных органических полимеров.

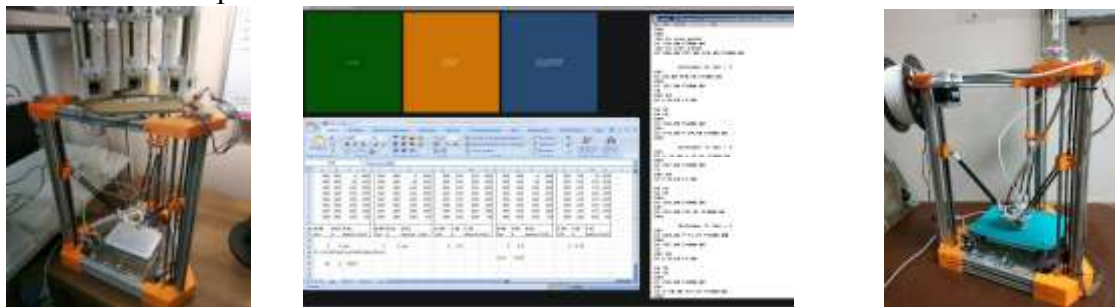


Рисунок 1. Автоматизированная установка в режиме дозирования (слева) и 3D-печати автоклава с одновременным дозированием реагентов (справа) и фото входного файла данных Excel, графического интерфейса программы для управления автоматизированной установкой и результирующего файла в формате GCODE (в центре).

В качестве «строительных блоков» были выбраны различные многоосновные кислоты (терефталевая, тримезиновая, галловая) и N-содержащие гетероциклы (в первую очередь на основе пиридина), входящие в состав металлоорганических координационных и водородносвязанных органических полимеров. Применение разработанной нами автоматизированной установки (Рис. 1, слева) в условиях параллельной сокристаллизации этих соединений в различных растворителях с последующим рентгеноструктурным анализом полученных кристаллических продуктов позволило обнаружить целую серию новых водородносвязанных органических полимеров, в том числе различающихся соотношением исходных реагентов и образующихся в виде смеси продуктов, а также определить условия, позволяющие их получать в индивидуальном виде.

Для скрининга металлоорганических координационных полимеров, получаемых в сольвоотермальных условиях в виде качественных монокристаллов для установления их структуры при помощи рентгеноструктурного анализа, созданная установка была доработана до полноценного 3D принтера для печати автоклавов из полипропилена, обладающего необходимой термической и химической устойчивостью, с возможностью автоматизированного дозирования реагентов (Рис. 1, справа) непосредственно в процессе 3D печати. Тестирование в условиях параллельного сольвоотермального синтеза металлоорганических координационных полимеров в зависимости от природы органических линкеров, выбранных среди перечисленных выше кислот и N-содержащих оснований, солей переходных металлов, растворителей и условий синтеза/кристаллизации позволило получить серию как хорошо известных, так и новых металлоорганических координационных полимеров (Рис. 2, справа), в том числе содержащих одновременно разные ионы металлов.



Рисунок 2. Водородносвязанный органический полимер (слева) и металлоорганический координационный полимер (справа) на основе производных терефталевой кислоты.

Разработанный подход и автоматизированные установки для высокопроизводительного скрининга металлоорганических координационных и водородносвязанных органических полимеров могут быть использованы другими научными группами в России, не имеющими доступа к необходимому дорогостоящему оборудованию, для направленного дизайна различных типов многокомпонентных кристаллических материалов, применяемых в фармацевтической и химической областях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-90260).

Список публикаций:

1. *Сольвоотермальный синтез металл-органического координационного полимера MOF-5 в автоклавах, полученных методом 3D-печати* Денисов Г.Л., Примаков П.В., Корлюков А.А., Новиков В.В., Нелюбина Ю.В. // Коорд. Хим., **2019**, 45, р. 713-719.
2. *Новый металл-органический координационный полимер – продукт сольвоотермального синтеза в автоклавах, полученных методом 3D-печати* Денисов Г.Л., Примаков П.В., Нелюбина Ю.В. // Коорд. Хим., **2021**, 47, р. 218-225.

Автор
Руководитель

Г.Л. Денисов
д.х.н. Ю.В. Нелюбина
02 марта 2021 года

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

ТИЩЕНКО Никита Андреевич

аспирант 1-го года

Лаборатория ядерного магнитного резонанса

Создание и изучение металлорганических координационных пористых полимеров (МОКП) привлекает большое внимание благодаря их сорбционным характеристикам и многочисленным потенциальным применениям (например, в гетерогенном катализе, в процессах разделения сложных смесей, очистке и хранении промышленно важных газов, а также в процессах доставки лекарственных средств пролонгированного действия).

МОКП представляют собой органически-неорганические гибридные материалы, которые образуются из органических лигандов и ионов металлов или кластеров ионов металлов посредством координационных связей. В настоящее время большой интерес привлекает металлорганический каркас на основе 2-метилимидазола и солей Zn^{2+} – ZIF-8, отличительной особенностью которого является высокая пористость и большая площадь поверхности (до $1810 \text{ м}^2/\text{г}$), благодаря которым каркас способен удерживать наночастицы переходных металлов. Легируя подобный каркас частицами родия можно получить систему способную регулировать региоселективность каталитической реакции за счет размера пор. МОКП. Отличным примером применения Rh@ZIF-8 в качестве катализатора является процесс гидроформилирования алкенов. В таких реакциях Rh@ZIF-8 проявляет высокую активность, а также легко отделяется после реакции и может многократно использоваться без значительной потери реакционной способности.

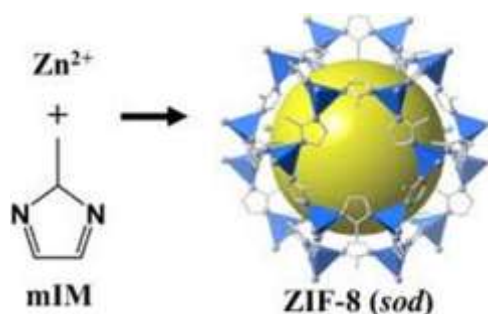


Рис. 1 Схема синтеза ZIF-8.

Целью данного исследования явилось получение и изучение каталитической активности, термической и химической стабильности пористых металлорганических координационных соединений. В ходе данной работы синтезирован МОКП ZIF-8 (рис. 1), использованный для получения катализатора Rh@ZIF-8, который был охарактеризован с помощью методов РФА и РФЭС.

Автор

Тищенко Н. А.

Руководитель

д. х. н. Новиков В. В.

02.03.2021

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Козлов Андрей Сергеевич

Аспирант I года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Тищенко Никиты Андреевича

Металл-органические каркасные структуры (МОК) являются многообещающим классом гибридных материалов. Структура МОК состоит из индивидуальных ионов металлов или кластеров, связанных органическими линкерами в жёсткие трёхмерные упорядоченные решётки (рисунок 1) [1]. МОК отличаются большой удельной площадью поверхности, высокой пористостью структуры и стабильностью. Большое разнообразие органических и неорганических компонент, которые могут быть использованы в синтезе данных координационных полимеров, а также широкие возможности настройки структурных параметров позволяют получать материалы с уникальными свойствами. Благодаря этому МОК находят применение во многих областях. Они используются для создания селективных мембран, хранения или абсорбции жидкостей и газов, для адресной доставки лекарственных препаратов, в качестве материалов для оптоэлектронных устройств, а также в гетерогенном катализе.

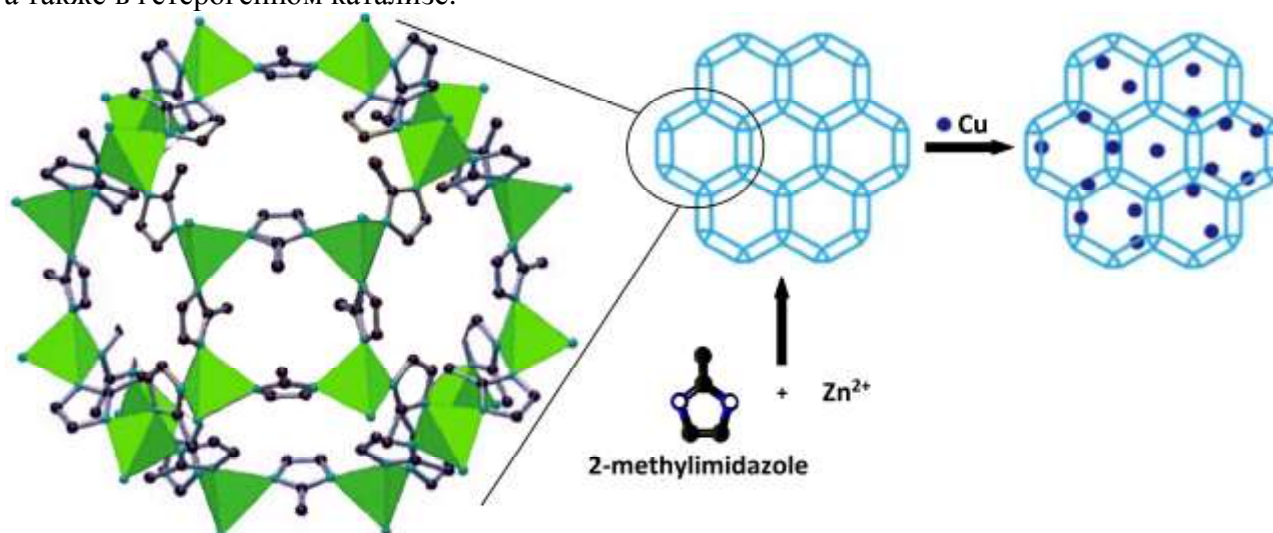


Рисунок 1. Структура гибридного материала ZIF-8; внедрение наночастиц меди в МОК. [2]

Отдельный интерес для применения в катализе представляют МОК, полости которых содержат наночастицы переходных металлов. Подобное инкапсулирование повышает стабильность металла, в то время как структура полостей позволяет контролировать размер и форму внедряемых наночастиц. Кроме того, решёточная структура координационного полимера не только служит подложкой для частиц металла, но также может предоставлять кислотные или основные центры для протекания каталитического процесса [3]. Наконец, органические линкеры способны препятствовать вымыванию металла из гетерогенного катализатора [4]. Перечисленные качества делают МОК перспективными гетерогенными катализаторами в промышленных процессах гидроформилирования, олигомеризации олефинов, Вакер-процессе.

Список литературы:

1. Wang, Q.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 1438–1511.
2. Shi, L.; Zhu, X.; Liu, T.; Zhao, H.; Lan, M. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *227*, 583–590.
3. Hou, C.; Zhao, G.; Ji, Y.; Niu, Z.; Wang, D.; Li, Y. *Nano Res.* **2014**, *7* (9), 1364–1369.
4. Chen, L.; Tian, J.; Song, H.; Gao, Z.; Wei, H.; Wang, W.; Ren, W. *RSC Adv.* **2020**, *10* (57), 34381–34386.

Автор:

/Козлов А.С.

Основной докладчик:

/Тищенко Н.А.

15.03.2021

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МОНОСЛОЕВ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА

УШАКОВ Иван Евгеньевич

Аспирант 2-го года

лаборатория Рентгеноструктурных исследований

2D материалы на основе дисульфида молибдена привлекают всё большее внимание благодаря их уникальным физико-химическим свойствам, которые перспективны для создания фото- и электрокатализаторов, сверхъёмких электродных устройств, а также фототермических агентов, применяемых в химиотерапии.

В ходе работы с использованием метода расслаивания-сборки слоистых кристаллов впервые получены органо-неорганические соединения дисульфида молибдена, в которых слои сульфида регулярно чередуются со слоями гостевых катионов различной геометрии, содержащих гуанидиновый фрагмент. В качестве катионов использованы протонированные формы гуанидина (GUA), N,N,N',N'-тетраметилгуанидина (TMG), 1,5,7-триазобицикло[4.4.0]дец-5-ена (TABD). С использованием оригинального подхода к моделированию профиля порошковых дифрактограмм [A.S. Goloveshkin et al., RSC Adv, 2015, 5, 19206], а также данных FTIR и ТЕМ установлено атомное строение данных соединений. Найдено, что, в отличие от неинтеркалированного исходного MoS₂ с тригонально-призматическим окружением атомов молибдена серой, в сульфидных слоях слоистых соединений атомы молибдена находятся в октаэдрическом окружении и образуют зигзаги в плоскости слоя, при этом атомы серы формируют гофрированную поверхность слоев S-Mo-S с выступами и углублениями.

Различная геометрия использованных органических молекул обуславливает их разное расположение в межслоевом пространстве относительно нанорельефа слоев. Так, молекулы незамещенного гуанидина располагаются преимущественно в наноглублениях, тогда как катионы TMG и TABD располагаются над выступами. При этом реализуются различные наклоны гуанидинового фрагмента по отношению к слоям серы.

Полученные структурные данные были использованы для выявления и оценки энергий нековалентных связывающих взаимодействий между органическими соединениями и сульфидной слоистой матрицей. Как установлено, в случае незамещенного гуанидина связывание реализуется преимущественно за счет NH...S взаимодействий, тогда как в остальных изученных соединениях определяющий вклад в стабилизацию обеспечивают СН...S связи: до ~85% для TMG, и до ~77% для TABD [1]. Энергетические характеристики нековалентных взаимодействий сопоставлены с аналогичными характеристиками ранее изученных соединений MoS₂ с алкилендиаминными [2].

Полученные данные, как можно ожидать, будут полезны для структурного моделирования и анализа нековалентных взаимодействий в гетерослоистых системах MoS₂ с более сложными молекулами, включающими гуанидиновые фрагменты.

Список публикаций

- [1] Ushakov I.E., Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Takazova R.U., Ezernitskaya M.G., Korlyukov A.A., Zaikovskii V.I., Golub A.S. // *Russ J. Coord. Chem.*, **2020**, 20, 779-785.
[2] Ushakov I.E., Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Ezernitskaya M.G., Korlyukov A.A., Zaikovskii V.I., Golub A.S. // *Cryst. Growth Des.*, **2018**, 18, 5116-5123.

Автор
Руководитель

И.Е. Ушаков
А.С. Голубь
25.02.2021

ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА - СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

КУТУМОВ Сергей Петрович

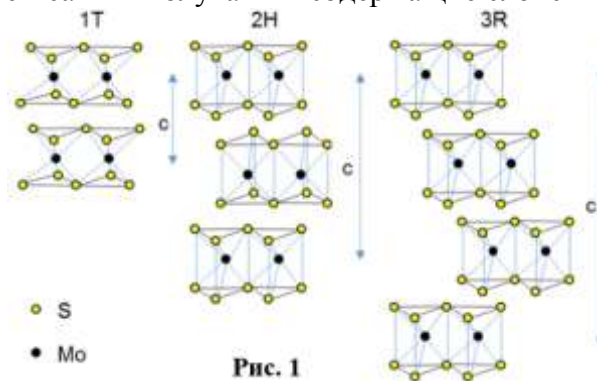
аспирант 2-го года

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Ушакова Ивана Евгеньевича

Дихалькогениды переходных металлов представляют собой кристаллические вещества с ярко выраженной слоистой структурой, где атомы металла и халькогена прочно связаны в рамках одного слоя, а слабые ван-дер-ваальсовы силы отвечают за межслоевое взаимодействие. Это обуславливает их способность к расслаиванию, при этом благодаря делокализации отрицательного заряда по поверхности слоя можно получать их стабильные интеркаляционные соединения с катионами металла или с катионными органическими молекулами [1]. Другим характерным для них признаком является возможность существования в виде нескольких полиморфных модификаций, свойства которых могут значительно отличаться [2].

Дисульфид молибдена является удобным модельным соединением для исследования свойств дихалькогенидов переходных металлов, как за счёт своей относительной инертности в реакциях твердотельного интеркалирования, так и за счёт относительной изученности его монослоевых дисперсий. Следует выделить три полиморфные модификации дисульфида молибдена, из которых 2H и 3R являются стабильными полупроводниками и характеризуются тригонально-призматической структурой координационного полиэдра, а 1T представляет собой метастабильный полиморф с октаэдрическим координационным полиэдром, свойства которого имеют выраженный металлический характер (**Рис.1**) [3]. В коллоидных растворах дисульфида молибдена, интеркалированного щелочными металлами, отрицательно-заряженные слои могут стабилизироваться катионами различной природы, что позволяет вводить в межслоевое пространство различные частицы-«гости» (как катионы, так и нейтральные молекулы), тем самым получая 1T-содержащие слоистые структуры [1,3].



Получение композитов такого типа расширяет границы применимости материалов на основе дисульфида молибдена – от твердых смазок и гидропереработки нефти к сверхпроводникам, элементам питания и широкому кругу катализаторов [1][2].

Список литературы:

1. Голубь А.С., Зубавичус А.В., Словохотов Ю.В., Новиков Ю.Н. Монослоевые дисперсии дихалькогенидов переходных металлов в синтезе интеркаляционных соединений // *Успехи химии* – 2003. – Т. 72. № 2. – С. 138-158.
2. Shi S., Sun Z., Hu Y.H. Synthesis, stabilization and applications of 2-dimensional 1T-metallic MoS₂ // *J. Mater. Chem. A* – 2018. V. 6. № 47. – P. 23932-23977.
3. Kwak I.H., Kwon I.S., Abbas H.G., Jung G., Lee Y., Park J., Kang H.S. Stable methylammonium-intercalated 1T'-MoS₂ for efficient electrocatalytic hydrogen evolution // *J. Mater. Chem. A* – 2018. – V. 6. № 14. – P. 5613-5617.

Автор:

Основной докладчик:

Кутумов С.П., 17.03.2021

Ушаков И.Е., 17.03.2021

Ротационные испарители с объемом колбы до 5 литров

ДИАМ
современная лаборатория

IKA

heidolph
research made easy

BUCHI
LABORATORIES



Ротационные испарители IKA

Испарители серии **RV** – простые, надёжные аппараты:

- **RV 3** – водяная баня 4 л, до 100 °С, ручной лифт;
- **RV 8** – масляная баня 3 л, до 180 °С, ручной лифт;
- **RV 10 digital/auto/auto pro** – масляная баня 3 л, до 180 °С, цифровой дисплей, автоматический лифт; изменяемое направление вращения, установка конечного положения подъемника.

Все серии выпускаются в различных комплектациях: **V** – комплект стекла с вертикальным холодильником; **V-C** – комплект стекла с покрытием с вертикальным холодильником; **FLEX** – без стекла. Возможен заказ вертикального холодильника с покрытием, с большой охлаждающей поверхностью – 3000 м².

Ротационные испарители Buchi

Модульная конструкция испарителей позволяет расширять модели до полностью интегрированной системы с централизованным управлением всеми компонентами. Уникальный зажим для безопасного крепления колбы, эргономичная ручка лифта, дополнительный интерфейс и большой выбор стекла делают процесс упаривания удобным и безопасным.

- **Rotavator R-100** – водяная баня 4 л, до 95 °С, ручной лифт; два комплекта стекла на выбор.
- **Rotavator R-300** – водяная баня 5 л, до 95 °С, автоматический/ручной лифт с эргономичной ручкой; семь комплектов стекла на выбор.



Ротационные испарители Heidolph

Антипригарная прокладка испарительной колбы, химически стойкое вакуумное тефлоновое уплотнение, соединение кабеля электропитания нагревательной бани с классом защиты IP 67, запатентованная технология извлечения испарительной трубки из двигателя, встроенная защита от перегрева.

- **Hei-VAP Value** – масляная баня 4,5 л, до 210 °С, ручной лифт.
- **Hei-VAP Value Digital** – масляная баня 4,5 л, до 210 °С, ручной лифт; цифровой дисплей.
- **Hei-VAP Advantage** – масляно-водяная баня 4,5 л, до 210 °С, автоматический/ручной лифт, ЖК дисплей.
- **Hei-VAP Precision** – масляная баня 4,5 л, до 210 °С, автоматический/ручной лифт; ЖК дисплей с удлинителем до 3 м; возможность работы в полностью автоматическом режиме.



Ротационные испарители с объемом колбы до 100 литров

ДИАМ
современная лаборатория



Ротационные испарители Buchi на 6, 10, 20 или 50 л



R-250

Централизованное управление вакуумной системой и циркуляционным охладителем; удобный перенос и монтаж колбы, режим «непрерывной работы», электронное управление вращением, автоматический лифт.

R-220 Pro

Сенсорный дисплей, запатентованное подсоединение колб и уникальный держатель для колб, электронное управление вращением, непрерывная работа в автоматическом режиме, семь конфигураций стекла.

R-220 EX/250 EX

Взрывозащищенные модификации; нагревательная баня до 150 °С и ротационный привод с частотным преобразователем соответствуют требованиям Директивы ЕС94/9 для взрывозащищенного оборудования (ATEX 95).



Ротационные испарители Steroglass – до 100 л

Strike 2000

Объем испарительной колбы 6, 10 или 20 л, программируемый логический контроллер, материал уплотнительной системы – самосмазывающийся материал, прозрачный защитный экран для испарительной колбы и нагревательной ванны, возможность работы под вакуумом или при атмосферном давлении.

Strike 100

Объем испарительной колбы 20, 50 или 100 л, сенсорный дисплей, тип управления – ПИД-регулятор, трехпроводной датчик температуры Pt 100, прозрачный защитный экран для испарительной колбы и нагревательной ванны, возможность работы под вакуумом или при атмосферном давлении, ПО для удаленного управления прибором.

Strike 100 ATEX соответствует европейским директивам **Atex**, регулирующим взрывобезопасные производственные материалы.



000 «Диаэм»

Москва

ул. Магаданская, д. 7, к. 3 ■ тел./факс: (495) 745-0508 ■ sales@dia-m.ru

www.dia-m.ru

Новосибирск

пр. Академика
Лаврентьева, д. 6/1
тел.
(383) 328-0048
nsk@dia-m.ru

Казань

ул. Парижской
Коммуны, д. 6
тел.
(843) 210-2080
kazan@dia-m.ru

С.-Петербург

ул. Профессора
Попова, д. 23
тел.
(812) 372-6040
spb@dia-m.ru

Ростов- на-Дону

пер. Семашко, д. 114
тел.
(863) 303-5500
rnd@dia-m.ru

Пермь

Представитель
тел.
(342) 202-2239
perm@dia-m.ru

Воронеж

Представитель
тел.
(473) 232-4412
voronezh@dia-m.ru

Армения

Представитель
тел.
(094) 01-0173
armenia@dia-m.ru

Узбекистан

Представитель
тел.
(90) 354-8569
uz@dia-m.ru