



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-2022

04 апреля - 08 апреля

Сборник тезисов докладов
и содокладов



г. Москва

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

Содержание		2-3
I. Программа конференции		4-17
II. Тезисы докладов и содокладов		18
Химия элементоорганических соединений (ХЭОС)		19
Докладчик	Содокладчик	
1. ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна	предзащита	20, 21
2. КУТУМОВ Сергей Петрович	МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна	22, 23
3. ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна	ПЕТРОПАВЛОВСКИХ Дмитрий Александрович	24, 25
4. КАВЕРИН Михаил Владимирович	КИМ Элеонора Егоровна	26, 27
5. БОГДАНОВА Екатерина Васильевна	МАНОХИНА Елизавета Андреевна	28, 29
6. ДУДАРОВА Надежда Вадимовна	ХРОМОВА Ольга Викторовна	30, 31
7. АРСЕНОВ Михаил Анатольевич	АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич	32, 33
8. ХАРИТОНОВ Владимир Борисович	ПАШАНОВА Анна Вячеславовна	34, 35
9. КОМАРОВА Алина Алексеевна	ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна	36, 37
10. АНКУДИНОВ Никита Михайлович	ГОЛУБКОВ Сергей Сергеевич	38, 39
11. КОЛОС Андрей Владимирович	АНИСИМОВ Алексей Альбертович	40, 41
12. БУШКОВ Николай Сергеевич	СТАЦЕНКО Татьяна Геннадьевна	42, 43
13. НЕКРАСОВ Роман Игоревич	БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна	44, 45
14. САРАЧЕНО Даниэле	БИРЮКОВ Клим Олегович	46, 47
Высокомолекулярные соединения (ВМС)		48
Докладчик	Содокладчик	
1. КИМ Элеонора Егоровна	ЩУКИНА Анна Алексеевна	49, 50
2. РЫЖКОВ Алексей Игоревич	ДУДАРОВА Надежда Вадимовна	51, 52
3. МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна	ЕМЕЛЬЯНОВ Михаил Алексеевич	53, 54
4. ЕРШОВА Татьяна Олеговна	КАВЕРИН Михаил Владимирович	55, 56
5. МАНОХИНА Елизавета Андреевна	КУТУМОВ Сергей Петрович	57, 58
6. ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна	ФАТКУЛИН Артемий Ренатович	59, 60
7. ТИЩЕНКО Никита Андреевич	БОГДАНОВА Екатерина Васильевна	61, 62
8. КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич	ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна	63, 64
9. ХАСЯК Ярослав Кшиштофович	КОЗЛОВ Андрей Сергеевич	65, 66
10. ГОЛУБКОВ Сергей Сергеевич	КАЛГАНОВА Наталия Владимировна	67, 68
11. БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна	БУШКОВ Николай Сергеевич	69, 70
12. СТАЦЕНКО Татьяна Геннадьевна	НЕКРАСОВ Роман Игоревич	71, 72
13. ВТЮРИНА Елизавета Сергеевна	БОТЕЗАТУ Анатолий	73, 74
Органическая и биоорганическая химия (ОБОХ)		75
Докладчик	Содокладчик	
1. УСТИМОВА Мария Алексеевна	предзащита	76, 77
2. ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич	предзащита	78, 79
3. ЮФРЯКОВ Вячеслав Сергеевич	предзащита	80, 81

4. ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич	ХАСЯК Ярослав Кшиштофович	82, 83
5. ФАТКУЛИН Артемий Ренатович	ЧЕРКАСОВА Полина Владимировна	84, 85
6. КОЗЛОВ Андрей Сергеевич	РЫЖКОВ Алексей Игоревич	86, 87
7. БИРЮКОВ Клим Олегович	КОЛОС Андрей Владимирович	88, 89
8. ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна	предзащита	90, 91
9. ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна	АРСЕНОВ Михаил Анатольевич	92, 93
10. КАЛГАНОВА Наталия Владимировна	САРАЧЕНО Даниэле	94, 95
11. ЧЕРКАСОВА Полина Владимировна	ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич	96, 97
12. ЕСЬКОВА Марина Александровна	ХАРИТОНОВ Владимир Борисович	98, 99
13. БЕЛОВА Анастасия Станиславовна	предзащита	100, 101
14. ЩУКИНА Анна Алексеевна	КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич	102, 103
15. ПАШАНОВА Анна Вячеславовна	ТИЩЕНКО Никита Андреевич	104, 105
16. ЕФИМОВА Анна Сергеевна	ВТЮРИНА Елизавета Сергеевна	106, 107
17. БОТЕЗАТУ Анатолий	САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна	108, 109
18. ФИЛИППОВА Анна Николаевна	предзащита	110, 111
19. ПЕТРОПАВЛОВСКИХ Дмитрий Александрович	ЕРШОВА Татьяна Олеговна	112, 113
20. ЕМЕЛЬЯНОВ Михаил Алексеевич	КОМАРОВА Алина Алексеевна	114, 115
21. ХРОМОВА Ольга Викторовна	АНКУДИНОВ Никита Михайлович	116, 117
Физическая химия (ФХ)		118
Докладчик	Содокладчик	
1. АНИСИМОВ Алексей Альбертович	ЕСЬКОВА Марина Александровна	119, 120
2. АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич	ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна	121, 122
3. САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна	ЕФИМОВА Анна Сергеевна	123, 124

УЧЕБНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-АТТЕСТАЦИЯ «ВЕСНЯНКА-2022»

04 апреля 2022 г. 10.00

ОТКРЫТИЕ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Мария Алексеевна Устимова , аспирант 4-го года	Разработка флуоресцентных реагентов на основе стироловых производных для внутриклеточной визуализации	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н., проф., зав. лаб. Ольга Анатольевна Федорова ; д.х.н., в.н.с. Юрий Викторович Федоров	предзащита
2.	Алексей Анатольевич Цыганков , аспирант 4-го года	Активация металлоорганических катализаторов фторидами	Эффективного катализа	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Денис Александрович Чусов	предзащита
3.	Ирина Константиновна Гончарова , аспирант 4-го года	Разработка новых подходов к получению функционализированных кремнийорганических соединений	Функциональных элементоорганических соединений	к.х.н., с.н.с., рук.гр. Ашот Вачикович Арзуманян	предзащита
4.	Сергей Петрович Кутумов , аспирант 3-го года	Координационные металл-органические каркасные структуры на основе циклических функциональных кремнийорганических соединений и металлов 12-й группы	Функциональных элементоорганических соединений	к.х.н., с.н.с., рук.гр. Ашот Вачикович Арзуманян	Екатерина Олеговна Миняйло , аспирант 3-го года, лаб. <i>Кремнийорганических соединений</i>

04 апреля 2022 г. 15:00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Вячеслав Сергеевич Юфряков , аспирант 4-го года	Получение стереомеров ряда физиологически активных соединений	Гомолитических реакций элементоорганических соединений	д.х.н., г.н.с. зав. лаб., проф. Константин Александрович Кочетков	предзащита
2.	Владимир Сергеевич Островский , аспирант 3-го года	Синтез-газ как восстановительный агент в реакциях восстановительной этерификации	Эффективного катализа	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Денис Александрович Чусов	Ярослав Кшиштофович Хасяк , аспирант 2-го года, лаб. <i>Кремнийорганических соединений</i>
3.	Артемий Ренатович Фаткулин , аспирант 2-го года	Активация рутениевых катализаторов в реакции восстановительного аминирования без внешнего источника водорода	Эффективного катализа	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Денис Александрович Чусов	Полина Владимировна Черкасова , аспирант 1-го года, лаб. <i>Стереохимии сорбционных процессов</i>
4.	Андрей Сергеевич Козлов , аспирант 2-го года	Нужен ли катализатор в реакции заимствования водорода?	Эффективного катализа	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Денис Александрович Чусов	Алексей Игоревич Рыжков , аспирант 3-го года, лаб. <i>Кремнийорганических соединений</i>
5.	Клим Олегович Бирюков , аспирант 1-го года	Осмий-катализируемое восстановительное аминирование с использованием реакции сдвига водяного газа	Эффективного катализа	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Денис Александрович Чусов	Андрей Владимирович Колос , аспирант 1-го года, лаб. <i>Функциональных элементоорганических соединений</i>

5 апреля 2022 г. в 10:00

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1	Элеонора Егоровна Ким , аспирантка 3-го года	Получение люминесцентных пленок на основе кремнийорганических β-дикетонных лигандов	Кремнийорганических соединений	акад. Азиз Мансурович Музафаров к.фарм.н., с.н.с. Юрий Николаевич Кононевич	Анна Алексеевна Щукина , аспирантка 2-го года, <i>лаб. Фотоактивных супрамолекулярных систем</i>
2	Алексей Игоревич Рыжков , аспирант 3-го года	Синтез амфифильных карбосилановых Янус-дендримеров на основе лимонена	Кремнийорганических соединений	акад. Азиз Мансурович Музафаров к.х.н., с.н.с. Федор Валерьевич Дроздов	Надежда Вадимовна Дударова , аспирантка 2-го года, <i>лаб. Алюминий и борорганических соединений</i>
3	Екатерина Олеговна Миняйло , аспирантка 3-го года	Синтез и исследование свойств карборанкарбосилансилоксановых макромолекул с различной архитектурой	Кремнийорганических соединений	к.х.н., зав.лаб. Антон Александрович Анисимов к.х.н., с.н.с. Валентина Антоновна Ольшевская	Михаил Алексеевич Емельянов , аспирант 3-го года, <i>лаб. Асимметрического катализа</i>
4	Татьяна Олеговна Ершова , аспирантка 3-го года	Исследование физико-химических свойств высокомолекулярных лестничных полифенилсилсесквиоксанов	Кремнийорганических соединений	к.х.н., зав.лаб. Антон Александрович Анисимов	Михаил Владимирович Каверин , аспирант 3-го года, <i>лаб. Механизмов реакций</i>
5	Елизавета Андреевна Манохина , аспирантка 2-го года	Получение и синтетическое применение кремнийорганических производных фенолбороновых кислот	Кремнийорганических соединений	к.х.н., зав.лаб. Антон Александрович Анисимов	Сергей Петрович Кутумов , аспирант 2-го года <i>лаб. Функциональных элементоорганических соединений</i>

6	Алеся Витальевна Ворожейкина , аспирантка 2-го года	Синтез и применение термочувствительных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола	Физической химии полимеров	к.х.н., с.н.с. Анна Ивановна Барабанова	Артемий Ренатович Фаткулин , аспирант 2-го года <i>группа Эффективного катализа</i>
7	Никита Андреевич Тищенко , аспирант 2-го года	Интерполимерные комплексы производных хитозана, растворимых в широкой области рН	Физической химии полимеров	д.х.н., в.н.с. Инэса Васильевна Благодатских	Екатерина Васильевна Богданова , аспирантка 2-го года <i>лаб. Алюминий и борорганических соединений</i>

05 апреля 2022 г. 15.00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Дарья Всеволодовна Захарова аспирант 4-го года	Исследование термообратимой реакции Дильса-Альдера между фуранами и малеимидами для создания новых самовосстанавливающихся материалов	Центр исследования строения молекул	к.х.н., с.н.с., зав. лаб. Александр Владимирович Полежаев	предзащита
2.	Мария Валерьевна Зеленцова аспирант 2-го года	C(21)-Дифтор- и C(21)-трифторзамещенные тевиноны и дигидротевиноны	Тонкого органического синтеза	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Сергей Константинович Моисеев	Михаил Анатольевич Арсенов , аспирант 1-го года, лаб. <i>π</i> -Комплексов <i>переходных металлов</i>
3.	Наталья Владимировна Калганова аспирантка 1-го года	Функционализация мезоионных соединений через их 4-литийорганические производные	Тонкого органического синтеза	к.х.н., с.н.с. Илья Александрович Черепанов	Даниэле Сарачено , аспирант 1-го года, лаб. <i>Асимметрического катализа</i>
4.	Полина Владимировна Черкасова аспирантка 1-го года	Разработка новых доступных каталитических систем для фиксации углекислого газа в циклические органические карбонаты	Стереохимии сорбционных процессов	д.х.н., г.н.с., зав.лаб. Сергей Евгеньевич Любимов	Владимир Сергеевич Островский , аспирант 3-го года, <i>группа Эффективного катализа</i>
5.	Марина Александровна Еськова аспирант 2-го года	Реакция Дильса-Альдера как инструмент управления гидрофобными свойствами полимеров	Гетероцепных полимеров	к.х.н., с.н.с., зав. лаб. Александр Владимирович Полежаев	Владимир Борисович Харитонов , студент 4-го курса РХТУ им. Д. И. Менделеева, лаб. <i>π</i> -Комплексов <i>переходных металлов</i>

06 апреля 2022 г. в 10:00

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Екатерина Сергеевна Гуляева , аспирантка 2-го года	Фасиальная/меридиональная изомеризация в процессе переноса гидрида от fac-[(dppm)Mn(CO) ₃ H]	Гидридов металлов	к.х.н., н.с. Елена Сергеевна Осипова , д.х.н., в.н.с. Олег Андреевич Филиппов	Дмитрий Александрович Петропавловских , аспирант 3-го года, <i>лаб. Экологической химии</i>
2.	Михаил Владимирович Каверин , Аспирант 3-го года	Ферроцен как платформа для синтеза биологически активных соединений	Механизмов реакций	д.х.н., в.н.с. Любовь Владимировна Снегур	Элеонора Егоровна Ким , аспирантка 3-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
3.	Екатерина Васильевна Богданова , аспирантка 2-го года	Зарядкомпенсированные производные нидо-карборана в синтезе бис(дикарболлидных) комплексов железа(II)	Алюминий- и борорганических соединений	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Игорь Борисович Сиваев ; к.х.н., с.н.с. Марина Юрьевна Стогний	Елизавета Андреевна Манохина , аспирантка 2-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
4.	Надежда Вадимовна Дударова , аспирантка 2-го года	Синтез и биологические свойства конъюгатов полиэдрических гидридов бора с куркумином	Алюминий- и борорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Анна Александровна Друзина проф., г.н.с. Владимир Иосифович Брегадзе	Ольга Викторовна Хромова , аспирантка 3-го года, <i>лаб. Асимметрического катализа</i>
5.	Михаил Анатольевич Арсенов , аспирант 1-го года	Синтез изокумаринов из терефталевой кислоты с помощью родий-каталитической реакции C-H активации	π-Комплексов переходных металлов	д.х.н., в.н.с. Дмитрий Александрович Логинов	Дмитрий Юрьевич Алешин , аспирант 1-го года, <i>лаб. Ядерного магнитного резонанса</i>

6.	Владимир Борисович Харитонов , студент 4 курса РХТУ им. Д.И. Менделеева	Трифенилциклопентадиенильные комплексы родия: синтез и каталитическая активность	π -Комплексов переходных металлов	д.х.н., в.н.с. Дмитрий Александрович Логинов	Анна Вячеславовна Пашанова , студент 5 курса РХТУ им. Д.И. Менделеева, <i>лаб. Фотоактивных супрамолекулярных систем</i>
----	--	---	--	---	---

06 апреля 2022 г. в 15:00

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/группа	Руководитель	Содокладчик
1	Илья Николаевич Крижановский , аспирант 2-го года	Последовательное гидротииолирование и гидросилилирование – новый подход к получению функциональных силоксановых соединений	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Максим Николаевич Темников	Екатерина Сергеевна Гуляева , аспирантка 2-го года, <i>лаб. Гидридов металлов</i>
2	Ярослав Кшиштофович Хасяк , аспирант 2-го года	Получение сверхразветвлённых полиорганосилоксанов поликонденсацией мономеров ab_2 типа.	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Максим Николаевич Темников	Андрей Сергеевич Козлов , аспирант 2-го года, <i>группа Эффективного катализа</i>
3	Сергей Сергеевич Голубков , аспирант 1-го года	Нанокolloидные физические гидрогели на основе фторсодержащих и фоточувствительных полимеров	Гетероцепных полимеров	к.х.н., зав.лаб. Александр Владимирович Полежаев к.х.н., с.н.с. Софья Михайловна Морозова	Наталья Владимировна Калганова , аспирантка 1-го года, <i>лаб. Тонкого органического синтеза</i>
4	Анастасия Александровна Беяева , аспирантка 1-го года	Физические гели на основе поли(N-изопропилакриламида) и нанокристаллической целлюлозы	Гетероцепных полимеров	к.х.н., зав.лаб. Александр Владимирович Полежаев к.х.н., с.н.с. Софья Михайловна Морозова	Николай Сергеевич Бушков , аспирант 1-го года, <i>лаб. Химии элементоорганических соединений</i>
5	Татьяна Геннадьевна Стаценко , аспирантка 1-го года	Полимерные наночастицы на основе латексов как перспективные компоненты чернил для 3D печати	Гетероцепных полимеров	к.х.н., зав.лаб. Александр Владимирович Полежаев к.х.н., с.н.с. Софья Михайловна Морозова	Роман Игоревич Некрасов , аспирант 1-го года, <i>лаб. Металлоорганических соединений</i>

6	Елизавета Сергеевна Втюрина Выпускница МГУ	Порометрическое исследование углеродных материалов для топливных элементов	Синтеза гетероциклических полимеров	к.х.н., с.н.с. Кирилл Михайлович Скупов	Анна Сергеевна Ефимова , магистр РХТУ им. Д.И.Менделеева <i>лаб. Фотоактивных супрамолекулярных систем</i>
----------	---	--	---	--	---

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Анастасия Станиславовна Белова аспирантка 4-го года	Дизайн, синтез и свойства новых мультихромоморфных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией в широком диапазоне длин волн	Кремнийорганических соединений	академик Азиз Мансурович Музафаров к.фарм.н, с.н.с. Юрий Николаевич Кононевич	предзащита
2.	Анна Алексеевна Щукина аспирант 2-го года	Синтез и сравнение свойств различных типов пиридинсодержащих комплексонов	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н., г.н.с., зав. лаб., проф. Ольга Анатольевна Федорова ; к.х.н., н.с. Анастасия Дмитриевна Зубенко	Илья Николаевич Крижановский , аспирант 2-го года, лаб. <i>Кремнийорганических соединений</i>
3.	Анна Вячеславовна Пашанова студент 5-го курса РХТУ им. Д.И. Менделеева	Новые эффективные хелаторы для терапевтических радионуклидов	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н., г.н.с., зав. лаб., проф. Ольга Анатольевна Федорова ; к.х.н., н.с. Анастасия Дмитриевна Зубенко	Никита Андреевич Тищенко , аспирант 2-го года, лаб. <i>Физической химии полимеров</i>
4.	Анна Сергеевна Ефимова выпускница РХТУ им. Д. И. Менделеева .	Пиридинсодержащие моностириловые красители: синтез, исследование оптических свойств и комплексов с биомолекулами	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н., г.н.с., зав. лаб., проф. Ольга Анатольевна Федорова ; м.н.с., Мария Алексеевна Устимова	Елизавета Сергеевна Втюрина , выпускница ф-та наук о материалах МГУ лаб. <i>Синтеза гетероциклических полимеров</i>
5.	Анатолий Ботезату выпускник химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова	Трициклические производные тиофена аннелированные краун эфиром: синтез, сенсорные и фотофизические свойства	Фотоактивных супрамолекулярных систем	к.х.н., н.с. Сергей Дмитриевич Токарев	Эльнара Саяровна Сафиуллина , выпускница ВХК РАН, <i>Центр исследования строения молекул</i>

07 апреля 2022 г. в 15:00

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Алина Алексеевна Комарова , аспирантка 3-го года	Циклопентаденильные комплексы родия(III) как катализаторы внедрения диазофенилацетата в связи гетероатом-водород	Функциональных элементоорганических соединений	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. Дмитрий Сергеевич Перекалин	Алеся Витальевна Ворожейкина , аспирантка 2-го года, лаб. <i>Физической химии полимеров</i>
2.	Никита Михайлович Анкудинов , аспирант 1-го года	Хиральные хиноновые комплексы родия	Функциональных элементоорганических соединений	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Дмитрий Сергеевич Перекалин	Сергей Сергеевич Голубков , аспирант 1-го года, лаб. <i>Гетероцепных полимеров</i>
3.	Андрей Владимирович Колос , аспирант 1-го года	Новые реакции комплексов родия с алкинами	Функциональных элементоорганических соединений	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. Дмитрий Сергеевич Перекалин	Алексей Альбертович Анисимов , аспирант 1-го года, лаб. <i>Рентгеноструктурных исследований</i>
4.	Николай Сергеевич Бушков , аспирант 1-го года	Имидные комплексы титана и вольфрама как потенциальные катализаторы гетерометатезиса	Металлоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Дмитрий Николаевич Зарубин	Татьяна Геннадьевна Стаценко , аспирантка 1-го года, лаб. <i>Гетероцепных полимеров</i>
5.	Роман Игоревич Некрасов , аспирант 1-го года	Пентаметилциклопентаденильные комплексы родия(III) с иминофосфонамидными лигандами: синтез и физико-химические свойства	Металлоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Александр Михайлович Кальсин	Анастасия Александровна Беляева , аспирантка 1-го года, лаб. <i>Гетероцепных полимеров</i>

6.	Даниэле Сарачено , аспирант 1-го года	Дизайн новых никелевых катализаторов олигомеризации этилена на основе тетраподных лигандов NNNX-типа	Асимметрического катализа	д.х.н., зав. лаб. Виктор Иванович Малеев ;	Клим Олегович Бирюков , аспирант 1-го года, <i>группа Эффективного катализа</i>
----	--	--	------------------------------	--	---

08 апреля 2022 г. 10:00

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Алексей Альбертович Анисимов аспирант 1-го года	Локализация электронов как причина топологического связывания	Рентгеноструктурных исследований	к.х.н., с.н.с. Иван Вячеславович Ананьев	Марина Александровна Еськова , аспирант 2-го года <i>лаб. Функциональных гетероцепных полимеров</i>
2.	Дмитрий Юрьевич Алешин аспирант 1-го года	Парамагнитная спектроскопия ЯМР как метод исследования структурных и магнитных характеристик комплексов железа и кобальта	Ядерного магнитного резонанса	к.х.н., с.н.с. Александр Александрович Павлов	Мария Валерьевна Зеленцова , аспирантка 2-го года, <i>лаб. Тонкого органического синтеза</i>
3.	Эльнара Саяровна Сафиуллина выпускница ВХК РАН	In situ спектроскопия ЯМР комплексов металлов со спиновым переходом	Центр исследования строения молекул	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. Юлия Владимировна Нелюбина	Анна Сергеевна Ефимова выпускница РХТУ им. Д. И. Менделеева . <i>лаб. Фотоактивных супрамолекулярных систем</i>

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Анна Николаевна Филиппова аспирантка 4-го года	Металлокатализируемые трансформации алленов в синтезе трифторметилсодержащих α -аминокислот и их фосфорных аналогов	Экологической химии	д.х.н., г.н.с., зав. лаб. Сергей Николаевич Осипов	предзащита
2.	Дмитрий Александрович Петропавловских, аспирант 3-го года	Rh(III)-Катализируемая C-N активация/аннелирование в синтезе изохинолон- и изохинолинсодержащих α -трифторметил- α -аминокислот	Экологической химии	д.х.н., г.н.с., зав. лаб. Сергей Николаевич Осипов	Татьяна Олеговна Ершова, аспирантка 3-го года, лаб. <i>Кремнийорганических соединений</i>
3.	Михаил Алексеевич Емельянов аспирант 3-го года	Диастереомерные комплексы Co(III) с хиральностью на металле на основе (R,R)-1,2-дифенилэтилендиамина: синтез и применение в катализе	Асимметрического катализа	д.х.н., зав. лаб. Виктор Иванович Малеев; к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич Ларионов	Алина Алексеевна Комарова, аспирантка 3-го года, лаб. <i>Функциональных элементоорганических соединений</i>
4.	Ольга Викторовна Хромова аспирантка 3-го года	Влияние хиральности на металле в диастереомерных комплексах Co(III) на основе (R,R)-1,2-диаминциклогексана на стереохимический исход модельных асимметрических реакций	Асимметрического катализа	д.х.н., зав. лаб. Виктор Иванович Малеев; к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич Ларионов	Никита Михайлович Анкудинов, аспирант 1-го года, лаб. <i>Функциональных элементоорганических соединений</i>

Тезисы докладов и содокладов

*Секция
«Химия элементоорганических
соединений»*

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОДХОДОВ К ПОЛУЧЕНИЮ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна

аспирантка 4-го года

группа **Функциональных соединений элементов IV группы**

Кремнийорганическая химия – это относительно молодая область химии, которая существенно медленнее развивается в последние десятилетия, по сравнению с органической. Многие методы получения кремнийорганических соединений (органосилоксанов), в частности функционализированных, не лишены ряда недостатков: времязатратны; требуют жестких условий реакции, а также стехиометрических количеств токсичных и дорогостоящих реагентов (некоторые из них коммерчески недоступны), образующих отходы; имеют низкую хемо- и региоселективность и т.д. Многие из этих факторов провоцируют разрушение кремнийорганического остова молекулы, в частности Si–C-, Si–O- и др. связей, что существенно затрудняет синтез кремнийорганических соединений заданной архитектуры и их последующее выделение.

С другой стороны, синтез кремнийорганических продуктов с “полярной” функциональной группой в органическом заместителе (-C(O)OH, -C(O)NR₂ и др.) или при атоме кремния (-OH и др.) является одной из наиболее фундаментально и практически важных задач в современной химии силиконов. Введение “полярной” функции в кремнийорганические соединения открывает широкие возможности для их применения в органическом синтезе, последующей модификации и получения новых гибридных материалов. Кроме того, модификация путем введения функциональных групп также позволит решить другие проблемы, а именно, повысить механическую прочность и увеличить совместимость силоксанов с органическими полимерами.

Таким образом, разработка новой каталитической системы, основанной на мягких, “зеленых” и коммерчески доступных условиях и реагентах станет наиболее перспективным подходом для решения поставленной задачи – синтеза кремнийорганических продуктов различной архитектуры с “полярной” функциональной группой.

Для разработки таких методов были выбраны два типа наиболее перспективных целевых соединений: силоксанола и *n*-карбоксифенил-силоксаны. Они могут быть получены путем окисления гидридсилоксанов и *n*-толил-силоксанов, которые либо коммерчески доступны, либо могут быть легко синтезированы в лабораторных условиях из коммерчески доступных прекурсоров.

На первом этапе для окисления была опробована хорошо зарекомендовавшая себя комбинация пероксида и солей переходных металлов ([M]) (схема 1, *путь А*) [1,2]. После изучения применимости данного подхода, мы пришли к выводу, что эта система позволяет окислять простые соединения (например, триэтилсилан и *n*-толил-пентаметилдисилоксан), но для более сложных субстратов требуются более “жесткие” реакционные условия (увеличение загрузки окислителя – пероксида, температуры, времени реакции). Вместе с этим добиться полной конверсии для полифункциональных производных оказывается практически невозможным.

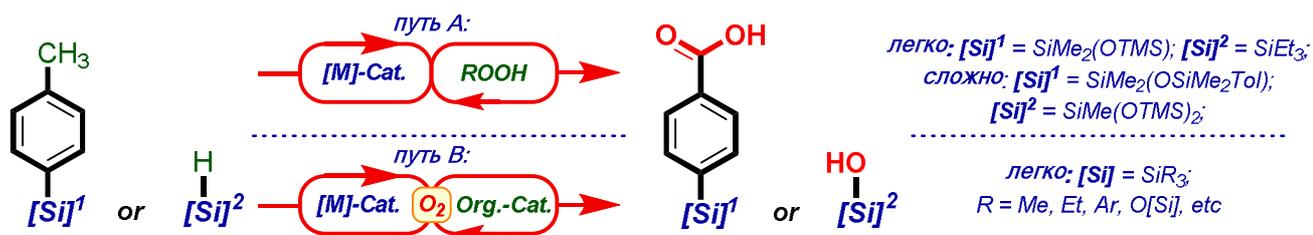


Схема 1

Одним из наиболее распространенных, экологичных и “мягких” окислителей является кислород (O_2). Однако, классические методы аэробного окисления, используемые в том числе в промышленности, требуют жестких условий ($T > 200$ °С, $P > 10$ атм), протекают с неполной конверсией и низкой селективностью, приводят к образованию сложной смеси продуктов. Наиболее перспективные результаты были получены при использовании кооперативного катализа, а именно: комбинации металло- ([M]) и органо-катализатора в процессах аэробного окисления органических соединений.

Таким образом, на следующем этапе нашего исследования предложен подход, основанный на аэробном [M]-органокатализируемом окислении Si–H- и C–H-групп (схема 1, *путь B*). После оптимизации условий мы обнаружили, что этот подход применим для окисления как гидрид- [3-5], так и *n*-толил-силоксанов [4] различного строения с количественными конверсиями (до 100%) и высокими выходами (до 96%) (схема 1, *путь B*). Этот подход основан на “зеленых”, коммерчески доступных, простых и недорогих реагентах и протекает в “мягких” реакционных условиях: $Cu(OAc)_2$ или $Co(OAc)_2$ / N-гидроксифталимид (NHPI) или N-гидроксисукцинимид (NHSI) – каталитическая система; O_2 – в качестве окислителя; температура процесса – от 25 до 80 °С; атмосферное давление (схема 1).

Было показано, что аэробное [M]-органокатализируемое окисление Si–H- до Si–OH-группы протекает с полным сохранением органосилоксанового остова молекулы. Этот метод позволяет синтезировать различные мономерные, олигомерные и полимерные силоксаноли линейной, разветвленной и циклической структуры, в граммовых количествах (до 50–100 г) [3-5]. Синтезированные силоксаноли являются перспективными строительными блоками для получения привитых и гантелеобразных сополимеров [6].

Позднее, разработанный подход был расширен для синтеза *n*-карбоксифенил-силоксанов. Метод позволяет окислять как моно-, так и ди-, три- и полифункциональные производные со 100%-ой конверсией. Реакция является общей и позволяет синтезировать как мономерные, так и олигомерные *n*-карбоксифенил-силоксаны с высокой селективностью, также в граммовых количествах (до 100 г) [4].

Все кремнийорганические продукты были получены, выделены и охарактеризованы с использованием комплекса физико-химических методов анализа: 1D- и 2D-ЯМР, ИК, ESI-HRMS, ГПХ и РСА. По данным РСА можно резюмировать, что как силоксаноли, так и *n*-карбоксифенил-силоксаны способны формировать водородно-связанные структуры/кластеры (HOF-like structures) в кристаллическом состоянии: димеры, тетрамеры и полимеры [3-5].

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. I.K. Goncharova, R.S. Tukhvatshin, 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.* **2021**, 42(5), 2000645.

Автор:

Руководитель:

Гончарова И.К.

с.н.с., к.х.н. Арзуманян А.В. 2.03.2022

КООРДИНАЦИОННЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТАЛЛОВ 12-Й ГРУППЫ

КУТУМОВ Сергей Петрович

аспирант 3-го года

лаборатория Функциональных элементоорганических соединений

Органические аналоги цеолитов – водородно-связанные каркасные полимеры (НОФ-ы – Hydrogen-bonded Organic Framework) и координационные металл-органические каркасные структуры (МОФ-ы – Metal Organic Framework) – в последнее время являются объектом пристального изучения. Ключевыми особенностями данных материалов являются высокая удельная поверхность и возможность настройки их свойств. Исследование свойств и структуры МОФ-ов интересно как с фундаментальной, так и практической точек зрения, однако характер координационных связей в них часто является причиной низкой химической (как правило, гидролитической) стабильности, что ограничивает их применение до настоящего времени.

Физико-химические свойства МОФ-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 олигофункциональных кремнийорганических строительных блоков.

На основе НОФ-а **3a** и НОФ-подобной структуры **7**, ранее полученных исходя из соответствующих алкоксисиланов **1** и **5**, в относительно мягких реакционных условиях (25 °С, 1 атм.) были получены медь-, кадмий-, ртуть- и цинк-кадмий-содержащие МОФ-ы **4** и **8** (Схема 1). Их строение было доказано методом монокристаллической рентгеновской дифракции.

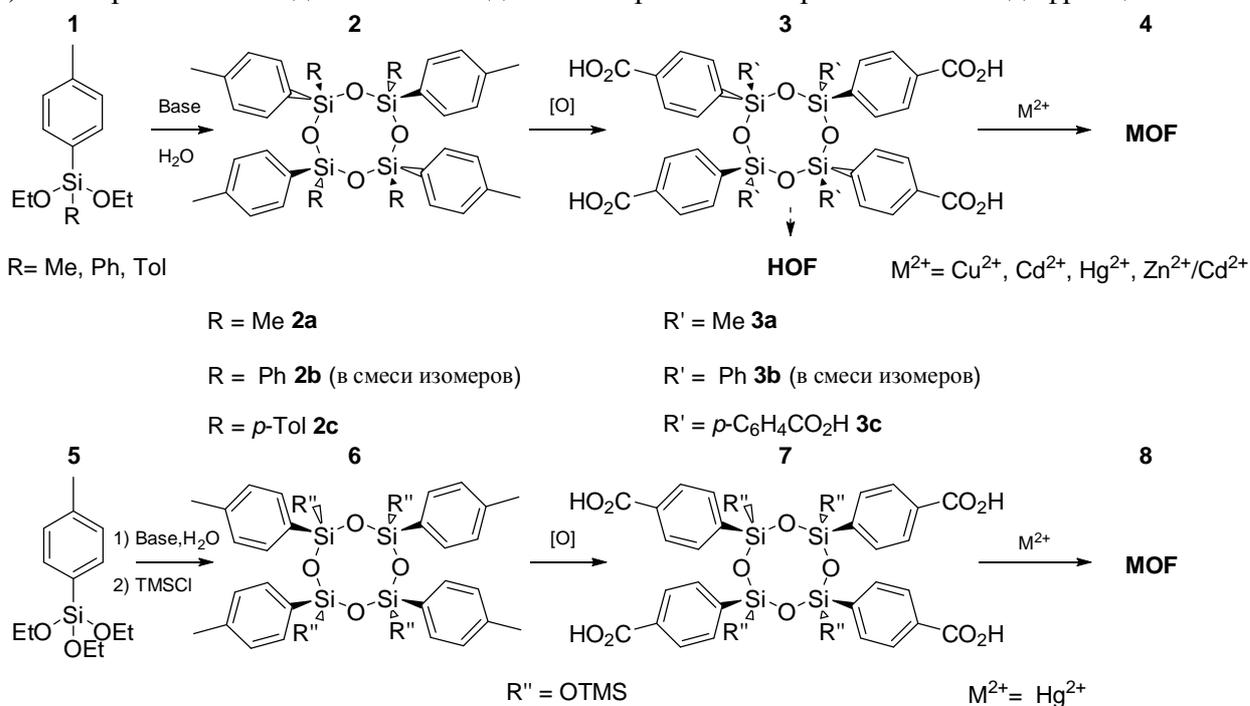


Схема 1.

Автор:

Руководитель:

Кутумов С.П.
с.н.с., к.х.н. Арзумян А.В.
02.03.22

МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна

аспирант 3-ого года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Кутумова Сергея Петровича

Металл-органические каркасы (от англ. Metal-organic framework, далее - MOF) представляют собой, как правило, пористые материалы, состоящие из ионов или кластеров металлов, связанных друг с другом посредством полифункциональных органических лигандов, например, карбоксилатов и азолатов (рис. 1) [1]. Упорядоченность и регулярность их структуры и, как правило, микропористый характер, определяют потенциально широкий диапазон применения – в абсорбции и разделении газов, фотонике, доставке лекарственных средств, полупроводниках, химических сенсорах и улавливании тяжелых металлов. Высокая площадь поверхности и наличие активных металлических центров в совокупности с практически неограниченным диапазоном варьирования строительных блоков – как органических, так и металлических (рис. 1) [2] – позволяет настраивать не только каталитическую активность материалов, но и многие другие их свойства.

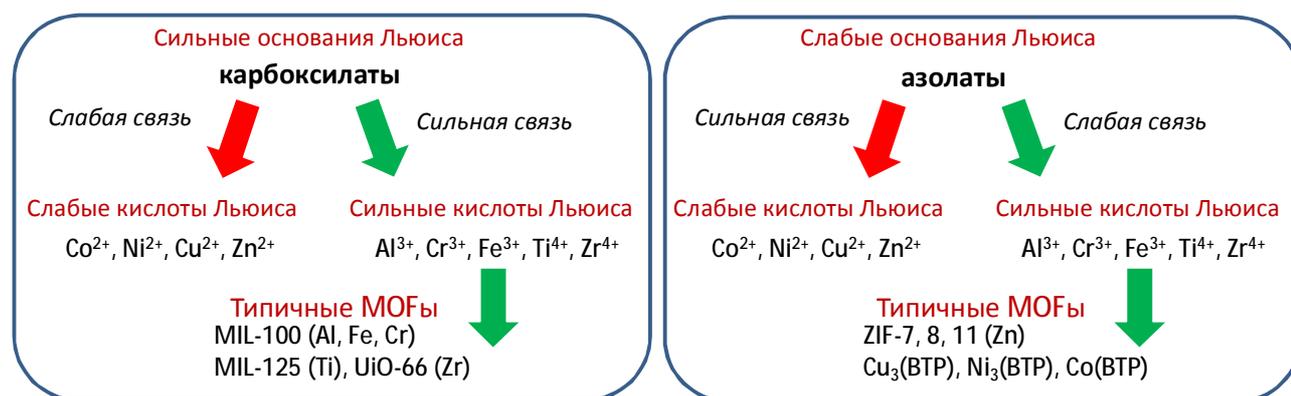


Рис 1. Стратегии сборки стабильных MOFов

Однако большинство описанных в литературе MOFов имеют низкую стабильность в реакционных средах. Этот недостаток существенно затрудняет их практическое применение. В нормальных условиях стабильность MOFов, в первую очередь, связана с термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические факторы в основном связаны с прочностью координационной связи «металл – лиганд». Кинетические факторы связаны с жесткостью линкеров, координационным числом металлов, гидрофобностью поверхности, переплетением каркасной системы и т. д. [3].

Список литературы

1. Xie L.H, Xu M.M, Liu X.M, Zhao M.J, Li J.R. Hydrophobic Metal-Organic Frameworks: Assessment, Construction, and Diverse Applications. *Adv. Sci.* 2020, 19, 7(4), 1901758. doi: 10.1002/advs.201901758.
2. Yuan S, Feng L, Wang K, Pang J, Bosch M, Lollar C, Sun Y, Qin J, Yang X, Zhang P, Wang Q, Zou L, Zhang Y, Zhang L, Fang Y, Li J, Zhou H.C. Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Adv Mater.* 2018, 30(37), 1704303. doi: 10.1002/adma.201704303.
3. Ding M, Cai X, Jiang H.L. Improving MOF stability: approaches and applications. *Chem Sci.* 2019, 2, 10(44), 10209-10230. doi: 10.1039/c9sc03916c.

Автор:

Миняйло Е.О. 21.03.2021

Основной докладчик:

Кутумов С.П. 21.03.2021

ФАЦИАЛЬНАЯ/МЕРИДИОНАЛЬНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕНОСА ГИДРИДА ОТ *fac*-[(*dppm*)Mn(CO)₃H]

ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна
аспирантка 2-го года
лаборатория Гидридов металлов

В настоящее время одним из активно исследуемых направлений в гомогенном катализе является разработка катализаторов на основе марганца(I) для процессов (де)гидрирования. Хотя большинство изученных Mn(I) каталитических систем содержат пинцерные лиганды, структурно более простые октаэдрические комплексы *fac*-[(L-L')Mn(CO)₃Br] с бидентатными PP, SP и SS лигандами могут составить им конкуренцию по каталитической эффективности и разнообразию используемых субстратов. Соответствующие гидриды *fac*-[(L-L')Mn(CO)₃H] являются важными интермедиатами в процессах гидрирования. Квантово-химическими расчётами было подтверждено наличие прямой атаки гидридом полярной связи C=X через образование нековалентных аддуктов (Схема 1, Путь (а)).

В рамках данной работы впервые экспериментально доказано, что процесс переноса гидрида в случае бидентатных комплексов марганца(I) сопровождается изомеризацией в меридиональные частицы *mer*-[(L-L')Mn(CO)₃H] (Схема 1, Путь (b)). Процесс переноса гидрида был изучен на примере взаимодействия комплекса *fac*-[(*dppm*)Mn(CO)₃H] с кислотами Льюиса (B(C₆F₅)₃, Ph₃C[B(C₆F₅)₄]) методами ИК и ЯМР спектроскопии в широком диапазоне температур. Показано, что *mer*-комплексы являются более реакционноспособными интермедиатами переноса гидрида. В реакциях гидрирования большинство органических субстратов являются слабыми кислотами Льюиса и, соответственно, имеют слабую способность к переносу гидрида. Следовательно, учёт возможного участия *mer*-частиц открывает альтернативные, энергетически более выгодные, пути реакции (де)гидрирования, катализируемых аналогичными комплексами *fac*-[(L-L')Mn(CO)₃X], и позволит более точно описать механизм.

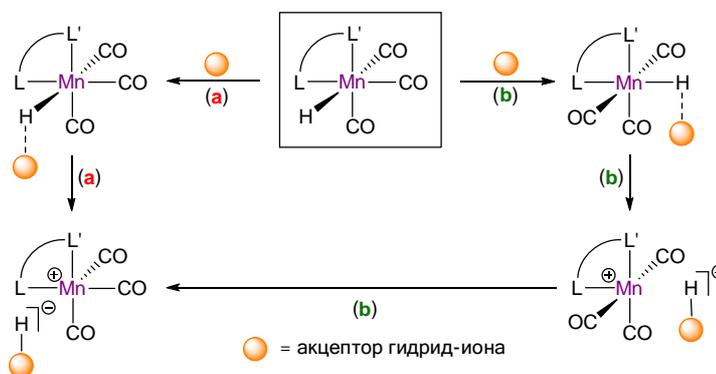


Схема 1

Список публикаций:

- Osipova E. S., Gulyaeva E. S. et al. Bifunctional activation of amine-boranes by the W/Pd bimetallic analogs of “frustrated Lewis pairs” //Chemical Science. – 2021 – V. 12. – №. 10. – P. 3682-3692.
- Gulyaeva E. S. et al. Towards ligand simplification in manganese-catalyzed hydrogenation and hydrosilylation processes //Coordination Chemistry Reviews. – 2022. – V. 458. – P. 214421.

Автор:

(Гуляева Е.С.)

Руководитель:

(Филиппов О.А.)

(Осипова Е.С.)

02.03.2022

БИДЕНТАТНЫЕ ФОСФИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА В РЕАКЦИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

ПЕТРОПАВЛОВСКИХ Дмитрий Александрович

аспирант 3-го года

1.4.3 «Органическая химия»

Содоклад к работе Гуляевой Екатерины Сергеевны

Гидрирование — один из важнейших процессов органического синтеза, широко используемый как в промышленной, так и в лабораторной химии. С развитием гомогенного катализа он стал приобретать все большую значимость, ввиду возможности проводить трансформации, позволяющие более тонко варьировать сайт- и стереоселективность в присоединении водорода [1].

В последнее время на смену традиционно используемым и уже зарекомендовавшим себя катализаторам платиновой группы приходят более дешёвые, но не менее эффективные аналоги на основе 3d-металлов. Среди них все большую популярность приобретают комплексы марганца (I), способных восстанавливать не только кратные углерод-углеродные связи, но и более полярные связи, такие как C=O, C=N и другие [2]. Большинство известных каталитических систем на основе марганца содержат пинцетные лиганды, способные к кооперативной активации химической связи. Тем не менее, недавние исследования показали, что тридентатная структура пинцетного лиганда не обязательна для создания высокоэффективных каталитических систем. Комплексы Mn(I) с более простыми бидентатными фосфиновыми лигандами (PN, PP, PC) могут быть сравнимы и в некоторых случаях даже превосходить известные пинцетные системы по эффективности, широте и сложности ряда применяемых субстратов (Схема 1) [2, 3].

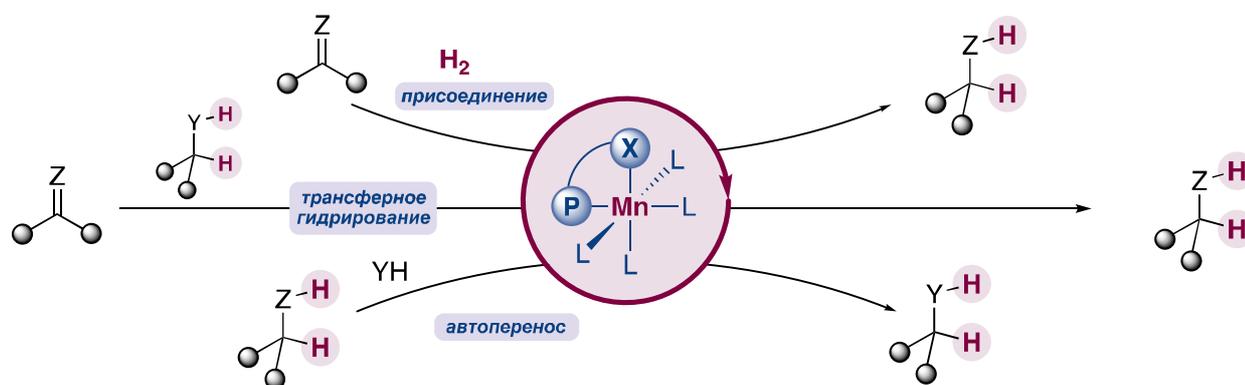


Схема 1. Варианты каталитического гидрирования с использованием бидентатных комплексов марганца(I).

Список литературы:

1. Harmon R. E., Gupta S. K., Brown D. J. Hydrogenation of organic compounds using homogeneous catalysts //Chemical Reviews. – 1973. – V. 73. – №. 1. – P. 21-52.
2. Filonenko G. A. et al. Catalytic (de) hydrogenation promoted by non-precious metals–Co, Fe and Mn: recent advances in an emerging field //Chemical Society Reviews. – 2018. – V. 47. – №. 4. – P. 1459-1483.
3. Gulyaeva E. S. et al. Towards ligand simplification in manganese-catalyzed hydrogenation and hydrosilylation processes //Coordination Chemistry Reviews. – 2022. – V. 458. – P. 214421.

Автор:

Д.А. Петропавловских

Основной докладчик:

Е.С. Гуляева

21 марта 2021 г.

Ферроцен как платформа для синтеза биологически активных соединений

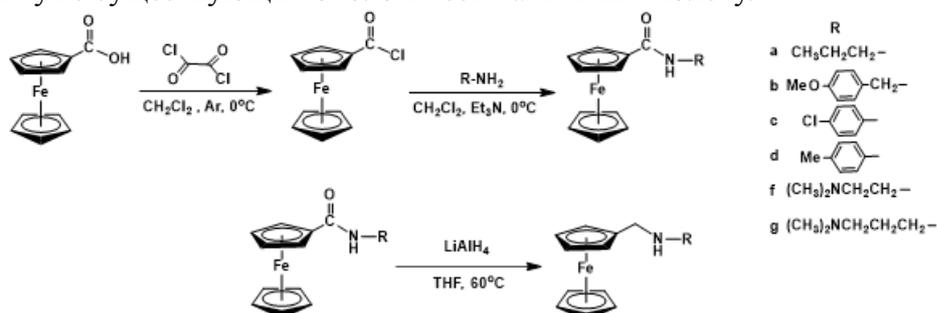
КАВЕРИН Михаил Владимирович

аспирант 3-го года

лаборатория **Механизмов реакций**

Ферроцен и его производные имеют большой потенциал для применения в фармацевтической промышленности и медицинской практике. В многочисленных исследованиях обнаружено, что эти соединения обладают рядом полезных свойств.^[1,2]

Ферроцен был выбран нами как стартовая площадка (основа) для дизайна и создания или модификации уже существующих биологически активных молекул.



В качестве биоактивных молекул для ферроцен-модификации использован бетулин и его производные. Эти соединения относятся к классу пентациклических тритерпеноидов, которые обладают широчайшим спектром биологической активности и распространены в природе.^[3] Нами предложен улучшенный способ выделения бетулина из природного сырья и модифицированы синтезы простейших производных на его основе – бетулоновой кислоты, бетулонового ангидрида и 3-аминобетулиновой кислоты.^[4]

Главная причина ограниченного использования тритерпеноидов в фармакологии – их ограниченная биодоступность.^[5] Актуальные исследования в области тритерпеноидов направлены на поиск химически модифицированных аналогов бетулина с усиленной биологической активностью. Именно ферроцены, как векторы для доставки к биомишеням, выбраны нами для этой цели.

На основе ферроценкарбоновой кислоты получены серии ранее неизученных ферроцен-амидов и ферроцен-аминов (Схема), из которых синтезированы новые ферроцен-бетулины.

Таким образом, цель данной работы – синтез гибридных ферроцен-модифицированных пентациклических тритерпеноидов с применением различных синтетических подходов.

1. 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.
2. Larik F. A., et al. Recent advances in the synthesis, biological activities and various applications of ferrocene derivatives // Appl. Organomet. Chem. – 2017. – №8. – С. 3664.
3. Xu J., et al. Synthesis and biological evaluation of heterocyclic ring-fused betulinic acid derivatives as novel inhibitors of osteoclast differentiation and bone resorption // J. Med. Chem. – 2012. – №7. – С. 3122–3134.
4. Каверин М.В., Морозова П.А., Снегур Л.В. Улучшенный способ экстракции бетулина и препаративные синтезы производных // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022, в печати.
5. Vega-Granados K., et al. Synthesis and Biological Activity of Triterpene–Coumarin Conjugates // J. Nat. Prod. – 2021. – №5. – С. 1587–1597.

Автор:

М.В. Каверин

Руководитель:

проф., д.х.н. Л.В. Снегур

01.03.2022

НЕДАВНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФЕРРОЦЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

КИМ Элеонора Егоровна

аспирантка 3-го года

1.4.3 «Органическая химия», 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Каверина Михаила Владимировича

В настоящее время металлоорганические соединения привлекают все больший интерес со стороны научного сообщества в силу их особенного строения и уникальных свойств. Среди них особое внимание уделяется ферроцену. Данное соединение применяется во многих областях, включая катализ, материаловедение, электрохимию, биохимию, органический синтез, химию полимеров, а также дизайн и разработку лекарств [1].

Такие свойства, как стабильность в водных и аэробных средах, доступность большого количества производных, широкие возможности модификации структуры, разнообразие физико-химических свойств, а также низкая токсичность сделали ферроценовые соединения очень популярными объектами для биологических и медицинских исследований [2]. Сообщается, что соединения на основе ферроцена обладают высокой активностью *in vitro* и *in vivo* в отношении ряда заболеваний, таких как грибковые и бактериальные инфекции, малярия, вирус иммунодефицита человека и рак [3].

Подходы к получению биологически активных ферроценовых соединений можно разделить на две группы: это синтез новых молекул на основе ферроценового ядра, или модификация уже существующих лекарственных средств для придания им необходимых свойств, что проиллюстрировано на рис. 1.

Ферроценовая система может быть легко химически модифицирована посредством окисления или электрофильного замещения. Атомы водорода циклопентадиенильных колец могут быть замещены посредством реакций алкилирования, ацилирования, аминометилирования, сульфирования, металлирования и др. [4].

Таким образом, уникальные химические и физические свойства ферроцена, возможность его функционализации и биологическая активность, делают его перспективным объектом для разработки новых биологически активных соединений.

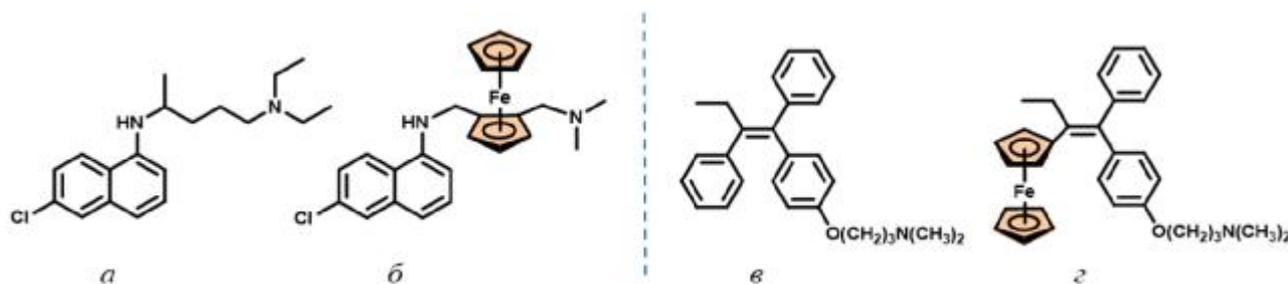


Рисунок 1. Структуры ферроценовых аналогов лекарственных средств: а – хлорохин, б – феррохин (антималарийные средства); в – тамоксифен, г – ферроксифен (противораковые средства).

Литература:

- [1] Henize K., Lang H. Ferrocene – Beauty and Function // *Organometallics* – 2013 – V.32 – p.5623-5625
- [2] Бабин В.Н. et al. Ферроцены как потенциальные противоопухолевые препараты: факты и гипотезы // *Изв. АН, Сер. Хим* – 2014 – Т.11 – с.2405-2422
- [3] Ornelas C.. Application of ferrocene and its derivatives in cancer research // *NewJ. Chem.* – 2011 – V.35 – p.1973-1985
- [4] Снегур Л.В. et al. Ферроцен-модификация органических соединений для медицинского применения // *Изв. АН, Сер. Хим* – 2014 – Т.1 – с.26-36

Автор:

Основной докладчик:

Ким Э.Е., 21.03.2022
Каверин М.В., 21.03.2022

ЗАРЯДКОМПЕНСИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИДО-КАРБОРАНА В СИНТЕЗЕ БИС(ДИКАРБОЛЛИДНЫХ) КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II)

БОГДАНОВА Екатерина Васильевна

аспирант 2-го года

лаборатория **Алюминий- и борорганических соединений**

Бис(дикарболлидные) комплексы переходных металлов являются представителями сэндвичевых металлокарборанов с дикарболлидным дианионом $[7,8-C_2B_9H_{11}]^{2-}$ в качестве лиганда. Соединения данного типа могут использоваться при создании электронных устройств, катализаторов, в качестве агентов для извлечения ядерных отходов, а также в медицине, радиодиагностике и проч.

Несмотря на то, что бис(дикарболлид) железа(II) впервые был синтезирован еще в 1960-х годах, химия данного комплекса и его производных изучена мало. Это связано с тем, что такие комплексы являются малоустойчивыми и легко подвергаются окислению до соответствующих производных бис(дикарболлида) железа(III).

В настоящей работе синтезирован ряд новых производных бис(дикарболлида) железа(II) на основе азот- и кислородзамещенных зарядкомпенсированных соединений *нидо*-карборана. В качестве лигандов использовались *нидо*-карбораниламидины **1**(а-е) и оксониевые производные *нидо*-карборана **1**(f-i). Полученные соединения **2**(а-i) представляют собой нейтральные, симметричнозамещенные комплексы бис(дикарболлида) железа(II), устойчивые при длительном хранении на воздухе (Схема 1).

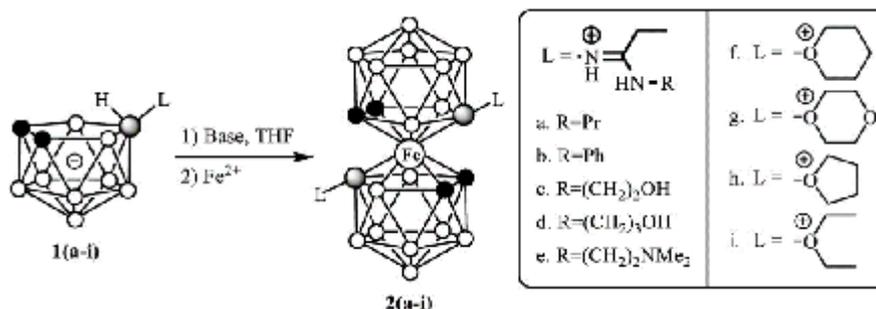


Схема 1. Получение производных бис(дикарболлида) железа(II)

Полученные соединения охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

Автор _____
Руководители _____

Богданова Е.В.
Сиваев И.Б.
Стогний М.Ю.

02.03.2022

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИС(ДИКАРБОЛЛИДНЫХ) КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II)

МАНОХИНА Елизавета Андреевна

аспирантка 2-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Богдановой Екатерины Васильевны

Бис(дикарболлидные) комплексы переходных металлов представляют собой кластеры сэндвичевого типа, в которых два дикарболлидных лиганда $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ объединены одним металлическим центром. В настоящее время получены бис(дикарболлидные) комплексы с большинством d- и f-металлов, но наиболее изученными являются комплексы кобальта, никеля и железа [1].

Бис(дикарболлидные) комплексы железа (II) $[(\pi-1,2-C_2B_9H_{11})_2Fe^{II}]^{2-}$ проявляют диамагнитные свойства, в отличие от парамагнитных комплексов железа (III), что значительно упрощает их характеризацию методом ЯМР-спектроскопии. Но, несмотря на это, данный класс соединений остается малоизученным, ввиду быстро протекающего окисления железа (II) до железа (III) в процессе получения или обработки соединений.

Существует два основных метода синтеза бис(дикарболлида) железа (II) и его производных. Первый метод заключается в реакции восстановления амальгамой натрия комплексов железа (III) [2]. Другой способ, позволяющий получать стабильные производные бис(дикарболлида) железа (II), основан на использовании в качестве лиганда зарядкомпенсированных производных *нидо*-карборана [3] (Схема 1).

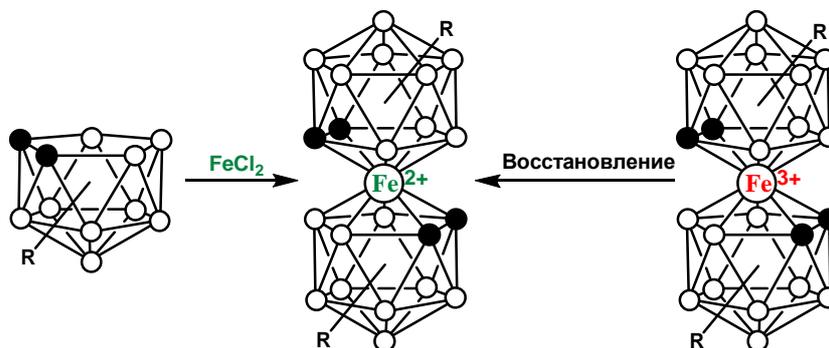


Схема 1. Способы получения бис(дикарболлидных) комплексов железа (II)

Следует отметить, что в литературе не описано синтеза производных бис(дикарболлида)железа (II), которые могли бы являться прекурсорами для дальнейшей модификации кластера. В связи с этим, поиск таких производных остается весьма актуальным.

Список литературы:

1. Grimes R.N. Carboranes in the chemist's toolbox // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – № 13. – P. 5939–5956.

2. M. F. Hawthorne, R. G. Adler. Determination of the electronic properties of carboranes, carborane anions, and metallocarboranes from fluorine-19 nuclear magnetic resonance studies // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – V. 92. – № 21. – P. 6174–6182.

3. H. C. Kang, S. S. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, Inorg. Chem., 1991, 30, 2024.

Автор:

Манохина Е.А., 21.03.2022

Основной докладчик:

Богданова Е.В., 21.03.2022

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЬЮГАТОВ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА С КУРКУМИНОМ

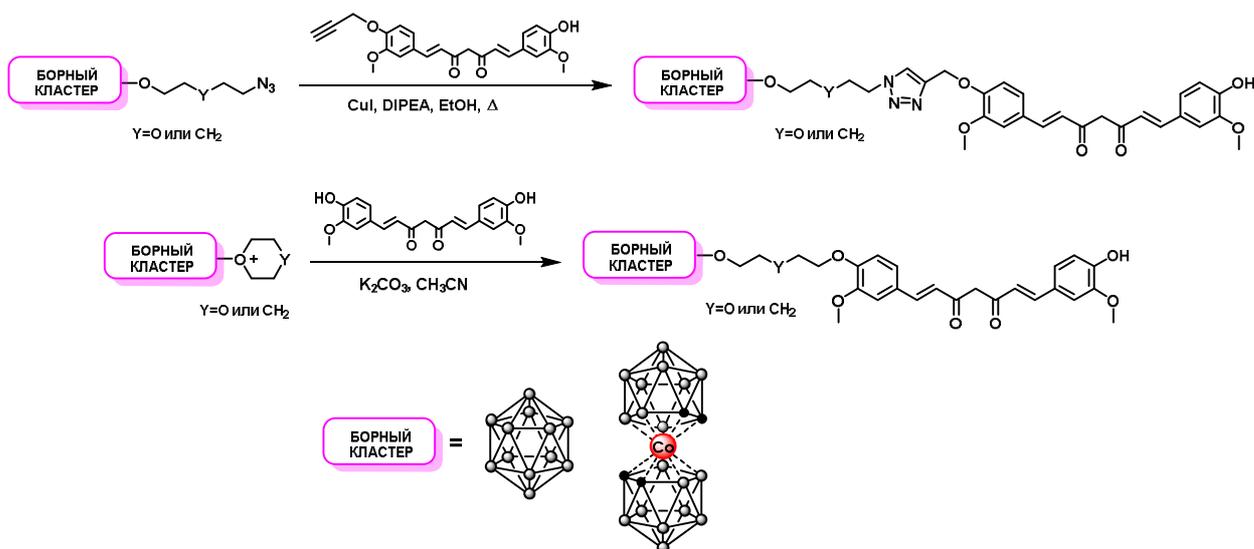
ДУДАРОВА Надежда Вадимовна

аспирант 2-го года

лаборатория Алюминий- и борорганических соединений

Куркумин – природное соединение, получаемое из корней растения *Curcuma longa*, проявляет широкий спектр биологической активности, в том числе противоопухолевую, противовоспалительную, противовирусную и антибактериальную. Однако в литературе описан только один пример борсодержащего куркумина – его спироборатный эфир, который позиционируется в качестве перспективного БНЗТ-агента. Актуальной задачей исследования является синтез борсодержащих куркуминов на основе полиэдрических гидридов бора и изучение их биологической активности.

В представленной работе нуклеофильным раскрытием оксониевых производных бис(дикарболлида) кобальта и *клозо*-додекаборатного аниона ОН-группой куркумина и Cu(I)-катализируемой реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения алкинов к азидам получены конъюгаты полиэдрических гидридов бора с куркумином и изучены их биологические свойства.



Автор:

Руководители:

Н.В. Дударова
 проф., д.х.н. В.И. Брегадзе
 к.х.н. А.А. Друзина
 02.03.2022

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ РАСКРЫТИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОКСОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТАЛЛКАРБОРАНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХРОМОВА Ольга Викторовна

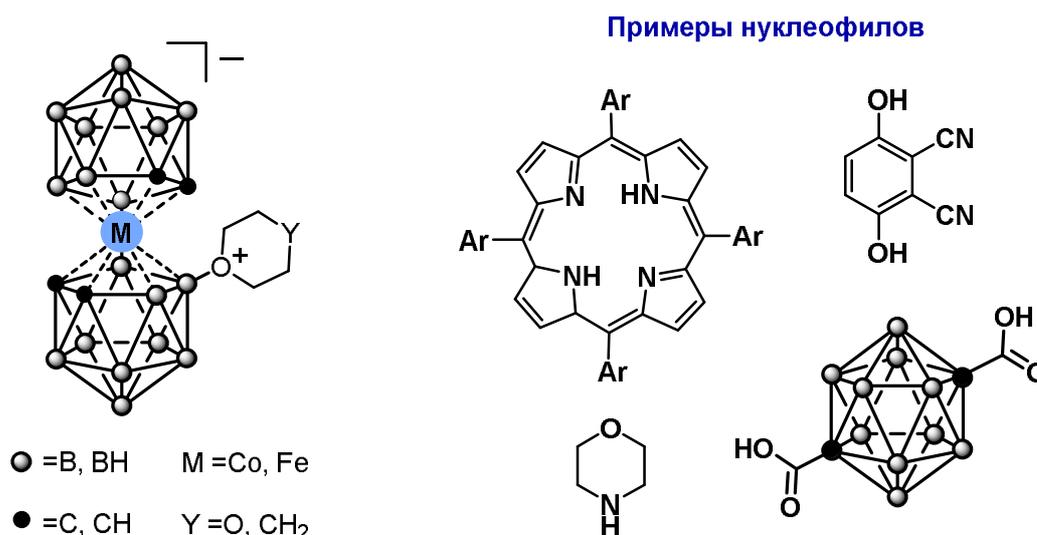
аспирант 3-го года

1.4.3 «Органическая химия»

1.4.8 «Химия элементарорганических соединений»

Содоклад к работе Дударовой Надежды Вадимовны

Неугасаемый интерес к способам модификации борных кластеров обусловлен широким спектром перспективного применения таких соединений в медицине, утилизации радиоактивных отходов ядерного топлива, создании новых материалов и т.д.^[1-2] Циклические оксониевые производные бис(дикарболлидов) кобальта и железа представляются наиболее привлекательными борсодержащими соединениями по нескольким причинам: такие конъюгаты получают исключительно монозамещенными, а циклический фрагмент можно легко раскрыть как простыми по строению нуклеофилами (например, водный раствор аммиака), так и более сложными биомолекулами с реакционнодоступными *N, O*-донорными группами (порфирины, фталоцианины, пептиды).^[3]



С помощью этого удобного в реализации метода удалось получить ряд функционализированных металлкарборанов, обладающих широким спектром биологической активности. В частности, такие производные некоторых порфиринов являются эффективными ингибиторами ВИЧ-протеазы, а производные фталоцианинов способны селективно накапливаться в раковой ткани.^[3]

Список литературы

- [1] G.S. Kazakov, V.I. Bregadze *et al.* *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 798, 196-203;
 [2] E.I. Lozinskaya, M. Cotessat, A.V. Shmalko *et al.* *Polym. Int.*, **2019**, 68, 1570-1579;
 [3] A.A. Druzina, A.V. Shmalko, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze. *Russ. Chem. Rev.*, **2021**, 90, 785-830.

Автор:

Хромова О. В. 21.03.2021

Основной докладчик:

Дударова Н.В. 21.03.2021

СИНТЕЗ ИЗОКУМАРИНОВ ИЗ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С ПОМОЩЬЮ РОДИЙ-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С-Н АКТИВАЦИИ

АРСЕНОВ Михаил Анатольевич

аспирант 1-го года

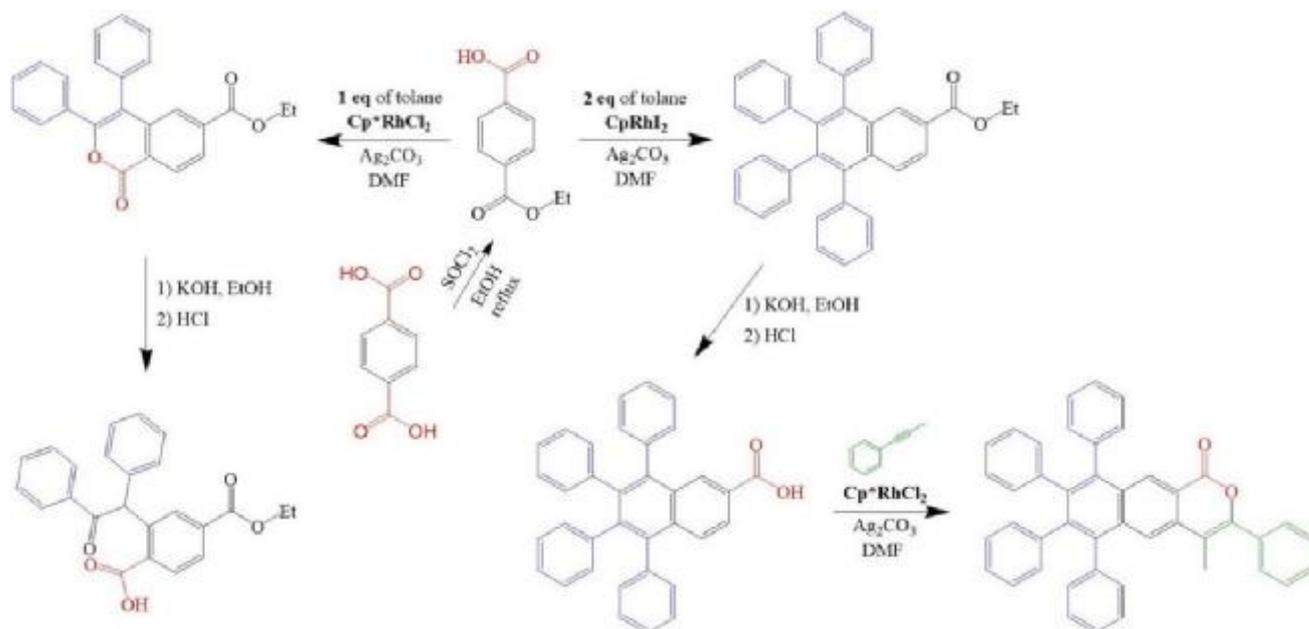
лаборатория **пи-комплексов переходных металлов**

Реакция окислительного сочетания ароматических карбоновых кислот с ацетиленами, катализируемая комплексами родия, основана на процессе С-Н активации и является эффективным прямым подходом к получению производных изокумарина и нафталина, которые могут представлять большой интерес для применения при разработке фотоактивных материалов.

Ранее мы обнаружили, что селективность реакции сильно зависит от природы лиганда у атома родия. [1] Кроме того был проведен подбор растворителей и добавок для оптимизации условий реакции для карбоновых кислот с электронодефицитными функциональными группами, для которых С-Н активация в стандартных условиях затруднена. Благодаря оптимизированным условиям нам удалось расширить область применения подхода для «проблемных» субстратов.

Многоосновные кислоты также являются чрезвычайно интересным субстратом для таких реакций. Их использование может открыть путь к получению полиароматических соединений, содержащих несколько фрагментов с различными свойствами внутри одной молекулы, для дальнейшего применения в качестве светоизлучающих материалов.

Нами была протестирована возможность проведения реакции аннелирования терефталевой кислоты с различными эквивалентами одного алкина, с двумя разными алкинами, а также постадийный синтез с введением двух разных алкинов в структуру одной молекулы. В докладе также будут обсуждаться фотофизические свойства синтезированных соединений.



Ссылки на публикации:

[1] A.P. Molotkov, M.A. Arsenov, D.A. Kapustin, D.V. Muratov, N.E. Shepel', Y.V. Fedorov, A.F. Smol'yakov, E.I. Knyazeva, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, A.E. Aleksandrov, E.I. Maltsev, D.A. Loginov, *ChemPlusChem*, **2020**, 85(2), 334-345.

Автор:

Арсенов М.А.

Руководитель:

Логинов Д.А.

02.03.2022

МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ С-Н СВЯЗИ ПРИ ПОМОЩИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА

АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич

аспирант 1-го года

1.4.4 «Физическая химия»

Содоклад к работе Арсенова Михаила Анатольевича

Открытие реакции активации С-Н связи в 1993 году стало одним из самых значимых для синтеза малых карбо- и гетероциклических соединений. Интерес к изучению таких превращений, в первую очередь, связан с возможностью заменить реакцию кросс-сочетания, для проведения которой необходимо наличие катализаторов на основе палладия (рис. 1). Основными недостатками палладий-катализируемых реакций являются трудная доступность исходных соединений, большие загрузки дорогостоящего катализатора и низкая атомная экономичность. В связи с этим ведется поиск оптимальных каталитических систем для реакций С-Н активации, являющейся атомэкономичным и энергоэффективным подходом к созданию связей углерод-углерод. И значительный прогресс в этом поиске инициировали работы японских ученых Сато и Миуры [1], обнаруживших высокую эффективность каталитических систем на основе комплекса родия $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$.

Практический интерес к такому подходу в первую же очередь обуславливается его применением для синтеза сложных гетероциклических соединений в фармацевтической индустрии, а также для получения различных полициклических соединений для OLED дисплеев.

Одной из наиболее значимых и затруднительных проблем в данной области является региоселективность процесса, которая разрешается модификацией циклопентадиенильного лиганда родиевого комплекса, а также введением в молекулу направляющих групп различной природы. Последние выступают в качестве лиганда для металла и направляют процесс в необходимую сторону.

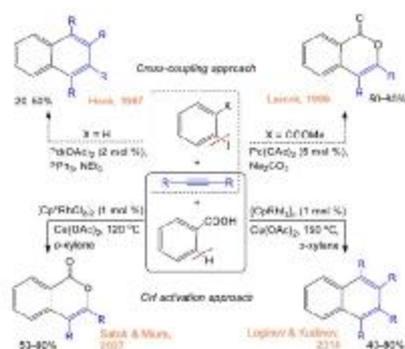


Рисунок 1. Сравнение подходов С-Н активация и реакции кроссочетания для получения фенантролинов и изокумаринов.

В настоящем докладе будут рассматриваться различные способы активации С-Н связи, а также особенности региоселективных катализаторов применяющихся в таких реакциях.

Список литературы

1. Kenji Ueura, Tetsuya Satoh, Masahiro Miura Thodium- and Iridium-Catalyzed Oxidative Coupling of Benzoic Acids with Alkynes via regioselective C-H Bond Cleavage // J. Organic Chemistry. – 2007.
2. Yusaku Honjo et al. Room Temperature Decarboxylative and Oxidative [2+2+2] Annulation of Benzoic Acids with Alkynes Catalyzed by an Electron-Deficient Rhodium(III) Complex // Chem. Eur. J. – 2018. – Vol. 21. – P. 317-321.

Автор:

Основной докладчик:

Алешин Д.Ю.

Арсенов М.А.

21.03.2022

ТРИФЕНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В РЕАКЦИЯХ С-Н АКТИВАЦИИ

ХАРИТОНОВ Владимир Борисович

студент 4-ого курса РХТУ им. Д.И. Менделеева
лаборатория **π-Комплексов переходных металлов**

В настоящее время, комплексы родия широко распространены в гомогенном катализе. Большинство из этих катализаторов содержат в своей структуре циклопентадиенильный фрагмент или изообальный ему лиганд, выполняющий стабилизирующую функцию в ходе каталитического цикла [1,2]. Варьирование заместителей в стабилизирующем лиганде открывает широкие возможности для тонкой настройки каталитических систем под интересующий процесс, позволяет открывать новые пути протекания уже известных каталитических реакций, а также увеличивать их эффективность и селективность [3,4].

Целью работы являлся синтез ряда комплексов родия с трифенилциклопентадиенильным лигандом и тестирование их в каталитических процессах С-Н активации. Нами была получена серия трифенилциклопентадиенильных комплексов родия (I и III) с различными классами дополнительных лигандов (Схема 1). Комплексы родия (III) были протестированы в четырех разных типах реакций С-Н активации (Схема 2). Было установлено, что синтезированные комплексы проявляют значительную (от умеренной до высокой) каталитическую активность в реакциях синтеза нафталинов, изокумаринов, изохинолиниевых и дибензохинолизиниевых катионов. С использованием разработанных подходов был осуществлен синтез ряда веществ природного происхождения.

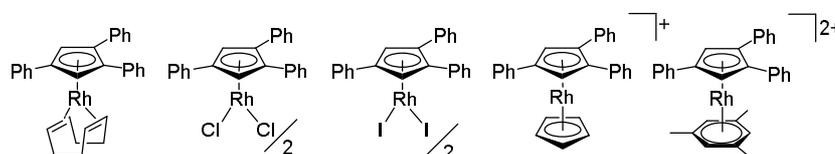


Схема 1. Синтезированные комплексы

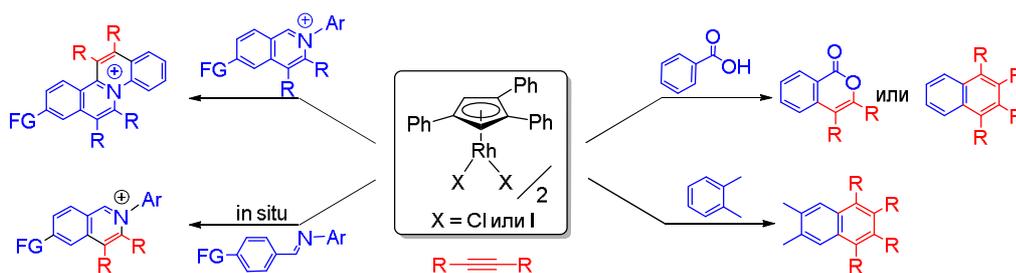


Схема 2. Исследованные каталитические процессы.

Ссылки

- [1] V. B. Kharitonov, D. V. Muratov, D. A. Loginov *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 399, 1-24
 [2] V. B. Kharitonov, E. Podyacheva, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, A. S. Peregudov, G. Denisov, D. Chusov, D. A. Loginov *Organometallics* **2019**, 38, 16, 3151–3158
 [3] V. B. Kharitonov, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Loginov *Synthesis-Stuttgart*, **2022**,
 [4] V. B. Kharitonov, S. A. Runikhina, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Chusov, D. Loginov *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 10903

Автор:

Руководитель:

Харитонов В.Б.
 Логинов Д.А.
 02.03.2022

РОДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ С-Н АКТИВАЦИЯ: ВЛИЯНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОГО ЛИГАНДА

ПАШАНОВА Анна Вячеславовна

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

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Харитонов Владимир Борисовича

Циклопентадиенильные комплексы родия широко распространены в гомогенном катализе, в особенности, как катализаторы для процессов С-Н активации. Большую часть субстратов для родий-катализируемой С-Н активации составляют арены, содержащие направляющую группу и интернальные алкины, определенное присоединение которых к арену является целью реакции [1]. Обобщенная схема каталитического цикла на описанных субстратах и образующиеся продукты приведены на схеме 1. В ходе реакции происходит металлизирование арена с последующим внедрением алкина по связи углерод-родий. Каталитический цикл завершается элиминированием родия, который обычно переходит в Rh(III) под действием окислителей. Из схемы следует, что для участия в каталитическом цикле родиевому комплексу необходимо иметь в своей структуре уходящий и стабилизирующий лиганд. Уходящий лиганд должен легко отщепляться от родия, освобождая координационное место для субстратов. Стабилизирующий лиганд проходит с металлом весь каталитический цикл и оказывает непосредственное влияние на атом родия.

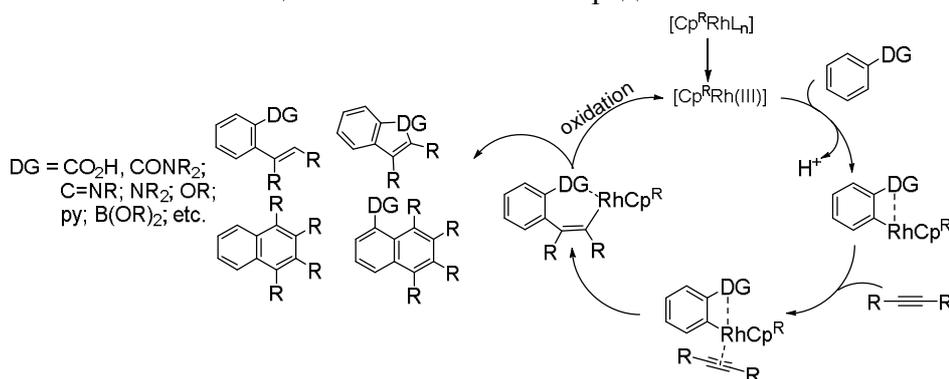


Схема 1. Обобщенная схема каталитического цикла.

Стереoeлектронные параметры стабилизирующего (циклопентадиенильного) лиганда могут влиять на скорость протекания отдельных стадий каталитического цикла, определять региохимию процесса, позволять получать энантиомерно чистые соединения в случае использования хиральных комплексов родия. Варьирование заместителей в циклопентадиенильном лиганде может также приводить к протеканию реакций в новых направлениях, которые не проявлялись раньше [2].

Эти факторы стимулируют активное исследование химии циклопентадиенил-родиевых комплексов и изучение возможности тонкой настройки катализатора под образование интересующего продукта.

Список литературы

1. Kudo E. et al. Oxidative Annulation of Arenecarboxylic and Acrylic Acids with Alkynes under Ambient Conditions Catalyzed by an Electron-Deficient Rhodium(III) Complex // *Chem. Eur. J.* – 2016. – Vol. 22. – P. 14190-14194
2. Kharitonov V. B. et al. Formation of a Naphthalene Framework by Rhodium(III)-Catalyzed Double C–H Functionalization of Arenes with Alkynes: Impact of a Supporting Ligand and an Acid Additive // *SYNTHESIS-STUTTGART* – 2022. – DOI: 10.1055/s-0041-1737342.

Автор:

Основной докладчик:

Пашанова А.В.

Харитонов В.Б.

21.03.22

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III) КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ВНЕДРЕНИЯ ДИАЗОФЕНИЛАЦЕТАТА В СВЯЗИ ГЕТЕРОАТОМ-ВОДОРОД

КОМАРОВА Алина Алексеевна

аспирант 3-ого года

лаборатория **Функциональных элементоорганических соединений**

Комплексы родия(II) широко используются для каталитических превращений диазосоединений. Аналогичное применение катализаторов на основе родия (III) освещено не так широко. Поэтому целью моей работы было изучить реакции внедрения α -дiazofенилацетата (**1**) в связи гетероатом – водород (E = B, Si, N) под действием комплексов $[\text{Cr}^{\text{L}}\text{MX}_2]_2$. Было изучено влияние различных атомов металла (M = Co, Ir, Rh), галогенидов (X = Cl, I), заместителей в циклопентадиенильном лиганде ($\text{Cp}^{\text{L}} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{H}_2^1\text{Bu}_2\text{CH}_2^1\text{Bu}$). В качестве основных субстратов выступали триэтиламин-боран ($\text{Et}_3\text{N}^*\text{BH}_3$), триэтилсилан (Et_3SiH) и морфолин. Процессы проходят в мягких условиях, в присутствии $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhI}_2]_2$ давая целевые продукты с хорошими выходами (схема 1). При попытке провести аналогичное внедрение в связь C–H происходила димеризация исходного диазоэфира.

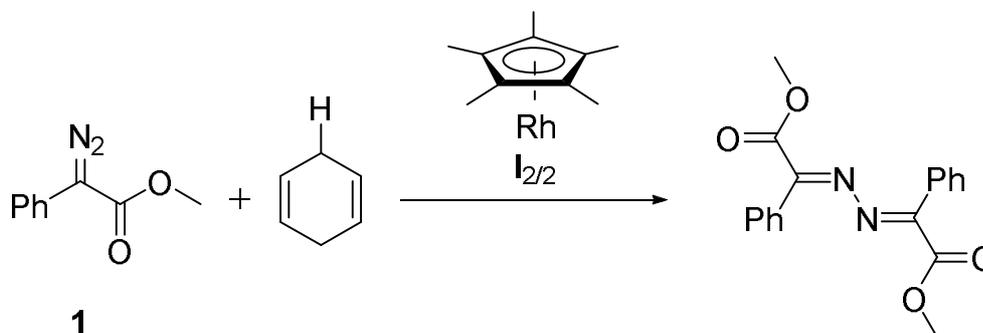
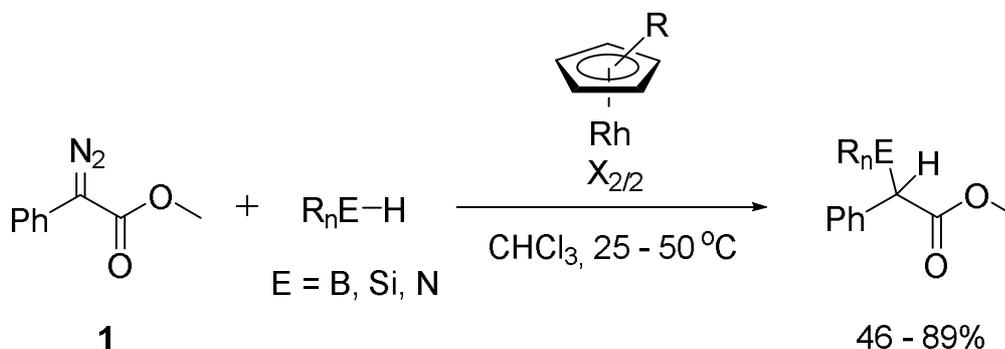


Схема 1

Список публикаций

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

[2] Alina A. Komarova, Dmitry M. Muratov, Dmitry S. Perekalin // *Mendeleev Communications*, **2022** (under revision)

Автор:

Комарова А.А.

Руководитель:

д.х.н. Перекалин Д.С

Ворожейкина Алеся Витальевна

аспирантка 2-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Комаровой Алины Алексеевны

Карбены, высокореакционные производные двухвалентного углерода, используются в большом круге органических реакций. Вследствие их нестабильности генерация таких частиц часто происходит *in situ* из различных прекурсоров.^[1] В качестве удобного источника карбенов широко распространены диазосоединения.^[2] При их взаимодействии с катализаторами на основе переходных металлов образуются комплексы, открывающие новые синтетические возможности. Например, в присутствии соединений родия (II) диазосоединения участвуют в таких процессах как различные виды циклоприсоединения, циклопропанирование (рис. 1а), внедрение в связи гетероатом-водород E–H (E = N, O, B, Si и т.д.).^[3] (рис. 1б)

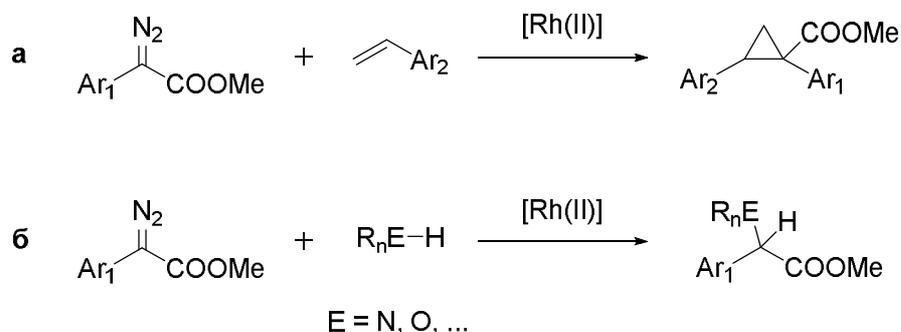


Рис.1 Реакции циклопропанирования (а) и внедрения (б), катализируемые комплексами родия (II)

Внедрение диазосоединений в связи E–H, катализируемое родием (II) – это реакция, позволяющая упростить дальнейшее построение связей углерод – гетероатом. Такие связи распространены повсеместно и являются важной активной частью органических молекул. Возможности, открываемые реакцией внедрения диазосоединений, способствуют ее дальнейшему изучению.

Список литературы:

- [1] Q.Q. Cheng, M.P. Doyle. The selection of catalysts for metal carbene transformations // *Advances in Organometallic Chemistry*. – 2016. – V.16. – P. 1-31.
- [2] A. Ford, H. Miel, A. Ring, C.N. Slattery, A.R. Maguire, M.A. McKerverey. Modern organic synthesis with α diazocarbonyl compounds // *Chemical Reviews*. – 2015. – V.115. – P. 9981-10080
- [3] N.J. Thumar, Q.H. Wei, W.H. Hu. Recent advances in Asymmetric metal-catalyzed carbene transfer from diazo compounds toward molecular complexity // *Advances in Organometallic Chemistry*. – 2016. – V.66. – P. 34-83.

Автор:

Основной докладчик:

Ворожейкина А.В.

Комарова А.А.

21.03.2022

ХИРАЛЬНЫЕ ХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ

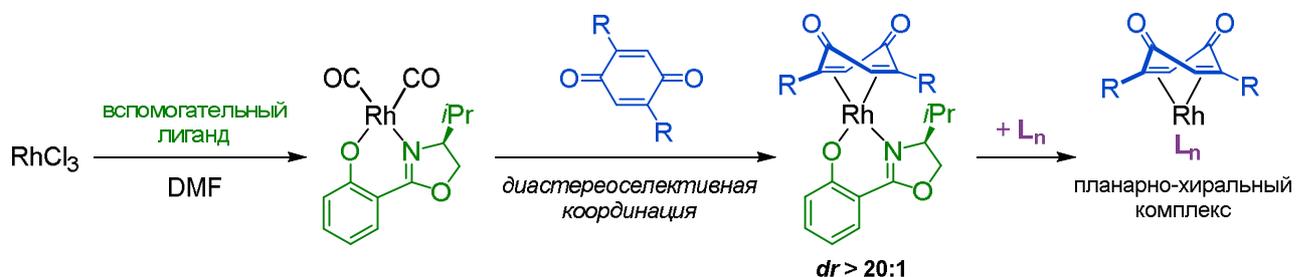
АНКУДИНОВ Никита Михайлович

аспирант 1-го года

лаборатория Функциональных элементоорганических соединений

Олефиновые комплексы Rh(I) находят широкое применение в гомогенном катализе. Особый интерес представляют комплексы, содержащие хиральные диены, – использование таких лигандов позволяет осуществлять многие каталитические реакции с исключительной хемо- и энантиоселективностью, зачастую в тех случаях, где оказываются неэффективными классические хиральные фосфины. Несмотря на все преимущества, диеновые комплексы находят лишь ограниченное применение в катализе ввиду сложности и дороговизны их получения. Для преодоления данных недостатков недавно в нашей группе был разработан метод разделения легкодоступных рацемических тетрафторбарреленовых диенов при помощи предсказуемой диастереоселективной координации.¹

В ходе текущей работы разработанный ранее подход был расширен на ахиральные 2,5-дизамещенные бензохиноны.² Данные диены, в отличие от большинства аналогичных лигандов, становятся хиральными лишь при координации с атомом металла и не могут быть получены классическими методами. Использование вспомогательного лиганда (*S*-Salox) и последующая координация легкодоступных диалкилбензохинонов приводят к образованию диеновых комплексов родия с исключительной диастереоселективностью. Дальнейшее замещение *S*-Salox позволяет получить ряд разнообразных энантиомерно чистых планарно-хиральных комплексов родия. Несмотря на относительно низкую (в сравнении с ранее известными аналогами) устойчивость синтезированных соединений, планарно-хиральный фрагмент не подвергается рацемизации даже в жестких (100 °C) условиях.



Полученные соединения обладают рядом необычных для классических диеновых комплексов свойств – например, склонностью к образованию большого количества водородных связей с сохранением хиральности. В ходе обширных экспериментальных и теоретических (DFT) исследований нами были выявлены основные признаки, отличающие бензохиноновые производные родия от родственных олефиновых комплексов. На основании полученных данных выдвинуты предположения о возможном дальнейшем применении синтезированных комплексов в катализе.

Список публикаций:

1. N. M. Ankudinov, D. A. Chusov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 18712–18720.
2. N. M. Ankudinov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin, *Chem. Eur. J.*, **2022**, DOI: 10.1002/chem.202200195.

Автор:

Руководитель:

Анкудинов Н. М.

Перекалин Д. С.

02.03.2022

СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ ДИЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

ГОЛУБКОВ Сергей Сергеевич

аспирант 1-го года обучения

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Анкудинова Никиты Михайловича

Хиральные диеновые комплексы переходных металлов, в первую очередь родия, вот уже двадцать лет находят применение в асимметрическом катализе.[1,2] За счет уникальных электронных свойств (высокой доли обратного донирования и повышенной электрофильности металла) этот класс соединений часто оказывается эффективен в тех случаях, где не работают классические фосфиновые комплексы, например, в реакциях присоединения производных бороновых кислот к непредельным соединениям или в реакции внедрения карбеноидов (Рис. 1).

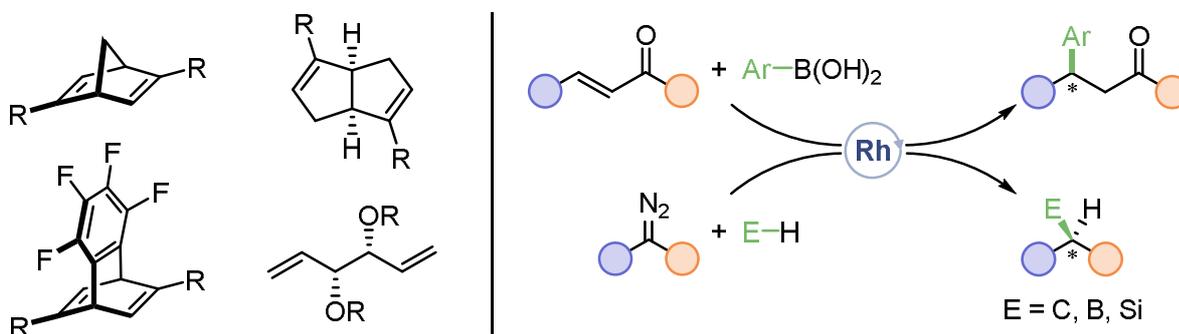


Рис. 1. – Примеры хиральных диеновых лигандов и реакций, катализируемых соответствующими комплексами родия.

Несмотря на высокую эффективность таких катализаторов, их широкое применение все еще ограничено ввиду сложности получения самих лигандов. Подавляющее большинство хиральных диенов синтезируется из природных молекул, что существенно ограничивает возможности для модификации конечных структур.[3] С другой стороны, для получения симметричных диенов с заданными свойствами часто прибегают к синтезу рацемических смесей, которые впоследствии могут быть разделены с применением дорогостоящей препаративной ВЭЖХ с хиральной стационарной фазой.[4] В связи с существующими ограничениями требуется разработка новых, более дешевых и удобных методов получения диеновых лигандов.

Список используемой литературы:

1. Defieber C., Grützmaier H., Carreira E. M. Chiral Olefins as Steering Ligands in Asymmetric Catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47, № 24. P. 4482–4502.
2. Hirano M., Komine N., Arata E., Gridneva T., Hatori A., Kaizawa N., Kamakura K., Kuramochi A., Kurita S., Machida S., Okada H., Sawasaki A., Uchino T. Recent advances of achiral and chiral diene ligands in transition-metal catalyses // *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol. 60, № 37. 150924.
3. Okamoto K., Hayashi T., Rawal V. H. Simple Chiral Diene Ligands Provide High Enantioselectivities in Transition-Metal-Catalyzed Conjugate Addition Reactions // *Org. Lett.* 2008. Vol. 10, № 19. P. 4387–4389.
4. Nishimura T., Kumamoto H., Nagaosa M., Hayashi T. The concise synthesis of chiral tfb ligands and their application to the rhodium-catalyzed asymmetric arylation of aldehydes // *Chem. Commun.* 2009. Vol. 38. P. 5713–5715.

Автор:

С. С. Голубков 21.03.2022

Основной докладчик:

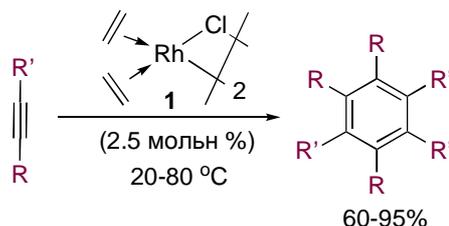
Н. М. Анкудинов 21.03.2022

НОВЫЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ С АЛКИНАМИ

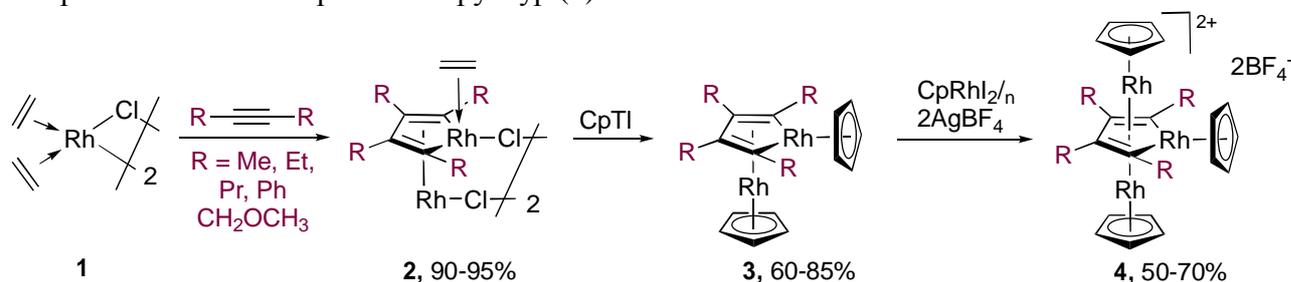
КОЛОС Андрей Владимирович
аспирант 1-го года

лаборатория **Функциональных элементарорганических соединений**

В настоящее время соединения родия широко применяются для каталитических трансформаций алкинов. Целью нашей работы было изучение интермедиатов этих процессов. Мы обнаружили, что простейший этиленовый комплекс родия (1) тримеризует терминальные алкины в производные бензола при комнатной температуре, интернальные алкины циклизируются только при нагревании.



Стехиометрическая реакция с интернальными алкинами при комнатной температуре останавливается на металлоциклах типа (2); их структура подтверждена методом РСА. При взаимодействии комплексов (2) с CpTi образуются циклопентадиенильные производные (3). Присоединение $[\text{CpRh}]^{2+}$ позволяет получить необычные трехпалубные комплексы родия. Координация металлофрагмента CpRh происходит по металлосодержащему кольцу и приводит к образованию симметричных структур (4).



В результате исследования было показано, что тримеризация идет через образование биядерных родиевых металлоциклов.

Список публикаций

- 1 A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, B. Sundararaju and D. S. Perekalin, *Organometallics*, 2021, **40**, 3712–3719.
- 2 A. V. Kolos and D. S. Perekalin, *Mendeleev Commun.*, 2021, **31**, 1–7.
- 3 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.х.н. Д.С. Перекалин

02.03.2022

ВКЛАД ИССЛЕДОВАНИЙ ВАЛЬТЕРА РЕППЕ В ПРИКЛАДНУЮ И ТЕОРЕТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ АЦЕТИЛЕНА

АНИСИМОВ Алексей Альбертович

аспирант 1-го года

1.4.4. «Физическая химия»

Содоклад к работе Колоса Андрея Владимировича

В начале прошлого века Германия столкнулась с дефицитом углеводов и была вынуждена разработать синтетические методы их получения из каменного угля. Фишер и Тропш получали углеводороды из синтез-газа, параллельно с ними Вальтер Реппе разрабатывал методы синтеза органического сырья из ацетилена, который получали из карбида кальция. Сильно ненасыщенный характер ацетилена, а также высокая положительная энтальпия образования делают его чрезвычайно реакционноспособным. Во времена Реппе работа с ацетиленом под давлением была строго запрещена из-за его взрывоопасности. Реппе и его коллеги нашли способы работать с ацетиленом под давлением, а также обнаружили возможность использования солей металлов в качестве катализаторов для получения широкого спектра органических молекул, в частности, 1,3-бутадиена, из которого получали дефицитную резину.

Набор реакций, известный как «химия Реппе», может быть в общем разделен на три подгруппы: винилирование, этинирование и карбонилирование (Схема 1), отдельно выделяют циклоолигомеризацию (Схема 2).

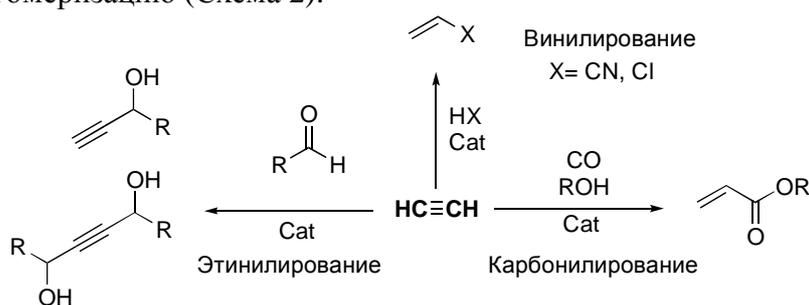


Схема 1. Химия Реппе.

Описанная Реппе циклизация ацетилена представляет собой основополагающую работу в области олигомеризации ацетилена, катализируемой металлами. Реакция ацетилена под давлением в присутствии $\text{Ni}(\text{CN})_2$ дает в основном 1,3,5,7-циклооктатетраен. Добавка одного эквивалента PPh_3 , либо использование $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ в качестве катализатора приводит к образованию бензола. Предполагается, что продукты образуются по согласованному механизму с соответствующим количеством координированных ацетиленов, одновременно циклизирующихся в никелевом центре. Присутствие фосфиновых донорных лигандов затрудняет координацию четырех ацетиленов, поэтому в этом случае предпочтительна циклотримеризация.

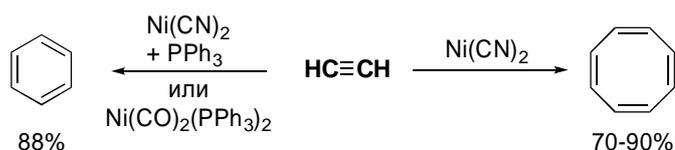


Схема 2. Циклоолигомеризация ацетилена.

Список литературы:

- [1] Samuel Stefan Karpinić, Metal Catalysed Acetylene Oligomerisation, University of Tasmania, **2010**.
 [2] Bigelow M.H. Reppe's Acetylene Chemistry // *Chem. Eng. News.* - **1947**, - Vol. 25, No. 15, P. 1038–1042.

Автор:

Основной докладчик:

А.А. Анисимов

А.В. Колос

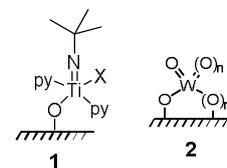
ИМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА

БУШКОВ Николай Сергеевич

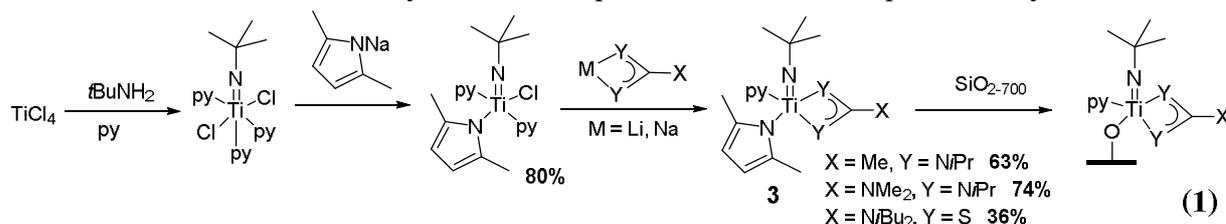
аспирант 1 года обучения

лаборатория **Металлоорганических соединений**

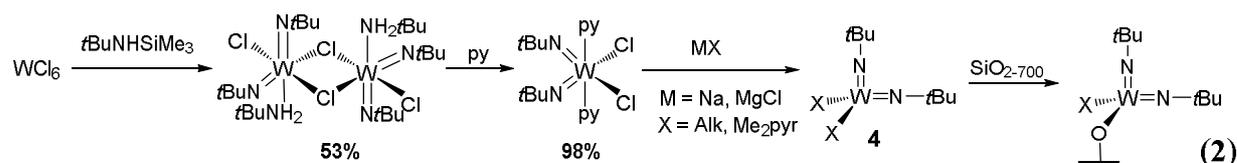
Гетерометатезис (метатезис гетерокумуленов и гетероолефинов) представляет интерес как в теоретическом, так и прикладном отношении. В нашей лаборатории систематически изучается оксо-имидный гетерометатезис в условиях металлокомплексного катализа как новый и в перспективе универсальный способ формирования кратной связи X=N (X= C, S, N) в молекулах органических оксо-соединений. Используя метод *графтинга* из арсенала *SOMC* (*Surface Organometallic Chemistry*), ранее мы получили серию эффективных катализаторов на основе привитых к SiO₂₋₇₀₀ имидов титана **1**, обладающих широким диапазоном приложений в органическом синтезе. Тем не менее, многие оксо-субстраты пока еще демонстрируют “инертность” к такому имидированию, что обуславливает актуальность разработки более совершенных катализаторов. Ранее нами также было найдено, что такие легкодоступные материалы, как нанесённые на SiO₂ оксиды ранних переходных металлов, в частности вольфрама **2** тоже способны катализировать оксо-имидный гетерометатезис. Однако неоднородность поверхностных форм в подобных гетерогенных катализаторах существенно осложняет детальное изучение протекающих на них процессов.



В связи с этим диссертационное исследование посвящено двум направлениям. Первое нацелено на поиск высокоактивных катализаторов на основе имидов титана, где особо перспективны комплексы с хелатирующими лигандами LX-типа (амидинаты, гуанидинаты и т.п.), поскольку их химия наиболее богата литературными примерами стехиометрических гетерометатезисных трансформаций имидо-группы. По этой причине как молекулярные прекурсоры для иммобилизации на SiO₂ выбраны комплексы структурного типа **3**, отдельные примеры которых синтезированы нами путем ионного обмена (Схема 1). Их гетерогенизация и каталитические свойства полученных материалов находятся в процессе изучения.



Второе направление исследований посвящено получению с помощью подходов *SOMC* привитых к SiO₂₋₇₀₀ диимидов вольфрама, исходя из прекурсоров структурного типа **4** (Схема 2) с последующим изучением их строения и каталитических свойств. Помимо известных комплексов вольфрама, будет предпринята попытка синтеза и графтинга некоторых новых.



Список публикаций:

1. P.A. Zhizhko, N.S. Bushkov, A.V. Pichugov, D.N. Zarubin, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 448, 214112

Автор:

/Бушков Н.С.

Руководитель:

/Зарубин Д.Н.

СТАЦЕНКО Татьяна Геннадьевна

аспирант 1-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Бушкова Николая Сергеевича

Металлоорганическая химия на поверхности (*Surface Organometallic Chemistry, SOMC*) — область гетерогенного катализа, возникшая в последнее время в результате сравнительного анализа гомогенного и гетерогенного катализа. Суть данного метода заключается в рассмотрении функциональных групп на поверхности носителя (как правило, неорганического оксида) в качестве лиганда, к которому молекулярные комплексы могут быть ковалентно прикреплены (привиты) через одну или несколько связей М-О (рис. 1), тем самым создавая активные центры на поверхности [1-3]. Нацеленный в первую очередь на создание катализаторов с активными центрами унифицированного строения (*single-site*), подход SOMC со временем получил широкое признание, поскольку он позволяет производить рациональный дизайн через соотношение структура-активность. В рамках этого подхода были открыты новые реакции и разработаны катализаторы с активностью и селективностью наравне или даже превосходящими гомогенные аналоги [2].

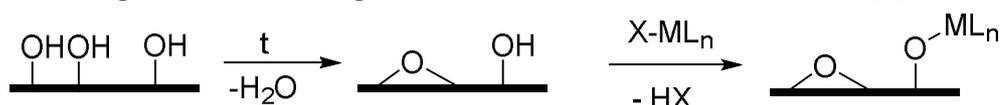


Рисунок 1 – Принцип металлоорганической химии на поверхности: дегидроксилирование поверхности носителя и последующее прививание молекулярного предшественника на поверхностные ОН-группы

В рамках подхода SOMC ключевым методом получения поверхностных комплексов со строго определённой структурой (*well-defined*) является прививание (*grafting*). При этом для ковалентного связывания молекулярных комплексов с поверхностью используется реакционная способность поверхностных ОН-групп. Полученные частицы обычно сохраняют свои специфические вспомогательные лиганды, которые позволяют регулировать активность, селективность и стабильность таких гетерогенных катализаторов. Ковалентное связывание металлических сайтов с поверхностью обеспечивается, в случае ранних переходных металлов, прочными связями М-О, ограничивающими поверхностную подвижность и агрегацию. В большинстве случаев это также предотвращает вымывание в раствор в условиях реакции и, таким образом, повышает стабильность катализатора [2-4].

В перспективе метод SOMC, возможно, выйдет за рамки традиционных исследований катализа, ориентируясь, например, на приложения в области накопления энергии, обработки изображений и информационных технологий, микроэлектроники и химических сенсоров — областей, где необходимы рационально разработанные функциональные материалы [1-4].

Список литературы:

1. P.A. Zhizhko et al. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 448, 214112
2. C. Copéret, A. Fedorov, P.A. Zhizhko. *Catal. Lett.* **2017**, 147(9), 2247-2259
3. C. Copéret et al. *Ang. Chem. Inter. Edit.* **2018**, 57(22), 6398-6440
4. C. Copéret et al. *Ang. Chem. Inter. Edit.* **2003**, 42(2), 156-181

Автор:

/Т.Г. Стаценко/ 21.03.22

Основной докладчик:

/Н.С. Бушков/ 21.03.22

ХЭОС

**ПЕНТАМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III)
С ИМИНОФОСФОНАМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

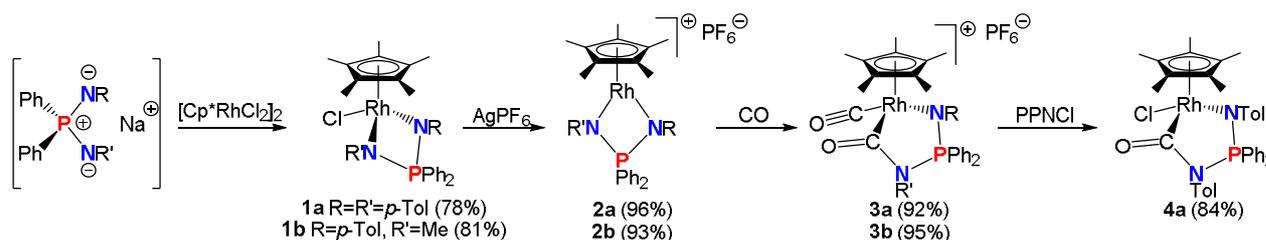
НЕКРАСОВ Роман Игоревич

аспирант 1-го года

лаборатория **Металлоорганических соединений**

Последние несколько лет в Лаборатории металлоорганических соединений ИНЭОС РАН проводятся систематические исследования иминофосфонамидных (NPN) комплексов металлов платиновой группы. Изучение неизвестных ранее NPN комплексов родия представляет особый интерес из-за широкого использования комплексов родия в каталитических процессах, таких как, гидрирование, гидроформилирование, циклопропанирование, олиго- и полимеризация олефинов, а также гидрирование кетонов и альдегидов.

Нами была получена серия 18- и 16-электронных NPN комплексов родия(III), имеющих разные заместители при атомах азота, и изучено их взаимодействие с внешними лигандами.



В ходе изучения координации различных лигандов к катионным комплексам **2a** и **2b** была осуществлена схема превращений катионных комплексов, в результате которой были получены 18 \bar{e} карбонил-карбамоильные катионные комплексы **3a**, **3b** и карбамоильный 18 \bar{e} нейтральный хлоридный комплекс со внедренным CO **4a**. Кинетика карбонилирования комплекса **2a** была изучена методом ИК-спектроскопии. Кроме того, для координации пиридина к **2a** были найдены термодинамические параметры методом УФ-спектроскопии в широком диапазоне температур.

Проведенное исследование показало, что в NPN комплексах родия(III) атомы азота являются более основными и нуклеофильными, чем в аналогичных ареновых комплексах рутения(II) и амидинатных, аминопиридинатных, амин-амидных комплексах родия(III). В результате, 16 \bar{e} NPN комплексы родия проявляют повышенную стабильность, а в 18 \bar{e} комплексах атомы азота проявляют повышенную реакционную способность по отношению к электрофилам.

Руководитель

к.х.н., с.н.с. Кальсин А.М.

Автор

Некрасов Р.И.

02.03.2022

СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ И НЕСИММЕТРИЧНЫХ ИМИНОФОСФОНАМИНОВ

БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна

аспирант 1-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Некрасова Романа Игоревича

Иминофосфонамины $\text{Ph}_2\text{P}^+(\text{N}^-\text{R}')(\text{NHR}'')$ являются известными соединениями, интерес к которым растет в связи с их потенциальным использованием в качестве $\kappa^2\text{-N,N}$ -хелатных лигандов для синтеза иминофосфонамидных комплексов переходных металлов, которые могут быть применены как активные катализаторы разнообразных каталитических процессов [1]. Различают симметричные ($\text{R}' = \text{R}''$) и несимметричные ($\text{R}' \neq \text{R}''$) иминофосфонамины. Большинство из описанных в литературе соединений являются симметричными, тогда как несимметричные, т. е. несущие разные заместители при атомах азота, представители очень редки [2].

Существуют два основных подхода к синтезу иминофосфонаминов: реакция Штаудингера между вторичными фосфинами или аминофосфинами с алкил- или ариламидами и конденсация Кирсанова между ди(алкил/арил)тригалогенофосфоранами и первичными аминами с последующим депротонированием диаминофосфониевых солей (рис. 1). Реакция Штаудингера более универсальна и позволяет получать несимметричные иминофосфонамины, имеющие стерически затрудненные заместители при атомах азота. Реакция Кирсанова проще в реализации, так как не требует использования опасных дизамещенных фосфинов и азидов, но в то же время она накладывает значительные ограничения на спектр получаемых веществ. Так, амины, содержащие электронодонорные заместители, или стерически затрудненные амины реагируют с дифенилтригалогенофосфораном в течение длительного времени, при этом давая низкий выход продукта.

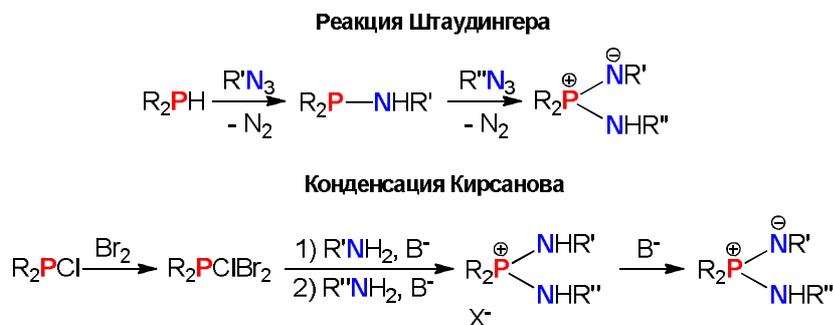


Рисунок 1. Способы синтеза иминофосфонаминов.

Список литературы:

1. R Tomaszewski, R. Vollmerhaus, A. Al-Humydy, Q. Wang, N. J. Taylor, S. Collins. *Can. J. Chem.* **2006**. 84. 214.
2. T. A Peganova., A. M. Kalsin. *Synth.* **2020**. 52. 433.

Автор

Беляева А. А.

Основной докладчик

Некрасов Р. И.

21.03.22

ДИЗАЙН НОВЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ ТЕТРАПОДНЫХ ЛИГАНДОВ NNNX-ТИПА

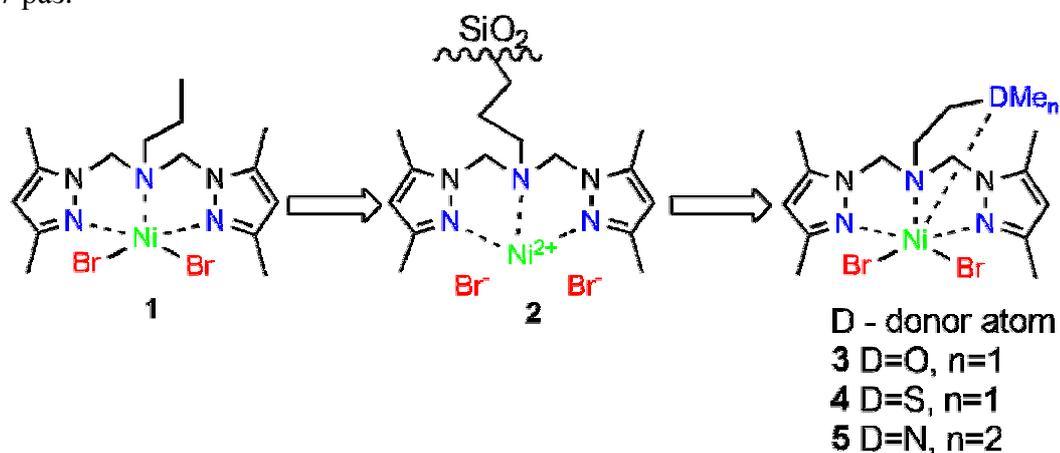
САРАЧЕНО Даниэле

аспирант 1-го года обучения

лаборатория Асимметрического катализа

Наша лаборатория занимается получением и дизайном различных постметаллоценовых пре-катализаторов олигомеризации этилена. И одним из металлов, широко применяемым в подобных каталитических процессах, является никель (II), чьи координационные соединения уже давно известны и внедрены в промышленные цепочки, как в гомогенном, так и в гетерогенном виде. Однако, низкая активность и посредственная селективность полидентантных комплексов никеля, до сих пор препятствовала внедрению этих соединений в промышленное производство. Несмотря на это, нами были ранее получены обнадеживающие результаты на химически привитых комплексах (**2**), говорящие о том, что увеличение числа гетероатомов, скоординированных на атоме никеля за счёт силанольных групп подложки, не только увеличивает активность катализатора в разы, но и приводит к увеличению его селективности.

Таким образом целью нашей работы стал поиск и создание комплексов никеля с дополнительными донорными атомами, для подтверждения нашей теории об их способности стабилизировать переходные состояния каталитически активной частицы и, тем самым, улучшить каталитические характеристики в сравнении с тридентантными аналогами. В качестве триподного лиганда было выбрано хорошо изученное нами соединение (**1**) на основе диметилпиразола. Для создания тетрадентных аналогов (**3-5**) мы заменили в нём концевую метильную группу на -OMe, -SMe и -NMe₂, и получили с этими лигандами необходимые никелевые прекатализаторы. Как мы и ожидали их активность и стабильность работы оказалась в разы выше, чем у референтного комплекса (**1**). Так, для соединения (**5**) с заместителем NMe₂, активность выросла в 7 раз.



Список публикаций:

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

Автор:

Руководитель:

Д. Сарачено

д.х.н., проф. В.И. Малеев

02.03.2022

КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

БИРЮКОВ Клим Олегович

аспирант 1-го года

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Сарачено Даниэле

Научно-исследовательские работы в области пост-металлоценового катализа ориентированы как на разработку новых каталитических систем с повышенной активностью и селективностью, так и на получение с их помощью новых функциональных полимеров и сополимеров, разработку методов селективной олигомеризации олефинов и производство компонентов базовых моторных масел напрямую из этилена. Для этого необходимо понять связь структуры исходного комплексного соединения, которое является прекатализатором, и процессов, происходящих при активации комплексного соединения металлоорганическими соединениями алюминия/магния со свойствами и составами получаемых на этих системах олигомеров, со- и гомополимеров.

Широкое применение в том числе и в промышленности в роли катализаторов олигомеризации получили комплексы никеля с бидентатными лигандами. Комплексы же с полидентатными лигандами мало изучены. Основным достоинством таких лигандов является возможность создания нужного уровня стерической загруженности, позволяющего приводить к образованию более тяжелым олигомерам, что позволяет таким комплексам обладать повышенной селективностью по отношению к гексенам и октенам.

Среди тридентатных лигандов, используемых для образования комплексов с никелем, существует два семейства: нейтральные и моноанионные лиганды, наиболее активные из которых представлены ниже (Рисунок 1).

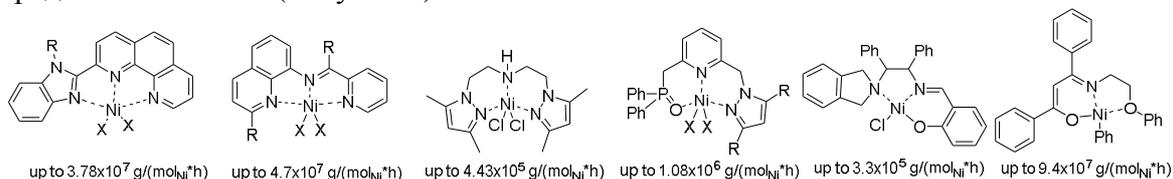


Рисунок 1. Примеры комплексов никеля с тридентатными лигандами

При этом комплексы никеля с тетрадентатными лигандами на текущий момент практически не изучены, несмотря на то что некоторые из них превосходят по активности и селективности по более тяжёлым фракциям свои тридентатные аналоги (Рис. 2).

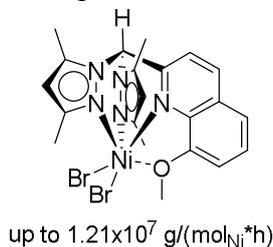


Рисунок 2. Пример комплекса никеля с тетрадентатным лигандом

Список литературы:

1. Nickel Catalyzed Olefin Oligomerization and Dimerization / H. Olivier-Bourbigou, P. A. R. R. Breuil, L. Magna [et al.] // Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 120. – № 15. – P. 7919-7983.
2. Catalytic Oligomerization and Polymerization of Ethylene With Complexes of Iron Triad Metals: Influence of Metal Nature and New Perspectives / S. V. Zubkevich, V. A. Tuskaev, S. Ch. Gagieva, B. M. Bulychev // RUSS CHEM REV – 2022. - Vol 91, RCR5021

Автор:

Основной докладчик:

К.О. Бирюков

Д. Сарачено

17.03.2022

***Секция
«Высокомолекулярные соединения»***

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ β -ДИКЕТОНОВЫХ ЛИГАНДОВ

КИМ Элеонора Егоровна

аспирантка 3-го года

лаборатория Кремнийорганических соединений

Целью экспериментальной работы в данном году обучения было расширение линейки координационно-сшитых полимеров и применение различных лигандов для координации ионов металла. Однако, было решено расширить линейку за счет применения трехвалентных металлов, вместо использованных ранее двухвалентных.

Из широкого разнообразия трехвалентных металлов интересными объектами для исследования являются редкоземельные металлы – за счет их люминесцентных свойств. К тому же, β -дикетоны являются одними из наиболее распространенных лигандов для данных металлов. Введение координационных соединений редкоземельных элементов в полимерную матрицу является одним из подходов для получения люминесцентных покрытий, области применения которых довольно обширны и активно развиваются в настоящее время. Таким образом, в данной работе был осуществлен синтез сшитых координационных полимеров на основе ионов европия и получены люминесцентные материалы на их основе.

В качестве источников ионов европия были использованы металлоорганосилоксаны, содержащие фенильные или этильные радикалы при атоме кремния. Данные структуры являются химически сходными с полисилоксанами и, следовательно, имеют лучшую совместимость с ними, чем неорганические соли, а также способны проявлять свойства наполнителя, улучшающего механические свойства получаемого композита.

Для всех полученных материалов были определены термические, оптические и механические свойства. Строение промежуточных соединений подтверждено методами ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии.

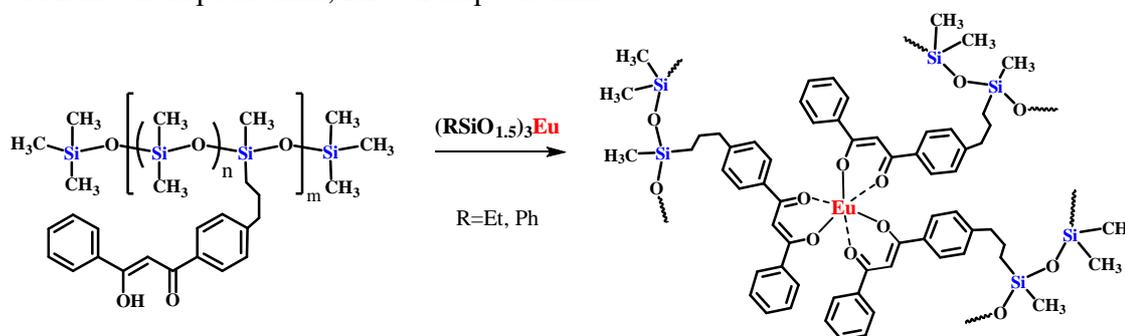


Рисунок 1. Схема получения координационно-сшитых полимеров

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

[2] Kim E.E., Yu.N. Kononevich, A.A. Anisimov, M.I. Buzin, V.G. Vasil'ev, A.A. Korlyukov, D.S. Ionov, D.A. Khanin, E.V. Shtykova, V.V. Volkov, A.M. Muzafarov. *Cross-linked polymer networks based on polysiloxane and nickel β -diketonate precursors* // Reactive and Functional Polymers, V.164 (2021) 104896

Автор:

Руководители:

Ким Э.Е.

к.фарм.н. Кононевич Ю.Н.

акад. Музафаров А.М.

02.03.2022

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНЫ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

ЩУКИНА Анна Алексеевна

аспирант 2-го года

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Ким Элеоноры Егоровны

Полисилоксаны представляют собой кислородосодержащие кремнийорганические полимеры [1]. Они обладают множеством привлекательных свойств, такими как гидрофобность, смазывающая способность, высокая гибкость цепи, химическая и биологическая инертность, термическая стабильность [2]. Сшитые путем взаимодействия металл-лиганд полисилоксаны применяются в областях материаловедения как материалы со свойствами самовосстановления, памятью формы или эластомерными свойствами [3].

Увеличивающийся спрос на многофункциональные материалы для использования сразу в нескольких областях применения приводит к исследованию люминесцентных гибридных материалов [4]. Люминесцентные полисилоксаны могут быть получены с помощью трех основных подходов (рис.1.). Первый подход - прямое включение излучающих соединений в полимеры путем смешения в растворе, в результате которого происходит сшивка полимерных цепей в присутствии люминесцентных наполнителей. Во втором методе полимеры, содержащие цепи с ковалентно связанными органическими лигандами, вводят в реакцию с ионами редкоземельных металлов. Третий способ включает синтез комплексных соединений редкоземельных металлов с последующей их самополимеризацией, сополимеризацией с виниловыми мономерами или с полимерной матрицей для получения люминесцентных высокомолекулярных соединений [5].

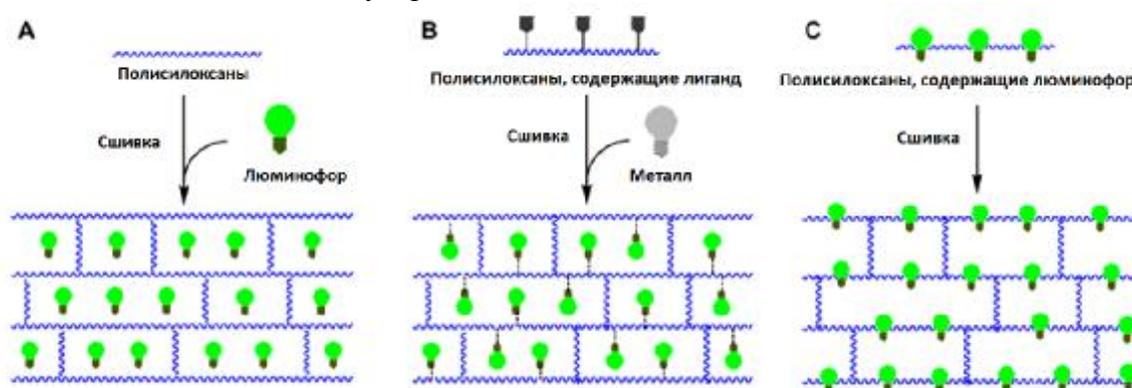


Рисунок 1. Основные подходы к получению люминесцентных полисилоксанов

Получение люминесцентных материалов на основе полисилоксанов открывает широкие перспективы для их практического применения в фотонике, электронике, материаловедении и других областях и является актуальной темой для исследования.

Список литературы:

1. Hacker, M. C., Mikos, A. G. Synthetic Polymers. Principles of Regenerative Medicine. – 2011. – P. 587–622.
2. Lai, Q., Lu, H., Wang, D. Color Tunable Luminescent Materials Based on Functional Polysiloxane and Lanthanide Ions // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2011. №212. - P. 1435-1442.
3. Kim E.E., Kononevich Yu.N., Anisimov A.A. Cross-linked polymer networks based on polysiloxane and nickel β -diketonate precursors// Reactive and Functional Polymers. – 2021. №164. – P. 104896.
4. De Jesus, F. A., Santana, B. V., Cunha Bispo, G. F. Fine tuning of polymer content for enhanced structure and luminescent properties of Eu^{3+} : siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrids to be applied in photonics // Polymer. - 2019. №181. – P.121767.
5. Dobrynin, M. V., Sokolova, E. V., Kinzhalov, M. A. Cyclometalated Platinum (II) Complexes Simultaneously Catalyze the Cross-Linking of Polysiloxanes and Function as Luminescent // ACS Applied Polymer Materials. – 2021. №3. - P. 857-866.

Автор:

Основной докладчик:

Щукина А.А., 21.03.22.

Ким Э.Е., 21.03.22.

СИНТЕЗ КАРБОСИЛАНОВЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ЯНУС-ДЕНДРИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЛИМОНЕНА

РЫЖКОВ Алексей Игоревич
аспирант 3-го года
лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Янус-дендримеры – это уникальные высокомолекулярные амфифильные соединения, склонные к самоорганизации в надмолекулярные ассоциаты в воде или органических растворителях. В зависимости от строения молекул янус-дендримеров, а также от других параметров, таких как природа растворителя, температура, кислотность среды, ионная сила, Янус-дендримеры могут образовывать дендримеросомы, кубосомы, бислои, везикулы и другие виды надмолекулярных ассоциатов. Ценность таких структур заключается с одной стороны в возможности инкапсуляции и направленного транспорта различных соединений, лекарственных форм, наночастиц, генетического материала, с другой стороны - в обратимости их образования, что дает возможность использовать их в различных сферах нанотехнологии и медицины как уникальную систему инкапсуляции и доставки.

Целью работы является получение библиотеки карбосилановых амфифильных Янус-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 реакций гидросилилирования и гидротииолирования лимонена.

В данной работе представлены методы синтеза карбосилановых дендронов с различными функциональными группами в фокальной точке и на периферии. Показаны синтетические приемы для соединения частей Янус-дендримера (Рис.1).

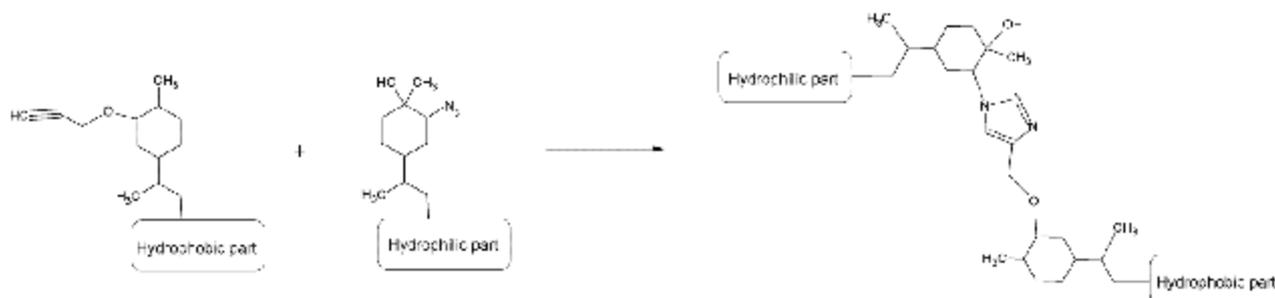


Рис. 1. Общая схема получения карбосилановых Янус-дендримеров на основе лимонена.

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.

02.03.22

НАНОКОНТЕЙНЕРЫ НА ОСНОВЕ ДЕНДРИМЕРОВ

ДУДАРОВА Надежда Вадимовна

аспирант 2-ого года

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

02.00.03 - Органическая химия

Содоклад к работе Рыжкова Алексея Игоревича

Дендримеры – это синтетические сверхразветвленные полимеры с регулярной молекулярной структурой [1]. Поэтапный синтез дендримеров позволяет контролировать и изменять молекулярный вес, форму, наличие и количество различных функциональных групп в молекуле, благодаря чему возможно получать дендримеры с заданными свойствами [2]. Это открывает широкие возможности для их практического применения.

В последнее время интересное применение дендримеры нашли в качестве наноконтейнеров для доставки различных наночастиц, в том числе лекарственных соединений или металлических катализаторов. По системе «хозяин-гость» транспортируемое соединение либо встраивается во внутреннюю полость дендримера, либо находится внутри самособранной дендримеросомы [3]:

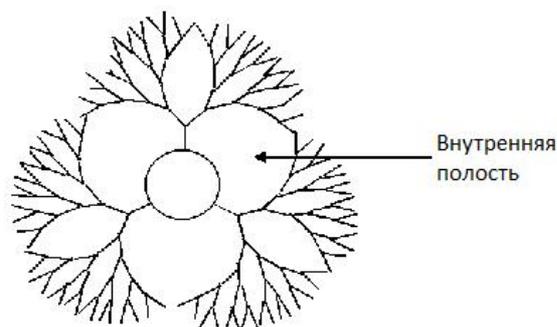


Рис 1. Встраивание во внутреннюю полость.

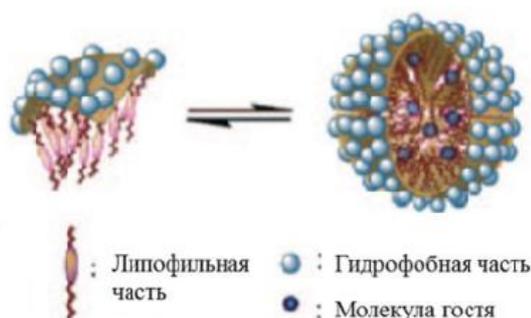


Рис 2. Встраивание в дендримеросому.

Список литературы:

1. Frechet J. M. J., Tomalia D. A. Dendrimers and other dendritic polymers. – Wiley, 2001. – 688 p.
2. Музафаров А. М., Ребров Е. А. Современные тенденции развития химии дендримеров // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2000. – Т. 42. – №. 11. – С. 2015-2040.
3. Левицкий М.М. Дендримеры // Онлайн энциклопедия Кругосвет. — www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/DENDRIMERI.html (дата обращения: 01.03.2022).

Автор:

Н.В. Дударова

Основной докладчик:

А.И. Рыжков

21.03.2022

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАРБОРАНКАРБОСИЛАНСИЛОКСАНОВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ С РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ

МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна

Аспирант 3-ого года

Лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Целью этого отчетного года является модификация внешней оболочки бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров типа «мягкое ядро – жесткая оболочка» [1] синтезированными ранее карборансодержащими силоксановыми прекурсорами. Введение гибкого силоксанового спейсера между карбосилановой и карборанильной составляющими дендримера позволяет получать дендримеры уже другого типа, а именно «гибкое ядро – гибкая оболочка», что в свою очередь, оказывает влияние на свойства дендримеров.

На третьем этапе исследовательской работы был синтезирован гомологический ряд новых карборанкарбосилансилоксановых дендримеров по реакции гидросилилирования аллильных групп карбосилановых дендримеров в присутствии катализатора Карстеда (рис. 1). Все полученные соединения были охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа.

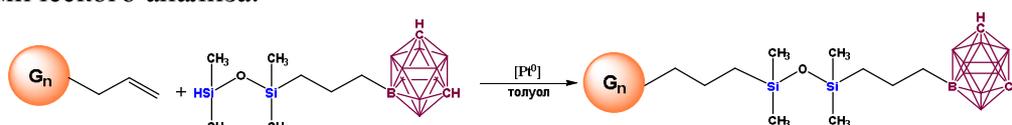


Рисунок 1. Схема получения карборанкарбосилансилоксановых дендримеров

Также в рамках диссертационного исследования был синтезирован ряд карборансодержащих силоксановых полимеров с различным содержанием карборанильных звеньев (рис. 2).

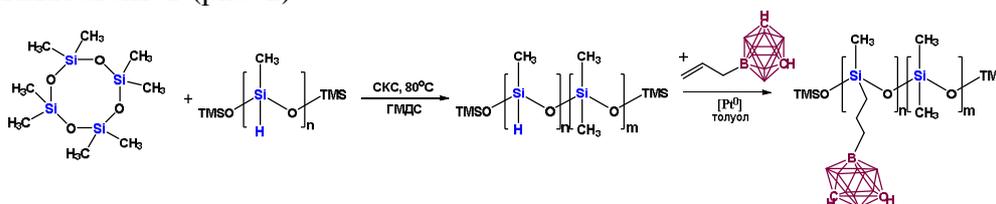


Рисунок 2. Схема получения карборансилоксановых полимеров

Полученные полимеры были охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа. Были изучены их термические и реологические свойства. Данные полимеры представляют интерес с точки зрения получения карборансилоксановых композиционных материалов. Карборанкарбосилановые дендримеры будут выступать в качестве молекулярных наполнителей.

Список публикаций

[1] Е.О. Minyaylo et al. Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: synthesis and properties. *React. Funct. Polym.* **2020**. Vol. 157. P. 104746

[2] Е.О. Minyaylo et al. Synthesis of New Carboranyl Organosilicon Derivatives – Precursors for the Preparation of Hybrid Organo-Inorganic Materials. *J. Organomet. Chem.* **2020**. Vol. 928. P. 121547

Автор:

Руководители:

Миняйло Е.О.

Зав. Лаб. № 304 Анисимов А.А.

к.х.н., с.н.с. Ольшевская В.А.

02.03.2022

ВЛИЯНИЕ ТИПА ВНЕШНЕЙ ОБОЛОЧКИ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ НА ИХ СВОЙСТВА

Емельянов Михаил Алексеевич

Аспирант 3-го года

1.4.3 – Органическая химия

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Миняйло Екатерины Олеговны

Карбосилановые дендримеры – высоковетвленные, регулярные структуры, характеризующиеся высокой монодисперсностью и большим разнообразием возможных функциональных групп. Данные макромолекулы кинетически и термодинамически стабильны благодаря низкой полярности и высокой прочности связи Si–C. Они обычно обладают низкими температурами стеклования, химически устойчивы, их растворы имеют вязкость более низкую, по сравнению с линейными полимерами с эквивалентной молекулярной массой, а также могут содержать легко функционализируемые концевые группы (аллильные, хлорсилльные). Это, в свою очередь, позволяет вводить на внешнюю оболочку дендримеров различные группы, получая таким образом гибридные структуры с заданными свойствами (рис. 1).

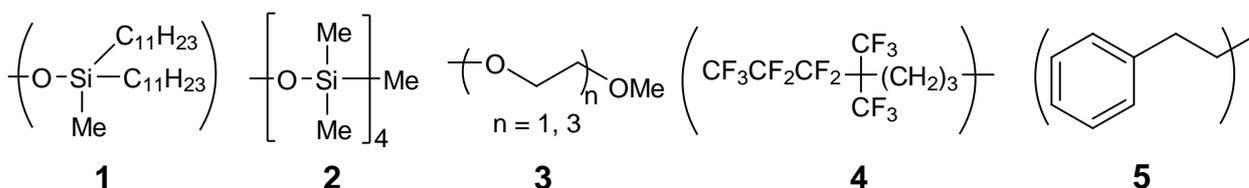


Рис. 1. Строение функциональных групп на внешней оболочке дендримеров

Так, например, наличие силоксановой развязки **1** или олигосилоксановых групп **2** приводит к появлению высокоэластических свойств выше области стеклования, в отличие от нефункциональных аналогов [1]. Введение гибких эфирных групп **3** приводит к изменению термических свойств (снижение теплоемкости и температуры стеклования) [2]. Помимо этого, такого рода дендримеры за счет «зацепления» эфирными группами друг с другом способны образовывать монослой на границе раздела воздух – вода [3]. Наличие перфторалкильных заместителей **4** оказывает влияние на реологические свойства дендримеров, а также придает таким системам гидрофобный характер [4]. Введение фенол-этильных групп **5**, также как и эфирных групп, приводит к изменению термических свойств дендримеров [5].

Список литературы:

1. Миронова М.В., Семаков А.В., Терещенко А.С., Татарина Е.А., Гетманов Е.В., Музафаров А.М., Кулихин В.Г., Высокомолекулярные соединения, 2010, 52, 11, 1960-1966
2. Sologubov S.S., Markin A. V., Smirnova N.N., Novozhilova N.A., Tatariova E.A., Muzafarov A.M., J. Phys. Chem. B, 2015, 119, 14527-14535.
3. Novozhilova N.A., Malakhova Y.N., Buzin M.I., Buzin A.I., Tatarinova E.A., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M., Russ. Chem. Bull. Int. Edition, 2013, 62, 11, 2514-2526.
4. Sherementyeva N.A., Serenko O.A., Tatarinova E.A., Buzin M.I., Drozdov F.V., Elmanovich I.V., Gallyamov M.O., Muzafarov A.M. Russ. Chem. Bull. Int. Edition, 2018, 67, 8, 1440-1444.
5. Sologubov S.S., Markin A. V., Smirnova N.N., Rybakova Y.A., Novozhilova N.A., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M., J. Therm. Anal. Calorim, 2016, 125, 595-606

Автор:

Емельянов М.А., 21.03.2022

Основной докладчик:

Миняйло Е.О., 21.03.2022

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

ЕРШОВА Татьяна Олеговна

аспирант 3-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Лестничные полифенилсилсесквиоксаны (л-ПФСС) – важный класс жесткоцепных кремнийорганических полимеров, обладающих рядом ценных физико-химических свойств. Однако синтез данных соединений с высокой молекулярной массой требует проведения реакции в жестких условиях с использованием различных органических растворителей и катализаторов, поэтому поиск новых методов получения таких полимеров является актуальной задачей.

На втором этапе исследования нами был впервые разработан и оптимизирован универсальный метод синтеза л-ПФСС с регулируемыми молекулярно-массовыми параметрами путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в жидком аммиаке (Рис.1). В результате были получены растворимые высокомолекулярные лестничные полифенилсилсесквиоксаны, способные образовывать прозрачные, прочные пленки [1].

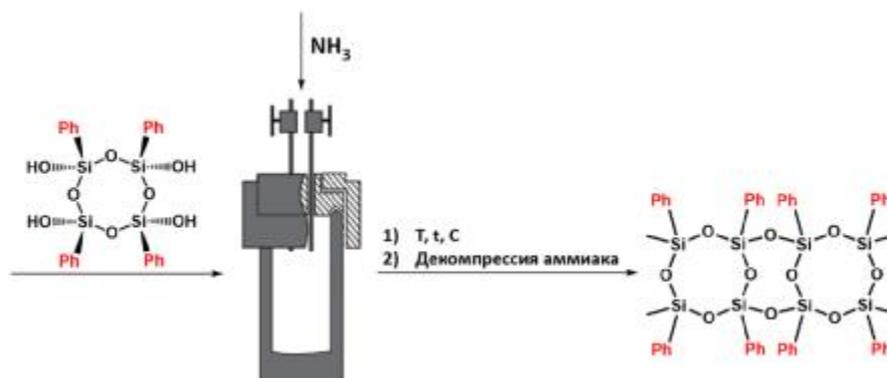


Рис.1. Общая схема синтеза л-ПФСС в среде аммиака.

Дальнейшей целью работы было изучение структуры и свойств л-ПФСС полученных в среде аммиака.

Методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, РФА и вискозиметрии в растворе было доказано лестничное строение синтезированных полимеров. Их свойства были исследованы методами ТГА, ДСК, механического анализа и краевого угла смачивания. Показано, что термические и механические свойства полученных л-ПФСС превосходят литературные аналоги. Также было проведено исследование мембранных свойств синтезированных полимеров, которое показало их перспективность для газоразделения смесей, содержащих CO_2 и N_2 и первапорации ароматических и алифатических углеводородов. Была показана возможность формирования полволоконных мембран. Также в ходе работы были разработаны методы количественного рецикла аммиака и переработки л-ПФСС до исходного мономера (выход 75 %). Еще одним важным результатом исследования является разработка подхода к синтезу высокомолекулярного л-ПФСС с молекулярной массой порядка 1000 кДа.

Список публикаций:

[1] Т.О. Ershova et al. *Polymers* **2021**, 13, 4452.

[2] Т.О. Ershova et al. *Chem. Eng. Sci.* **2022**, 247, 116916.

Автор:

Руководитель:

Ершова Т.О.

Зав. Лаб. №304, к.х.н. Анисимов А.А.

02.03.2022 г.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

КАВЕРИН Михаил Владимирович

аспирант 3-го года

02.00.08 – Химия элементарных соединений

Содоклад к работе Ершовой Татьяны Олеговны

Полиорганосилсесквиоксаны представляют собой класс кремнийорганических полимеров с общей формулой $RSiO_{1.5}$. Уникальное сочетание органических и неорганических свойств этих соединений делает их привлекательными для использования в различных областях промышленности^[1]. При этом их применяют как в чистом виде, так и в виде сополимеров.

Особое внимание в этом классе полимеров привлекают полифенилсилсесквиоксаны (ПФСС). Наличие фенильного заместителя у атома кремния придает этим соединениям уникальные физико-химические свойства, такие как высокая термическая стабильность, механическая стойкость и растворимость в широком круге органических растворителей.

Общий метод синтеза ПФСС заключается в гидролитической поликонденсации трифункционального мономера $PhSiX_3$, где $X = Cl, OAlk$ или OAc ^[2]. В результате могут быть получены соединения, которые имеют лестничную (1), полиэдрическую (2) или статистическую (3) структуру (Рис.1). В зависимости от структуры, полимеры имеют различные физико-химические свойства и могут использоваться в разных направлениях науки.

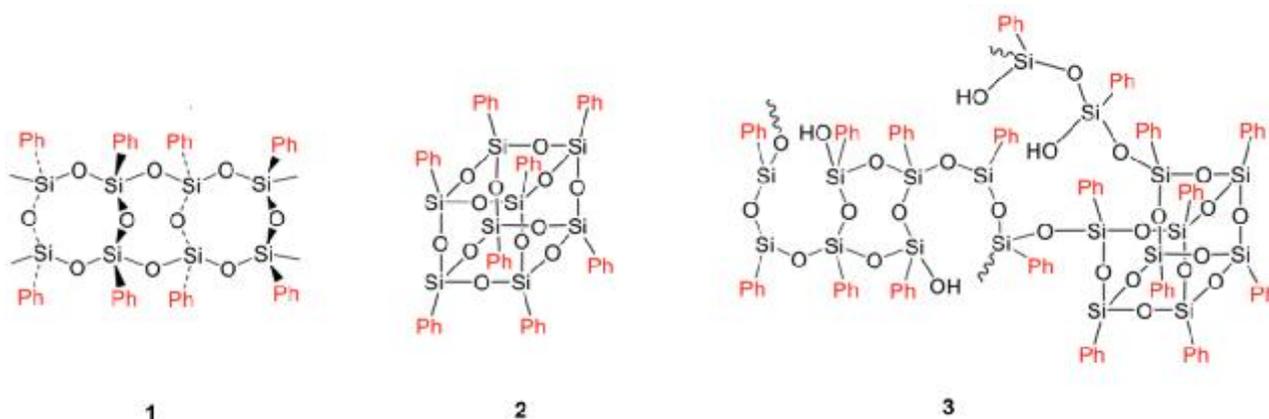


Рисунок 1. Полифенилсилсесквиоксаны с различной структурой макромолекул.

На данный момент времени наиболее изученными являются полифенилсилсесквиоксаны лестничного строения (л-ПФСС). Однако классический метод синтеза данных соединений является сложным многоступенчатым процессом. Таким образом, существует необходимость в разработке альтернативных способов получения данных полимеров.

1. Wang X. Preparation of poly (phenylsilsesquioxane)(PPSQ) particles with ladder structure and the thermal stability of PP/PPSQ composites. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22(12), 2151-2156.
2. Baney R. H. Silsesquioxanes. *Chem. Rev.* **1995**, 95(5), 1409-1430.

Автор:

М.В. Каверин

Основной докладчик:

Т.О. Ершова

21.03.2022

ПОЛУЧЕНИЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ

МАНОХИНА *Елизавета Андреевна*

аспирантка 2-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Фенилбороновые кислоты и их органические производные широко используются в областях электроники, химии, медицины и биологии, в качестве сенсоров глюкозы, терапевтических агентов, систем контролируемого высвобождения и доставки лекарств. Вследствие супрамолекулярного взаимодействия они могут использоваться в качестве строительных блоков для создания самоорганизующихся функциональных материалов. В случае полиорганосилоксанов введение функциональных групп на основе фенилбороновых кислот может также увеличить межмолекулярные взаимодействия макромолекул за счет образования как водородных, так и различных донорно-акцепторных связей. Такой подход может привести к получению новых функциональных материалов с уникальными реологическими и самозалечивающими свойствами.

Помимо этого, в органическом синтезе получили широкое распространение реакции кросс-сочетания, одним из важных компонентов которых являются бороновые кислоты. В связи с этим на данном этапе работы была поставлена задача исследовать реакционную способность полученных ранее кремнийорганических соединений в реакциях по механизмам Сузуки-Мияуры, Чана-Лама и Петасиса (Схема 1). Все синтезированные вещества охарактеризованы методами ^1H , ^{11}B , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-, ИК -спектроскопии, масс-спектрометрии.

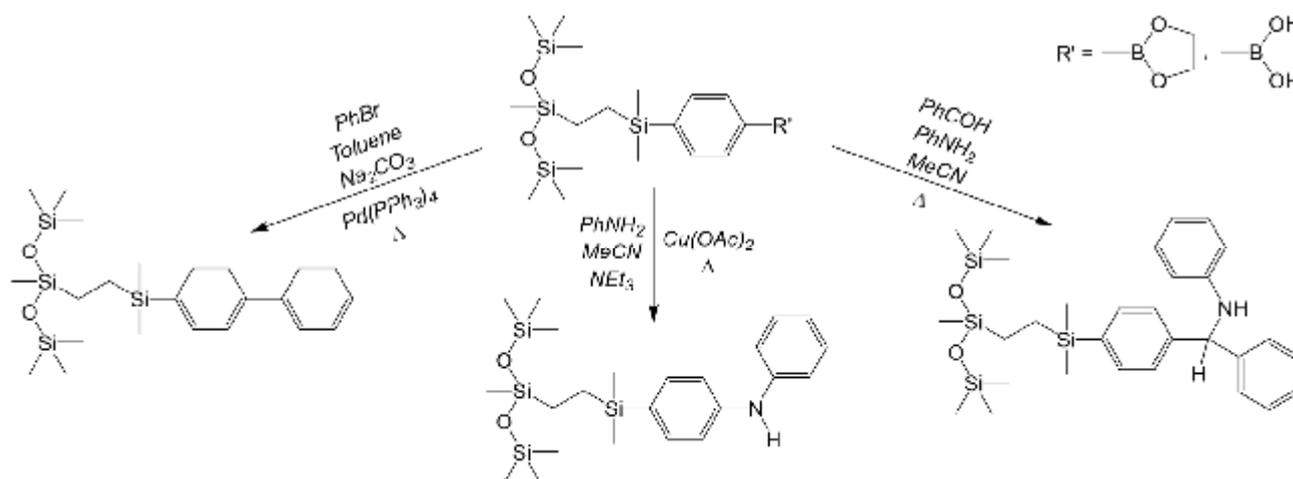


Схема 1. Реакции кросс-сочетания с кремнийорганическими производными фенилбороновых кислот

Таким образом, введение производных фенилбороновых кислот в силоксановые матрицы может не только привести к увеличению прочностных свойств полимеров на их основе и созданию материалов с уникальными свойствами, но и представляется достаточно удобным инструментом для их дальнейшей модификации.

Автор:

Манохина Е.А.

Руководитель:

Анисимов А.А.

02.03.2022

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БОРОСИЛОКСАНОВ

КУТУМОВ Сергей Петрович

аспирант 3-го года

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Манохиной Елизаветы Андреевны

На протяжении нескольких десятилетий одним из важнейших направлений в химии высокомолекулярных соединений остаётся исследование полиорганосилоксанов. Это обусловлено доступностью кремнийорганических мономеров для их синтеза и уникальным комплексом физико-химических свойств – широким диапазоном рабочих температур, химической инертностью, термостойкостью и т.д. Введение бор-содержащих фрагментов в состав силоксанов позволяет улучшать взаимодействие между полимерными цепями за счёт образования координационных связей с борным центром или водородных связей бороновых кислот (схема 1), придавая большую жесткость полимерному скелету, и расширять возможности для химической модификации материала с помощью реакций кросс-сочетания.^[1] Это открывает широкие перспективы для применения материалов на их основе – самоотвердевающих и рециклизуемых материалов, боросилоксановых керамик и резин, поверхностно-активных веществ, «умных» покрытий и т.д.^[1-6]

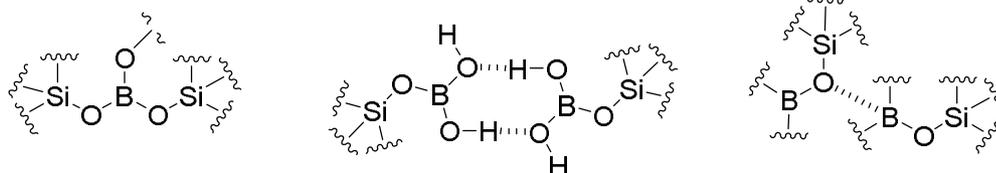


Схема 1 – Варианты связывания бороновыми фрагментами в силоксанах

В зависимости от того, каким образом бор должен быть интегрирован в состав боросилоксана – в виде узлового бороната в основную полимерную цепь или в виде бороновой кислоты на ответвлениях и концах цепи – выбирается метод синтеза. В первом случае применяется согидролиз борной кислоты или алкилборатов и кремнийорганических мономеров.^[2] Во втором случае, когда требуется получать более упорядоченные структуры, удобно применять гидросилилирование винил-содержащих алкилборонатов с последующим гидролизом.^[3] Реакция Пирса-Рубинштейна является универсальным методом, подходящим для каждого из случаев.^[4]

Список литературы:

1. Foran G., Harris K., Brook M. et al. Solid State NMR Study of Boron Coordination Environments in Silicone Boronate (SiBA) Polymers // *Macromolecules* — 2019. — V. 52. № 3. — P. 1055–1064.
2. Bai H. W. et al. Synthesis and structural characterization of SiBOC ceramic fibers derived from single-source polyborosiloxane // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2011. – V. 31. № 5. – P. 931-940.
3. Brook M. A. et al. Sugar complexation to silicone boronic acids // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. № 14. – P. 1392-1394.
4. Rubinsztajn S. New facile process for synthesis of borosiloxane resins // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2014. – V. 24. № 6. – P. 1092-1095.
5. Khelevina O.G., Malyasova A.S. Cross-linking of borosiloxane oligomers and properties of materials with vulcanized borosiloxane coating // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2014. – V. 87. № 4. – P. 480-484.
6. Kim S. et al. Cyclosiloxane polymer bearing dynamic boronic acid: synthesis and bottom-up nanocoating // *Polym. Chem.* – 2019. – V. 10. № 38. – P. 5228-5235.

Автор:

Основной докладчик:

Кутумов С.П., 21.03.2022

Манохина Е.А., 21.03.2022

СИНТЕЗ И ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

ВОРОЖЕЙКИНА *Алеся Витальевна*

аспирант 2-го года

лаборатория **Физической химии полимеров**

Стимул-чувствительные амфифильные полимеры способны направленно изменять свойства под влиянием внешних воздействий (температура, pH, ионная сила раствора, природа растворителя и др.). Среди них особое внимание исследователей привлекают термочувствительные полимеры, в частности, сополимеры N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ), проявляющие температурно-зависимую каталитическую активность в ряде химических реакций (реакции Хека, Сузуки, цианирования арилгалогенидов и др.).

В отчетный период было продолжено изучение свободнорадикальной сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе до высоких степеней превращения. Установлено, что сополимеры обогащены звеньями ВИ по сравнению с составом исходной мономерной смеси, состав сополимера практически не изменяется с конверсией мономеров (q) вплоть до $q \sim 40\%$ (Рис. 1, а), а соотношение звеньев ВКЛ/ВИ в сополимере при всех составах мономерных смесей составляет ~ 5 . (рис. 1, б). Одной из причин наблюдаемых закономерностей является ассоциативное поведение растущих макрорадикалов, которое обеспечивает постоянство локальной концентрации мономеров вблизи активного центра реакции.

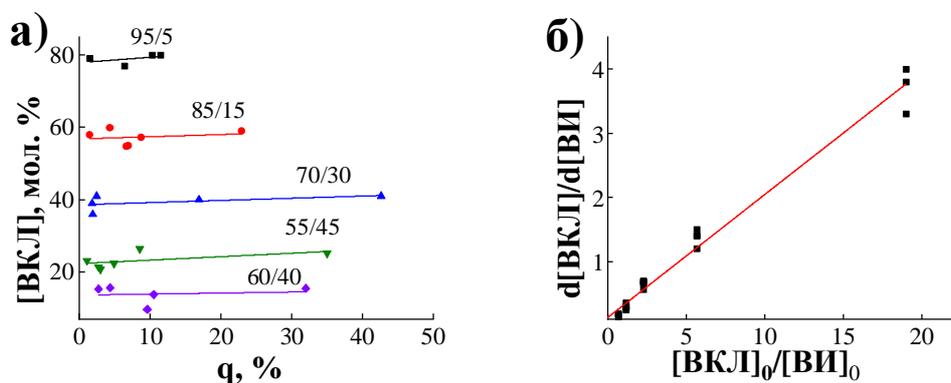


Рис.1. Зависимость состава сополимера от конверсии мономеров (а) и состава исходной мономерной смеси (б).

Исследована каталитическая активность и способность к рециклизации комплексов сополимеров ВКЛ-ВИ с Cu (I) ($\text{Cu}/\text{ВИ} = 1/4$) в зависимости от их состава в реакции [3+2]-циклоприсоединения. В качестве модельной, выбрана реакция п-нитробензилазида с фенилацетиленом в смешанном растворителе вода-ТГФ. Показано, что самую высокую каталитическую активность обеспечивают комплексы на основе сополимеров PVI₂₅ и PVI₆₀, содержащих 25 мол. % и 60 мол. % звеньев ВИ соответственно, причем наибольшую склонность к рециклизации демонстрирует комплекс на основе PVI₂₅.

[1] A.Y. Mitrofanov, A.V. Muraskina, A.I. Barabanova, A.V. Vorozheikina, Y.V. Zubavichus, A.R. Khokhlov, I.P. Beletskaya, Efficient recyclable Cu-catalysts for Click-Reaction and Chan-Lam coupling based on copolymers of N-vinylimidazole with N-vinylcaprolactam // *Angew Chem Int Ed*, 2022, T 61 (Отправлена в печать)

Автор:

Ворожейкина А.В.

Руководитель:

Барабанова А.И.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

ФАТКУЛИН Артемий Ренатович

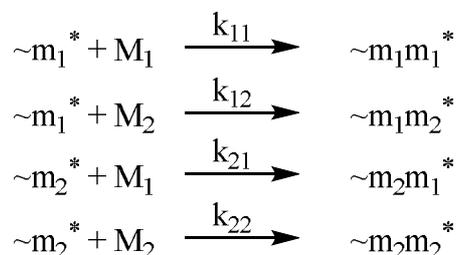
аспирант 2-го года

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Ворожейкиной Алеси Витальевны

Процессы сополимеризации имеют исключительно высокое прикладное значение ввиду широких перспектив получения различных полимеров с заданными свойствами из ограниченного числа мономеров путем варьирования соотношения и распределения мономерных звеньев в полимерных цепочках. Поэтому актуальной представляется задача построения кинетических схем процессов сополимеризации для предсказания их результатов.

В случае бинарной сополимеризации мономеров M_1 и M_2 реакция роста цепи описывается схемой



Где m_i^* - цепь с концевым звеном мономера M_i , k_{ij} – константы скоростей соответствующих реакций. Константы сополимеризации определяются как

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \text{ и } r_2 = k_{22}/k_{21}$$

и характеризуют избирательность реакции роста полимерной цепи[1]. Зная константы сополимеризации, можно предсказать внутримолекулярное распределение звеньев в сополимере[2].

Существует множество способов определения констант сополимеризации, среди которых можно особо отметить графические методы Майо – Льюиса и Файнмана – Росса как получившие наибольшее распространение ввиду их простоты. Проблемой этих методов является невозможность количественной оценки погрешностей получаемых значений констант сополимеризации. Этому недостатка лишены аналитические методы, основанные на регрессионном анализе[3].

Список литературы:

1. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate / Mayo, F. R.; Lewis, F. M. // J. Am. Chem. Soc.— 1944. — Vol. 66. — P. 1594–1601.
2. Copolymerization of Partly Incompatible Monomers: An Insight from Computer Simulations / A. A. Gavrilov, A. V. Chertovich // Macromolecules. — 2017. — Vol. 50. — P. 4677–4685.
3. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method // J. Macromol. Sci., Chem.. — 1975. — Vol. 9. — P. 1–27.

Автор

Основной докладчик

А.Р. Фаткулин

А.В. Ворожейкина

21.03.2022

ВМС

**ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА,
РАСТВОРИМЫХ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ pH**

ТИЩЕНКО Никита Андреевич
аспирант 2-го года
Лаборатория **физической химии полимеров**

Среди известных биополимеров особое место занимает хитозан, состоящий из звеньев D-глюкозамина (ГА) и N-ацетил-D-глюкозамина (АГА), благодаря своим уникальным свойствам, таким как биосовместимость, биоразлагаемость, антибактериальная и антифунгальная активность, мукоадгезивность. Совокупность этих свойств дает возможность использования этого полимера в биомедицине, пищевой и косметической промышленности. Существенным ограничением для создания лекарственных форм на основе хитозана является потеря им растворимости выше значений $pH = 6.5$ и ухудшение абсорбционной способности при переходе к нейтральным и щелочным средам (соответствующим условиям кишечника и межклеточного пространства).

Для решения данной проблемы в ИНЭОС РАН синтезированы два типа модифицированных хитозанов: частично реацетилированные и частично бетаинированные короткоцепные хитозаны, растворимые в щелочных средах. Показано, что они обладают высокой биосовместимостью и повышенной антибактериальной активностью в слабощелочной среде.

Одной из форм применений хитозана в биомедицине является использование интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) на его основе. Задача данной работы заключается в изучении закономерностей формирования ИПЭК реацетилированных и бетаинированных хитозанов в кислых и слабощелочных средах с целью создания наноконтейнеров с повышенной транспортной способностью в слабощелочных физиологических средах. Первые проведенные в ИНЭОС исследования показали принципиальную возможность получения нестехиометрических растворимых ИПЭК на основе частично бетаинированного хитозана. Эти результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего изучения ИПЭК на основе модифицированных хитозанов, растворимых в щелочных средах. В настоящее время начаты исследования физико-химических закономерностей комплексообразования и возможности получения растворимых в слабокислой и слабощелочной средах ИПЭК на основе частично реацетилированных хитозанов.

Автор:
Руководитель:

Тищенко Н.А.
Благодатских И.В. 02.03.2022

БОГДАНОВА Екатерина Васильевна

аспирант 2-го года

1.4.3 «Органическая химия», 1.4.8 «Химия элементарноорганических соединений»

Содоклад к работе Тищенко Никиты Андреевича

Хитин – высокомолекулярный линейный полисахарид, построенный из остатков N-ацетил-β-D-глюкозамина с 1→4-связями между ними. Он является вторым по распространенности природным биополимером после целлюлозы, встречается в клеточных стенках большинства грибов и панцирей насекомых и ракообразных. Хитин растворяется исключительно в концентрированных минеральных кислотах с полной или частичной деструкцией полимерной цепи. При частичном или полном деацелировании хитина образуется хитозан [1]. Комбинирование использования сильных кислот (для проведения частичного гидролиза полисахаридной цепи) и растворов сильных щелочей (для частичного деацелирования аминогрупп хитина) позволяет получить хитозан с заданной молекулярной массой и степенью ацилирования (Схема 1). Для получения хитозана с заданной молекулярной массой используют также такие методы как окислительная (нитритная или перекисная) или ферментативная деструкция.

Физико-химические свойства хитозана зависят от его степени ацелирования, молекулярной массы, полидисперсности [2]. В отличие от хитина, хитозан способен растворяться в разбавленных растворах минеральных и некоторых органических кислот (за счет протонирования аминогрупп). Хитозан - биополимер относительно слабой основности, не растворимый в щелочных средах. Дальнейшая модификация хитозана по аминогруппе позволяет получить биополимеры с различными свойствами [3].

В результате хитозан и его производные активно применяются в сельском хозяйстве, косметической и пищевой промышленности, а также в медицине [4].

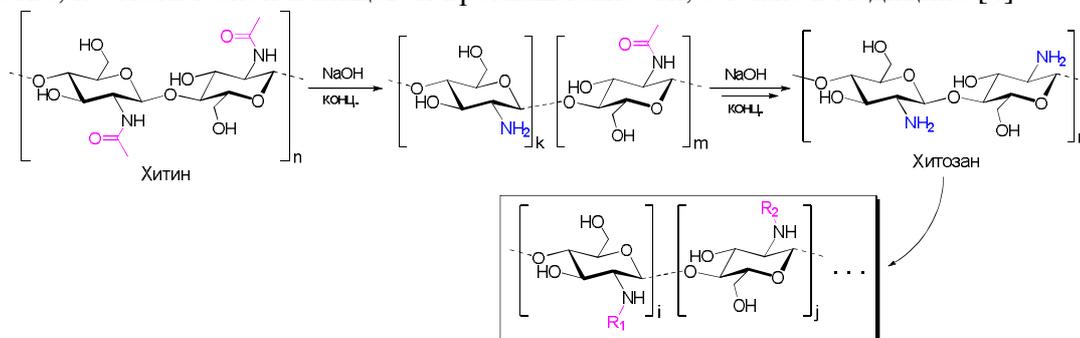


Схема 1. Общая схема получения хитозана и его производных.

Список литературы:

1. Muzzarelli R.A.A. Chitin. Kent: Elsevier Science, 1977.
2. Варламов В.П. Хитин и хитозан: природа, получение и применение / Варламов В.П., Немцев С.В., Тихонов В.Е. – М.: Российское хитиновое общество, 2010. – 292 с.
3. Blagodatskikh I.V., Kulikov S.N., Vyshivannaya O.V., Bezrodnykh E.A., Tikhonov V.E. N-Reacetylated Oligochitosan: pH Dependence of Self-Assembly Properties and Antibacterial Activity // Biomacromolecules. — 2017. — Vol. 18, № 5. — P. 1491–1498.
4. Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C. Chitosan Chemistry: Relevance to the Biomedical Sciences // Polysaccharides I / ed. Heinze T. — Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. 2005. — Vol. 186. — P. 151–209.

Автор:

Е.В. Богданова 21.03.2022

Основной докладчик:

Н.А. Тищенко 21.03.2022

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

КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич

Аспирант 2-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Последовательная модификация с использованием различных реакций – достаточно широко распространённое явление в химии. Очевидно, что наибольший интерес для такой модификации представляют клик-реакции, так как они часто позволяют добиться хороших результатов с минимальными затратами на выделение продуктов. В качестве примеров из кремнийорганической химии можно привести последовательное гидросилилирование и тиолирование лимонена [1] и реакцию Пирса-Рубинштейна с последующим тиолированием [2]. Сочетание нового подобного подхода с синтезированными в нашей лаборатории полифункциональными силоксановыми соединениями, в частности, стереорегулярными функциональными макроциклами [3], открывает путь к широкому ряду ранее неизвестных соединений с настраиваемыми свойствами.

Ранее нами уже была разработана оригинальная методика гидротииолирования соединений с сохранением Si-H связи [4] и отработан подход к их дальнейшему гидросилилированию. Это позволяет создавать полифункциональные соединения, материалы и амфифилы с настраиваемыми свойствами (Схема 1).

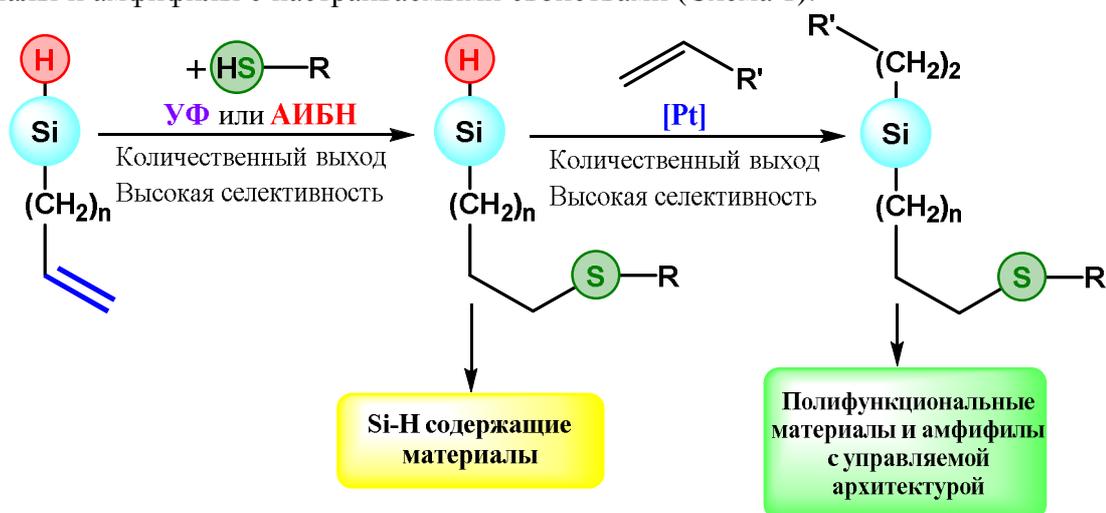


Схема 1. Общая схема получения полифункциональных систем.

Главной целью отчётного года было расширение библиотеки соединений для исследования данного метода последовательной модификации. Были рассмотрены его проблемы и ограничения, а также проведена подготовка к завершающему этапу работы, на котором будут получены конкретные, интересные с практической точки зрения продукты. Все полученные соединения были выделены и полностью охарактеризованы.

Список литературы

- [1] F. V. Drozdov, G. V. Cherkaev and A. M. Muzafarov, *J. Organomet. Chem.*, 2019, **880**, 293–299.
- [2] D. J. Keddle, J. B. Grande, F. Gonzaga, M. A. Brook and T. R. Dargaville, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 6006–6009.
- [3] 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.
- [4] A. A. Anisimov, M. N. Temnikov, I. Krizhanovskiy, E. I. Timoshina, S. A. Milenin, A. S. Peregudov, F. M. Dolgushin and A. M. Muzafarov, *New J. Chem.*, 2021, **45**, 5764–5769.

Автор
Руководитель

И.Н. Крижановский
М.Н. Темников
01.03.2022

РЕАКЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна

аспирантка 2-го года

1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

1.4.4 «Физическая химия»

Содоклад к работе Крижановского Ильи Николаевича

Модифицированные полисилоксаны находят широкое применение практически во всех отраслях промышленности благодаря таким свойствам как термическая стойкость, морозостойкость, высокие изоляционные характеристики, устойчивость к ультрафиолетовому излучению и биологическая инертность.

Одним из основных методов получения модифицированных полисилоксанов является каталитическое гидросилилирование замещённых олефинов. Реакция гидросилилирования протекает в нейтральной среде органических растворителей, без образования побочных продуктов, что позволяет в мягких условиях вводить в полимерную цепь широкий ряд функциональных групп [1].

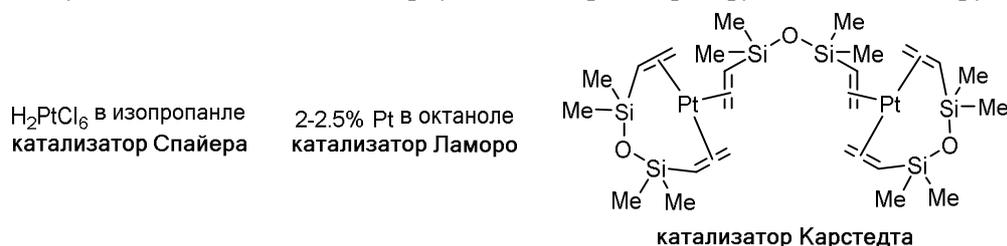


Схема 1

В промышленности большинство модифицированных полисилоксанов, содержащих фторированные заместители, функциональные amino-, эпокси-, карбонильные и арильные группы, получают реакцией гидросилилирования, катализируемой комплексами платины (катализатор Спайера, катализатор Ламоро, катализатор Карстедта, Схема 1). Несмотря на высокую каталитическую активность платиновых комплексов, они имеют ограниченный выбор субстратов, и примеси, содержащиеся в реагентах, могут приводить к быстрой дезактивации катализатора [1]. Катализаторы на основе родия и иридия отличаются более высокой устойчивостью к отравлению примесями, например, комплексы силоксида родия являются наиболее эффективными катализаторами гидросилилирования даже при комнатной температуре [2], а катализаторы на основе иридия позволяют эффективно гидросилилировать серосодержащие олефины [3]. В настоящее время активно изучаются каталитические системы на основе 3d переходных металлов (Fe, Co, Ni), которые могут конкурировать с платиновыми катализаторами в эффективности, селективности и возможности работать с более широким спектром субстратов [4].

В рамках данной работы были собраны данные о развитии метода каталитического гидросилилирования для синтеза модифицированных полисилоксанов. Согласно последним достижениям в этой области, использование платиновых катализаторов становится экономически нецелесообразным, и дальнейшие исследования будут направлены на разработку более дешёвых и высокоэффективных каталитических систем.

Список литературы:

1. Marciniak B. Functionalisation and cross-linking of organosilicon polymers //Hydrosilylation. – Springer, Dordrecht, 2009. – P. 159-189.
2. Marciniak B. et al. Catalytic Activity of Rhodium Siloxide Complexes in Hydrosilylation of Allyl Ethers and Allyl Esters //Organosilicon Chemistry Set: From Molecules to Materials. – 2005. – P. 415-419..
3. Srinivas V. et al. Iridium-catalyzed hydrosilylation of sulfur-containing olefins //Organic letters. – 2018. – V. 20. – №. 1. – P. 12-15.
4. Naganawa Y. et al. Hydrosilylation reactions of functionalized alkenes //Tetrahedron Letters. – 2020. – V. 61. – №. 11. – P. 151513.

Автор

Основной докладчик

21.03.2021

Е.С. Гуляева

И.Н. Крижановский

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ МОНОМЕРОВ АВ₂ ТИПА.

ХАСЯК Ярослав Кишиштофович

аспирант 2-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

В сравнении с известными линейными полимерами, сверхразветвлённые полимеры (СРП) аналогичного химического состава имеют разветвлённую трехмерную структуру и большое количество концевых групп. Благодаря этому они обладают уникальными физическими и химическими свойствами и, таким образом, могут применяться в различных областях, и это основная причина, по которой внимание к данным полимерам растет день ото дня, и проводится множество исследований этого класса полимеров. Эти свойства включают: низкую вязкость, высокую растворимость, способность инкапсулировать чужеродные молекулы, высокое содержание реакционноспособных функциональных групп.

Полиорганосилоксаны нашли широкое применение в качестве модифицирующих добавок и наполнителей в производстве электроизоляционных материалов, плёнок, лаков, термостойких пластмасс, резин, герметиков и компаундов благодаря высокой термоокислительной стабильности, высоких диэлектрических свойств, имеют широкий температурный диапазон работоспособности, покрытия на их основе не подвержены растрескиванию. Тем не менее, в литературе мало примеров получения и исследования свойств сверхразветвлённых (СР) полиорганосилоксанов. Таким образом, синтез и исследование свойств СР органосилоксанов – перспективное направление в области полимерной химии.

Сверхразветвлённые полиорганосилоксаны в нашем случае были получены гетерофункциональной поликонденсацией мономеров АВ₂ типа по реакции Пирса-Рубинштейна (ПР). Ранее мы установили, что при использовании мономеров RSi(H)(OEt)₂, где R = Me, в условиях реакции ПР происходит образование СРП. В то же время использование мономеров, где R = Et, Ph, приводило к образованию линейных полимеров. Поэтому, в рамках данной работы, мы изменили структуры исходных мономеров добавлением диметилсилоксанового спейсера. Это позволило нам получать сверхразветвленные полисилоксаны (Рис. 1).

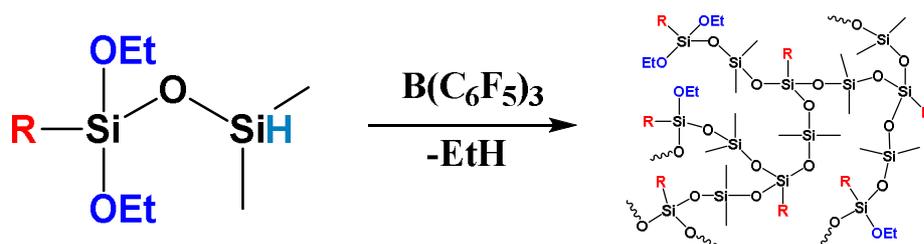


Рис. 1. Схема получения сверхразветвленных полиорганосилоксанов в условиях реакции Пирса-Рубинштейна

В настоящей работе представлены результаты оптимизации условий получения СРП реакцией Пирса-Рубинштейна. R = Vin, Ph.

На основе данных ГПХ и ¹H, ²⁹Si ЯМР определены структурные и молекулярно-массовые характеристики СРП: сверхразветвлённая структура, степень ветвления, и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров.

Автор:

Хасяк Я.К.

Руководитель:

к.х.н., с.н.с. Темников М.Н.

02.03.2022

Козлов Андрей Сергеевич

Аспирант II года

1.4.3 «Органическая химия»

Содоклад к работе Хасяка Ярослава Кшиштофовича

Сверхразветвлённые полимеры (СРП) состоят из макромолекул с прогрессивно возрастающим при удалении от центра числом разветвлений и почти не содержащих циклических фрагментов. [1] Благодаря высокой плотности, разветвлённости и неупорядоченности трёхмерной структуры, такие соединения выгодно отличаются от полимеров линейного строения повышенной растворимостью, низкой вязкостью, реологическими свойствами, высокой концентрацией функциональных групп на периферии. Перечисленные качества делают СРП привлекательными в качестве компонентов покрытий, смол, добавок в материалы на основе линейных полимеров, контейнеров для различных веществ. [2]

Известны сверхразветвлённые полифенилены, простые и сложные полиэфиры, полиамиды, поликарбонаты, полиуретаны и соединения других классов. Все эти СРП получают, главным образом, по предложенной Флори схеме из мономеров AB_x типа (где $x = 2 - 6$). [3] Ключевой особенностью данного подхода является использование полифункциональных мономеров, в ходе поликонденсации которых происходит селективное взаимодействие функциональной группы **A** с функциональными группами **B**. Для снижения вероятности образования циклических дефектов в полимере, группы **B** подбирают таким образом, чтобы они не могли взаимодействовать между собой. Наличие нескольких групп **B** в мономере приводит к формированию древовидной структуры продукта (схема 1).

В отличие от сходных по строению дендримеров, в СРП не все звенья имеют «идеальную» дендритную структуру. В связи с чем для описания СРП используют особую характеристику – степень ветвления – отношение числа разветвленных звеньев к их общему числу. Данный параметр определяет многие физические свойства молекул (плотность молекулярного клубка, температуру стеклования, гибкость цепей и др.) и является одним из важнейших при описании СРП.

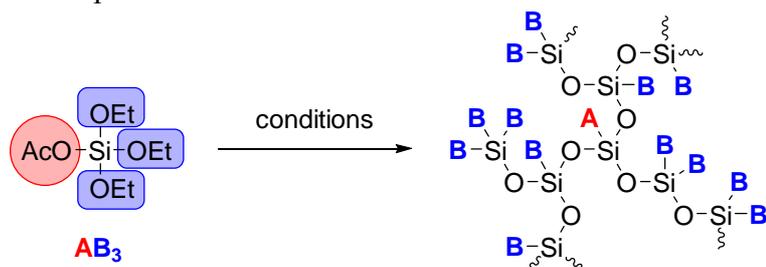


Схема 1. Пример синтеза СРП из мономера AB_3 типа. [4]

СРП нашли применение во многих областях: от материалов для электроники до медицины и катализа, – что свидетельствует о высокой практической ценности данных соединений.

Список литературы:

1. Г. В. Королёв, М. Л. Бубнова, *Высокомолекулярное соединение*. С 2007, 49, 1357–1388.
2. B. I. Voit, A. Lederer, *Chem. Rev.* 2009, 109, 5924–5973.
3. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 2718–2723.
4. M. Jaumann et al. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 1014–1026.

Автор:

/Козлов А.С.

Основной докладчик:

/Хасяк Я.К.

21.03.2022

НАНОКОЛЛОИДНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Голубков Сергей Сергеевич

аспирант 1-го года

лаборатория Гетероцепных полимеров

Экструзионная 3D печать функциональных полимеров - это масштабируемая и недорогая технология для получения объектов со сложными формами. Для этой технологии требуются новые функциональные тиксотропные «чернила», которые позволят расширить области применения изделий, полученных этим методом.

В работе исследовано гелеобразование, основанное на электростатическом притяжении, в различных системах (наночастица(НЧ)/наночастица и НЧ/полимер). В качестве НЧ были использованы нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) и латексные частицы. Для изучения гелеобразования системы полимер-НЧ была разработана схема синтеза ионного полиуретана (ПУ), содержащего фотоочувствительный азобензолый фрагмент (рис. 1а,б).

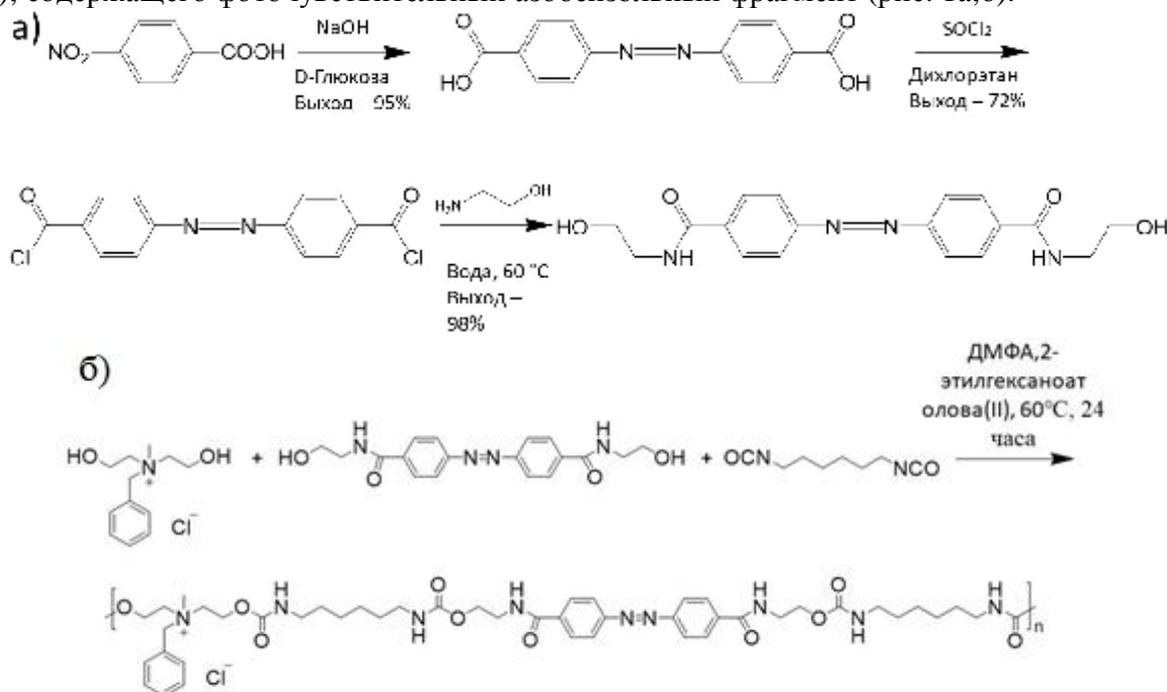


Рисунок 1. Схема синтеза азобензолсодержащего мономера (а) и ионного полиуретана на его основе (б).

Латексные частицы, отличающиеся зарядом, были получены методом эмульсионной полимеризации различных мономеров, а именно, стирола и 1Н,1Н,5Н-октафторпентил метакрилата (ОФПМ). Построены диаграммы состояния, отображающие золь и гель фазы для полученных систем. Наиболее прочные гели были получены для системы ПУ/НКЦ 40 мкл (20 масс. %)/200 мкл (2.5масс. %) и системы ПУ/ОФПМ латекс в соотношении 40 мкл (20 масс. %)/200 мкл (10 масс. %). Реологические исследования подтвердили тиксотропную природу систем полимер-НЧ и НЧ-НЧ. Структура полученных гелей была исследована методом нанотомографии. Показано, что высушенные гели имеют слоистую структуру с томографической пористостью от 10 до 60%. Гели на основе ПУ благодаря своей тиксотропной природе перспективны для экструзионной печати УФ-чувствительных актюаторов.

Автор:

Руководитель:

2.03.2022

С.С. Голубков

к.х.н, зав.лаб., А.В. Полежаев

к.х.н., с.н.с., С.М.Морозова

ФОТОДЕФОРМИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АЗОБЕНЗОЛА

КАЛГАНОВА Наталья Владимировна

аспирант 1-го года обучения

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Голубкова Сергея Сергеевича

Производные азобензола являются перспективными соединениями для создания на их основе программируемых фоточувствительных полимеров. Фотохимические переходы таких соединений сопровождаются *цис-транс*-изомерией фотохромов: при облучении ближним УФ-светом плоскость *транс*-изомера азобензола преобразуется в менее устойчивую *цис*-форму. Вследствие этого происходит взаимная переориентация молекулярных фрагментов полимера и его структурная деформация. Возвращение к более устойчивой конформации осуществляется путём термической релаксации или при облучении светом с большей длиной волны (Рис. 1).

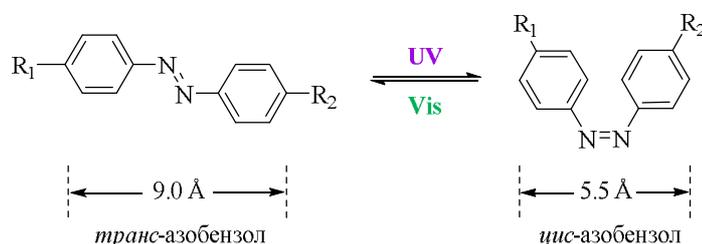


Рис. 1. – Обратимая изомеризация азобензолов

В последние годы фотодеформируемые полимеры на основе азобензола были использованы для разработки и изготовления различных мягких приводов, в частности, искусственных мышц, мягких роботов, умных поверхностей и других приложений [1, 2]. Кроме того, интерес представляет возможность создания на основе азобензолов гидрогелей. Создание таких материалов и изучение их физико-химических свойств может послужить отправной точкой для будущих работ, направленных на разработку светочувствительных датчиков [3]. В настоящее время внимание исследователей привлекла возможность создания фотодеформируемых гидрогелей с использованием полиуретанов. Наличие азохромов в этих полимерных структурах может привести к нелинейным оптическим свойствам и фотоиндуцированной ориентации, обеспечить доставку лекарств и эффект памяти формы, что значительно расширит область применения полиуретанов [4].

Список используемой литературы:

1. Shang Y. et al. Bio-inspired liquid crystal actuator materials //J. Mater. Chem. – **2019**. – Т. 7. – №. 12. – С. 3413-3428.
2. Ube T., Ikeda T. Photomobile Polymer Materials with Complex 3D Deformation, Continuous Motions, Self Regulation, and Enhanced Processability //Adv. Optical Mater. – **2019**. – Т. 7. – №. 16. – С. 1900380.
3. de Luna M. S. et al. Light-responsive and self-healing behavior of azobenzene-based supramolecular hydrogels //J. Colloid Interface Sci. – **2020**. – Т. 568. – С. 16-24.
4. Zhou Y. et al. Microspheres of polyurethanes functionalized with push-pull type azo chromophores and their photoinduced deformation behavior //Polymer. – **2017**. – Т. 111. – С. 229-238.

Автор:

Н. В. Калганова 21.03.2022

Основной докладчик:

С. С. Голубков 21.03.2022

Физические гели на основе поли(*N*-изопропилакриламида) и нанокристаллической целлюлозы

БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна
аспирант 1-года
лаборатория Гетероцепных полимеров

Гидрогели, изменяющие свои свойства под воздействием внешних стимулов, представляют большой интерес для биомедицинских применений, таких как импланты, швы, линзы, катетеры, системы доставки лекарств, благодаря их физико-механическим свойствам схожим со свойствами биологических тканей. Более того, варьируя реологические параметры гелей, можно сделать их пригодными для экструзионной 3D-печати, что позволит добиться микро- и наноструктурирования материалов и расширить спектр их функциональных возможностей. Гели на основе поли(*N*-изопропилакриламида) (ПНИПАМ) обладают низкой нижней критической температурой растворения $T=32^{\circ}\text{C}$, которая обуславливает их термочувствительные свойства и широкий круг применений.

Целью работы является разработка чернил для экструзионной 3D печати на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) и ПНИПАМ для применения в медицине. Было получено два типа гелей: 1) физический гель НКЦ/ПНИПАМ, 2) гель на основе привитого ПНИПАМ к НКЦ. Первый подход был осуществлен с использованием коммерчески доступных реагентов.

Показано, что ПНИПАМ/НКЦ в соотношениях 250 мкл (19 вес.+)/500 мг (10 вес.%) образуют гель с тиксотропными свойствами. Уменьшение вязкости при скорости сдвига полученных чернил было подтверждено реологическими данными: при скорости сдвига 0.01 c^{-1} вязкость составляла $20259\text{ Па}\cdot\text{с}$, а при скорости сдвига 30 c^{-1} вязкость составляла $1.7\text{ Па}\cdot\text{с}$.

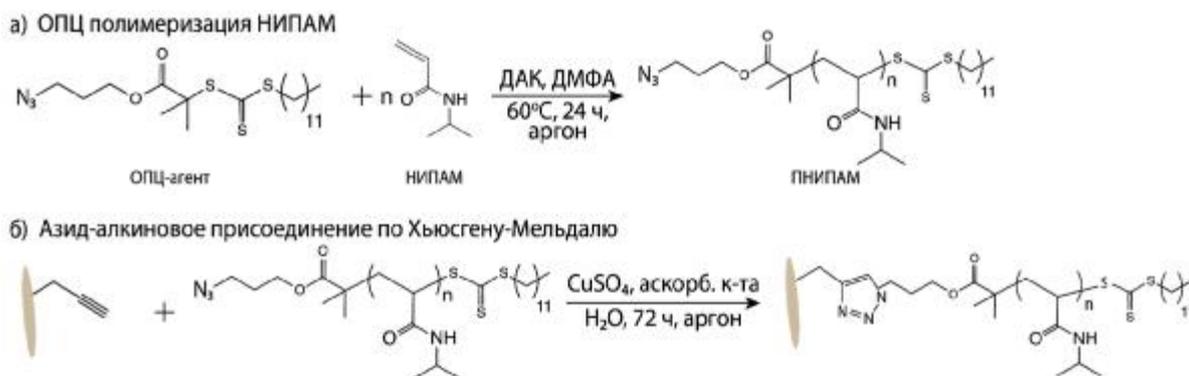


Рисунок 1 – а) ОПЦ полимеризация НИПАМ, б) привитие ПНИПАМ к НКЦ.

Для осуществления второго подхода был проведен синтез ПНИПАМ методом полимеризации с обратимой передачи цепи (ОПЦ) (рис. 1а). Полученный полимер обладал молекулярной массой 35 000 Да и узким молекулярно-массовым распределением. Привитие ПНИПАМ к НКЦ проводили по реакции азид-алкинового присоединения по Хьюсгену-Мельдалю (рис. 1б). Показано, что полученные наночастицы с привитым полимером способны образовывать тиксотропные гели при температуре $>35^{\circ}\text{C}$ при концентрации 2–5 вес. %.

Автор

Беляева А. А.

Руководители

к.х.н. Полежаев А. В.

к.х.н. Морозова С. М.

02.03.22

3D-ПЕЧАТЬ: ВИДЫ И ТРЕБОВАНИЯ К ЧЕРНИЛАМ

БУШКОВ Николай Сергеевич

аспирант 1 года обучения

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Беляевой Анастасии Александровны

Трёхмерная (3D) печать всё шире внедряется в самые разные области науки и техники. 3D-печать из мягких материалов представляет особый интерес, поскольку этим способом можно получать изделия для биомедицинского применения, имитирующие механические свойства тканей живого организма. Чернила для 3D-печати должны обладать специальными свойствами, поэтому данную технологию можно применять для ограниченного числа материалов. Существуют различные виды печати: плавление порошкового слоя; струйная печать; экструзионная печать, состоящая в выдавливании (экструзии) печатаемого материала в виде непрерывной нити через специальный наконечник под действием механической силы [1]. Различают экструзионную печать из термопластичных полимеров, при которой через наконечник подаётся расплав (при этом высокая вязкость расплава накладывает ограничения на диаметр наконечника, что снижает разрешение печати), и технологию прямого писания чернилами (direct ink writing, DIW) [2]. Преимуществами последней являются улучшенное разрешение и применимость к широкому кругу полимеров. В качестве чернил могут выступать разнообразные гели, в частности гидрогели.

Технология DIW предполагает определенные требования к используемым для печати материалам [1-4]. Чернила должны обладать тиксотропными свойствами (проявлять свойства жидкости при высокой нагрузке и твердого тела при малой нагрузке), с тем чтобы после экструзии быстро восстановить структуру геля, сохраняя заданную форму. Вязкость должна находиться в интервале, в котором, с одной стороны, не затруднена подача чернил, а с другой стороны, возможно образование непрерывных нитей. Кроме того, предполагается достаточный уровень прочности, чтобы не произошло расслоение и разрушение печатаемого объекта. Для некоторых материалов печать можно проводить непосредственно гелем, не требующим дополнительной фиксации формы после печати, для других требуется после печати дополнительно фиксировать полученный материал, например, УФ-полимеризацией [3].

Гидрогели особенно перспективны в качестве чернил для DIW [4]. Их преимуществами являются возможность варьирования реологических свойств в широких пределах (в зависимости от состава и способа получения), возможность получения в мягких условиях без использования опасных химических реагентов и потенциальная биосовместимость. Гидрогели, используемые в 3D-печати, могут быть основаны на полимерах самого разного состава, например, таких как поли-*N*-изопропилакриламид (ПНИПАМ) [5].

Список литературы:

1. L.-Y. Zhou, J. Fu, Y. He. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2000187
2. J. A. Lewis. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2193
3. Z. Jiang; B. Diggle; M. L. Tan, J. Viktorova, C. V. Bennett, L. A. Connal. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2001379
4. D. M. Kirchmajer, R. Gorkin, M. Panhuis. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 4105
5. L. Tang, L. Wang, X. Yang, Y. Feng, Y. Li, W. Feng. *Progr. Mater. Sci.*, **2021**, *115*, 100702

Автор:

/Бушков Н.С.

Основной докладчик:

/Беляева А.А.

21.03.2021

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ЛАТЕКСОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЧЕРНИЛ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

СТАЦЕНКО Татьяна Геннадьевна

Аспирант 1-го года

лаборатория Гетероцепных полимеров

Актуатор — исполнительное устройство, которое преобразует один вид энергии (электрическую, магнитную, тепловую, химическую) в другой (чаще всего — в механическую), что приводит к выполнению определенного действия, заданного управляющим сигналом. Данная работа направлена на создание актуатора с механической активацией (растяжение) с использованием методов экструзионной 3D-печати на основе латексных наночастиц (НЧ). Новизна данной работы заключается в получении нового типа чернил для 3D-печати на основе положительно и отрицательно заряженных латексов, а также нового механизма актуации.

Ряд латексных НЧ с различной концентрацией получен эмульсионной сополимеризацией бутилакрилата (БуА) и винил ацетата (ВА) в различных соотношениях (0.25-4). Варьирование природы инициатора и поверхностно-активных веществ способствует формированию разноименного заряда НЧ (рис. 1а). Показано, что диаметр НЧ варьируется от 54 до 82 нм в зависимости от содержания компонентов в системе, данные дзета-потенциала варьируются от -47 до -37 для отрицательно заряженных частиц и от +51 до +65 мВ для положительно заряженных частиц.

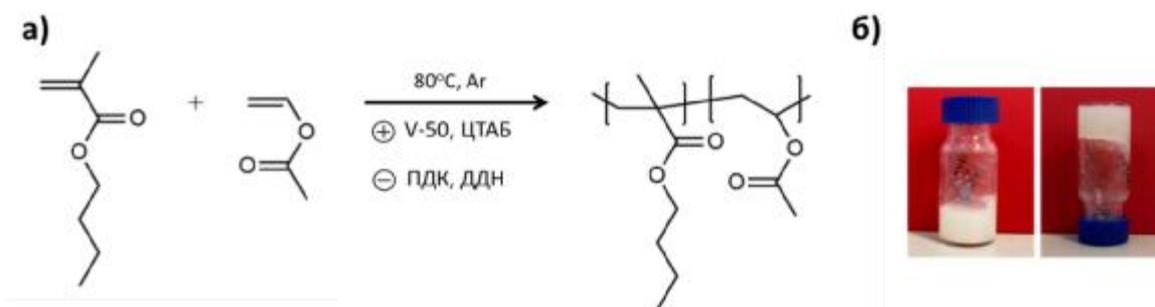


Рисунок 1 – а) - схема синтеза эмульсионной полимеризации БуА и ВА с использованием инициаторов (V-50 - 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид, ПДК - пероксодисульфат калия) и поверхностно-активных веществ (ЦТАБ - цетилтриметиламмония бромид, ДДН - додецилсульфат натрия), б) - пример образования гелеобразной системы на основе латекса БуА/ВА (400 мкл, 10вес%) 60/40, НКЦ (0,2 г, 10вес%) и (50 мкл, 10вес%) FeClO_4

Исследовано формирование пленок на основе полученных латексов. В зависимости от соотношения БуА/ВА в системе были получены пленки с эластичностью от 5 до 400%.

Изучено гелеобразование латексных НЧ между собой и с нанокристаллической целлюлозой (НКЦ) с целью получения высоко- и низкоэластичных пленок. Показано, что смешивание положительных БуА/ВА и отрицательных БуА/ВА НЧ с различными концентрациями компонентов БуА и ВА в системе, с температурой стеклования меньше 20°C в различных соотношениях не приводит к образованию геля. При комбинировании латексных НЧ, НКЦ и солей двухвалентных металлов были получены устойчивые гели (рис. 1б). Дальнейшие исследования направлены на оптимизацию реологических параметров системы для формирования чернил для 3D-печати.

Подпись докладчика:

Подпись руководителя(ей):

/Т.Г. Стаценко/

/Зав.лаб., к.х.н. А.В. Полежаев/

/с.н.с., к.х.н. С.М. Морозова/

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**НЕКРАСОВ Роман Игоревич**

аспирант 1-го года

*1.4.8 – Химия элементоорганических соединений
Содоклад к работе Стаценко Татьяны Геннадьевны*

Эмульсионная полимеризация является особым химическим процессом, широко используемым для производства водорастворимых полимеров с различными физико-химическими и коллоидными свойствами. Этот процесс представляет из себя гетерогенную свободнорадикальную полимеризацию, протекающую в эмульсии относительного гидрофобного мономера в воде. Инициаторами полимеризации могут выступать водорастворимые пероксодисульфат натрия (NaPS), 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлорид (V-50). Типичными мономерами, которые использует эмульсионная полимеризация, являются бутадиен, стирол, акрилонитрил, эфиры акриловой и метакриловой кислот, винилацетат, винилхлорид. Эмульсии таких полимеров могут быть использованы в качестве синтетических каучуков, термопластиков, напылений, адгезивов, связующих, реологических модификаторов, стандартов при калибровке приборов, подложки для очистки белков, доставщиков лекарственных средств и т.д. [1].

Эмульсионная полимеризация является сложным процессом из-за влияния свободно-радикального механизма образования полимера в дополнение к коллоидным явлениям. Одним из преимуществ этого метода является сегрегация свободных радикалов среди дискретных набухших частиц полимера, что уменьшает терминальную рекомбинацию свободных радикалов, при этом приводя к увеличению скорости полимеризации и к увеличению молекулярной массы полимера. На формирование размера частиц влияют скорость перемешивания и соотношение в системе мономер/вода/поверхностно-активное вещество, инертная среда способствует обеспечению высокой конверсии. Равномерность нагрева, перемешивания и скорость ввода мономера оказывает влияние на полидисперсность системы. Коллоидные свойства полученных латексов важны как для лабораторных исследований (изучение механизмов реакций, получение новых латексов, изучение кинетики), так и для промышленности (получение латексов с заданными свойствами).

Список литературы:

1. C.S. Chern. *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, *31*, 443–486
2. Morozova, S. M., Statsenko, T. G. *et al. Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*, 2105470.

Автор

Некрасов Р. И.

Основной докладчик

Стаценко Т. Г.

21.03.22

ПОРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ВТЮРИНА *Елизавета Сергеевна*, выпускница МГУ, инженер-исследователь
лаборатория **Синтеза гетероциклических полимеров**

Важной проблемой современной энергетики является переход от традиционных ресурсов, таких как нефть, природный газ, уголь, к альтернативным, экологически более приемлемым источникам энергии. Топливные элементы (ТЭ) являются неотъемлемой частью альтернативной энергетики и способны высокоэффективно преобразовывать энергию химической связи в электрическую. В высокотемпературных ТЭ на протонообменной полимерной мембране, ВТ-ПОМТЭ (НТ-РЕМFC) традиционно в качестве материалов для электродов используются электропроводящие углеродные материалы (сажа) с дополнительно нанесенной на поверхность наночастиц Pt (активный каталитический слой). В качестве мембраны используется полимерно-электролитный комплекс (полибензимидазол и о-фосфорная кислота).

Одной из главных задач в разработке ВТ-ПОМТЭ является совершенствование основных компонентов мембранно-электродного блока (МЭБ), т.е. мембран и электродов. Электрохимическая коррозия сажи происходит в результате ее контакта с фосфорной кислотой при повышенных температурах, приводящей к потере нанесенных на нее наночастиц Pt, в условиях работы МЭБ. Для повышения долговечности электродов и минимизации электрохимической коррозии сажи требуется замена сажи на более устойчивые углеродные наноструктурированные материалы, например, такие как углеродные нановолокна, нанотрубки и т.д. Полимеры с внутренней микропористостью (PIM, polymers of intrinsic microporosity) содержат непрерывную сеть взаимосвязанных межмолекулярных пустот с размерами < 2 нм. Это дает возможность использования их в качестве газопроницаемых объектов благодаря значительно более высокой проницаемости по O_2 и более высокой долговечности работы углеродных нановолокон по сравнению с сажей.

Целью работы являлось получение углеродных нановолоконных материалов и порометрическое исследование нановолокон PIM для их дальнейшего применения в качестве электродов ВТ-ПОМТЭ.

Нановолокна PIM получали методом электроспиннинга под действием высоковольтного поля (20-50 кВ) на раствор полимера. Карбонизованный нановолоконный материал получали после стабилизации при 300 °С на воздухе с дальнейшим пиролизом (900, 1000, 1200°С) в вакууме или в среде $Ag+H_2$, приводит к сохранению микропористости. Пористые образцы исходного и пиролизированных нановолокон PIM были исследованы методом адсорбции N_2 и CO_2 . Из-за кинетических затруднений при проникновении азота в микропоры (при 77 К), для оценки микропористости в качестве адсорбата наиболее приемлемым для пиролизированных нановолокон PIM являлось использование CO_2 (при 273 К). Зафиксировано, что увеличение температуры пиролиза с 900 до 1200°С, приводит к увеличению площади поверхности и объема пор. При переходе от пиролизованного в $Ag+H_2$ к вакуумному пиролизу, также происходит увеличение удельной площади поверхности и рост удельного объема пор.

Автор: (Втюрина Е.С.)

Руководитель: (Скупов К.М.)

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ПОЛИМЕРНОЙ ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЕ*БОТЕЗАТУ Анатолий*Студент 6 курса химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова
Содоклад к работе Втюриной Елизаветы Сергеевны

В последнее время водородные низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной типа Nafion® (НТ-ПОМТЭ) привлекли большое внимание учёных из-за их высокой плотности энергии, нулевого уровня вредных выбросов и широкого спектра практического применения [1]. Однако для их эффективной работы необходимо использование водорода высокой чистоты, что сопровождается высокими затратами. Альтернативой может служить высокотемпературный топливный элемент с протонообменной мембраной (ВТ-ПОМТЭ) [2]. Подобные системы могут стабильно работать при 150-200°C (рис.1). При таких температурах адсорбция газов, способных к отравлению электрохимически активных компонентов сводится к минимуму. Благодаря этому становится возможным использование водорода, загрязненного угарным газом и сероводородом.

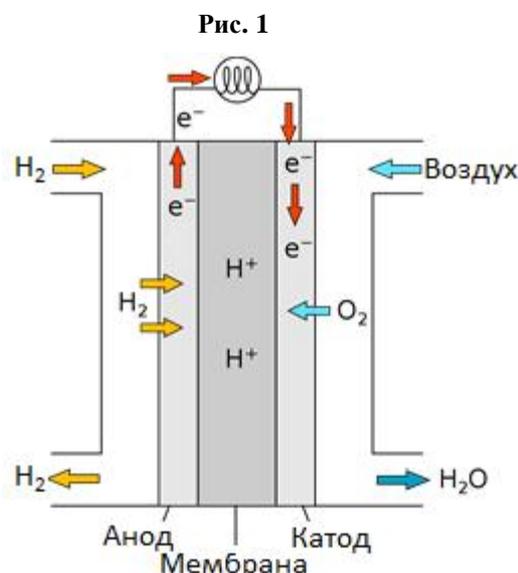
Протонообменные мембраны на основе полибензимидазола, допированные фосфорной кислотой (ПБИ/Н₃РO₄) являются наиболее предпочтительными для ВТ-ПОМТЭ из-за их низкой стоимости, высокой проводимости и превосходных химических и термических свойств [3]. Однако, основной проблемой, связанной с ВТ-ПОМТЭ является разрушение традиционно используемого электрода Pt/сажа из-за жестких условий эксплуатации в кислой среде и нежелательных электрохимических реакций. Ввиду этого актуальным является замена сажи на более стойкие углеродные наноструктурированные материалы и совершенствование существующих мембран для более эффективного применения в ВТ-ПОМТЭ.

Список литературы:

1. Araya S. et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, **2016**, V.41, P.21310-21344.
2. Haider R., Wen Y. et al., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, V.50, P.1138-1187.
3. Roswitha Z., *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2015**, V.6, P.68–83.

Автор:**Основной докладчик:**Ботезату А.
Втюрина Е.С.

16.03.2022



*Секция
«Органическая и биоорганическая
химия»*

РАЗРАБОТКА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ СТИРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

УСТИМОВА Мария Алексеевна

аспирант 4-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Стириловые красители являются важным и широко используемым классом функциональных красителей. Благодаря их оптическим свойствам, более высокой фотостабильности по сравнению с классическими цианиновыми красителями и относительной легкости получения, данные соединения являются перспективным классом для разработки реагентов для флуоресцентного мечения в биологии. Целью данной работы являлась разработка флуоресцентных реагентов на основе бис(стириловых) красителей, пригодных для внутриклеточной визуализации.

В данной работе была разработана серия гомо- и гетеро-димерных бис(стирил)пиридиниевых красителей содержащих в фенильном ядре алкокси- и диалкиламино-группу (схема 1). Структуры красителей различались по расположению моностириловых фрагментов друг относительно друга, хромофоры были связаны через гетероциклические фрагменты (тип 1) или через гетероциклический и О-фенильный фрагмент (тип 2). Благодаря наличию в структурах **4**, **5**, **6** двух различных хромофоров, в них реализуется резонансный перенос энергии (FRET). Наличие FRET в органических красителях помогает избежать ошибок в спектрах флуоресценции, связанных с эффектами самотушения и обратного рассеяния, что очень важно для визуализации биообъектов.

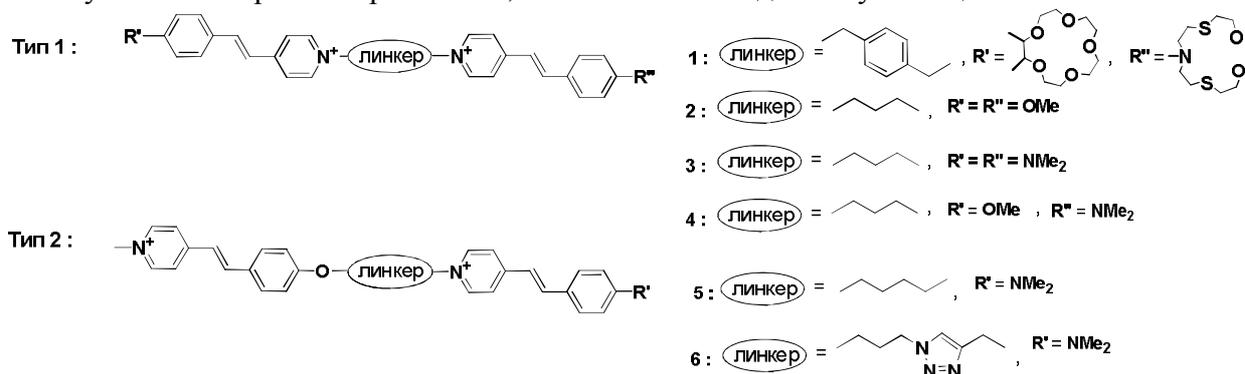


Схема 1

Бис(стириловый) краситель **1** (Рис.1.) содержал в своей структуре два краун-эфирных фрагмента, различные по селективности комплексообразования. Методами оптической спектроскопии исследовалось комплексообразование краунсодержащего бисстирилового красителя с различными катионами металлов, а также влияние данного процесса на протекание фотоиндуцированного переноса энергии в красителе. Далее данный краситель **1** был исследован в качестве ратиометрического флуоресцентного хемосенсора для ионов ртути (II) в живых клетках (Рис.1.).

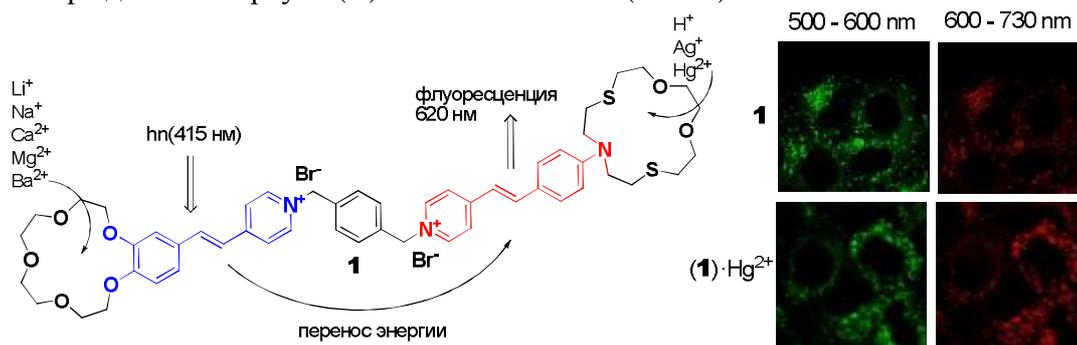


Рис.1. Структура красителя **1**; конфокальные флуоресцентные изображения **1** и **(1)·Hg²⁺** в клетках A549.

Из литературы известно, что бис(стириловые) красители способны взаимодействовать с нуклеиновыми кислотами (НК). Полученные красители в свободном

виде красители имеют низкий квантовый выход флуоресценции, но при связывании с биомолекулой они проявляют ярко выраженное усиление флуоресценции.

Взаимодействие бис(стириловых) красителей (2-6) с ДНК тимуса теленка (тт-ДНК) изучали с использованием методов УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, кругового дихроизма (КД), конкурентного титрования со стандартами связывания в малой и большой бороздке и квантово-химических расчетов. Для симметричных красителей **2**, **3** полученные результаты показали, что взаимодействие молекул с тт-ДНК при высокой концентрации красителя происходит через образование агрегатов в малой бороздке (рис.2.), тогда как несимметричный краситель **4** продемонстрировал меньшую склонность к агрегации при взаимодействии с ДНК. По мере увеличения концентрации ДНК агрегаты разрушаются, и красители залегают в малой бороздке.

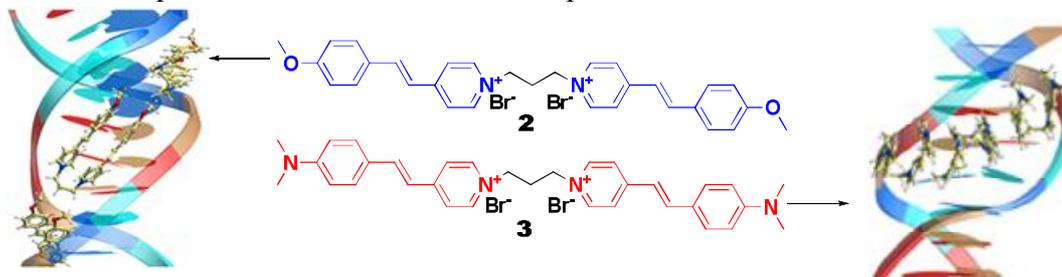


Рис.2. Структуры красителей **2**, **3** и их агрегатов в комплексе с ДНК.

Для предотвращения агрегации красителей при взаимодействии с биомолекулой были предложены гетеро-димерные стириловые красители второго типа (Рис.3.). Взаимодействие полученных красителей **5**, **6** с тт-ДНК и РНК печени теленка (пт-РНК) изучали с помощью комплекса оптических физикохимических методов анализа. Оба соединения продемонстрировали сильное сродство к биомолекулам ДНК/РНК, и различный механизм взаимодействия. При взаимодействии с ДНК наблюдается более сильное разгорание флуоресценции красителей, чем при связывании с РНК, что указывает на более высокую аффинность красителей к двухцепочечной ДНК.

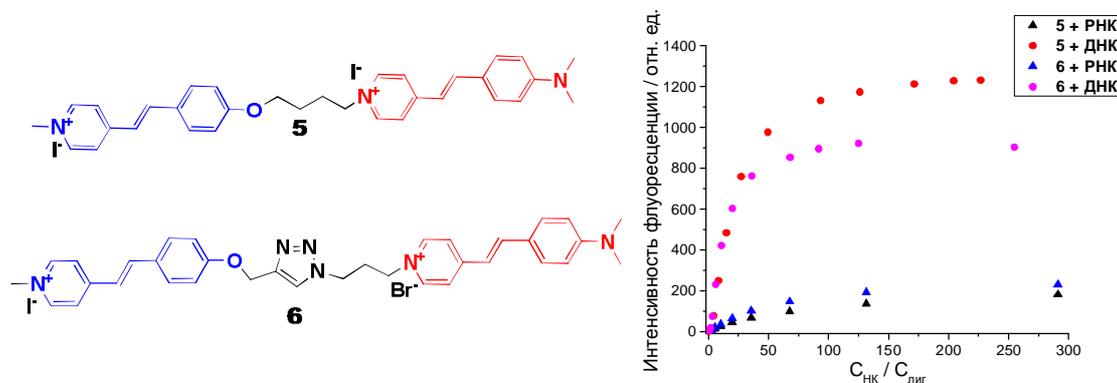


Рис.3. Структуры красителей **5**, **6**; сравнительный график изменения интенсивности флуоресценции красителей при взаимодействии с ДНК/РНК.

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 (Switzerland)* 2021; 21:1–15. <https://doi.org/10.3390/s21020470>.
2. Ustimova M.A., Chernikova P.A., Shepel N.E., Fedorov Y. V., Fedorova O.A. Effect of N- substituent in 4-styrylpyridinium dyes on their binding to DNA. *Mendeleev Commun* 2020; 30:217–9. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.03.029>.
3. Ruleva A.Y., Fedorov Y. V., Aliev T.M., Novikov V. V., Shepel N.E., Ustimova M.A., et al. Multi-component interaction between bisstyryl dyes and cucurbit[7]uril. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* 2020; 98:249–59. <https://doi.org/10.1007/s10847-020-01025-7>.
4. Ustimova M.A., Lebedeva A.Y., Fedorov Y. V., Berdnikova D. V., Fedorova O.A. FRET-based metal ion sensing by a crown-containing bisstyryl dye. *New J Chem* 2018; 42:7908–13. <https://doi.org/10.1039/c8nj00205c>.

Автор:

Руководители:

Устимова М.А.
проф., д.х.н. Федорова О.А.
д.х.н. Федоров Ю.В.
02.03.2022

АКТИВАЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ФТОРИДАМИ

ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич
аспирант четвертого года
группа **Эффективного катализа**

Каталитические процессы являются основой практически любого современного синтеза. Постоянные попытки к увеличению эффективности и селективности каталитических систем приводят к значительному усложнению структуры катализаторов (Рис. 1). В пределе такой подход к структурам по сложности сопоставимым с ферментами. Такой подход имеет как свои преимущества (высокая селективность, активность), так и недостатки (сложный многостадийный синтез лигандов и катализаторов, узкая субстратная специфичность, сложность адаптации новых систем к существующим промышленным процессам).

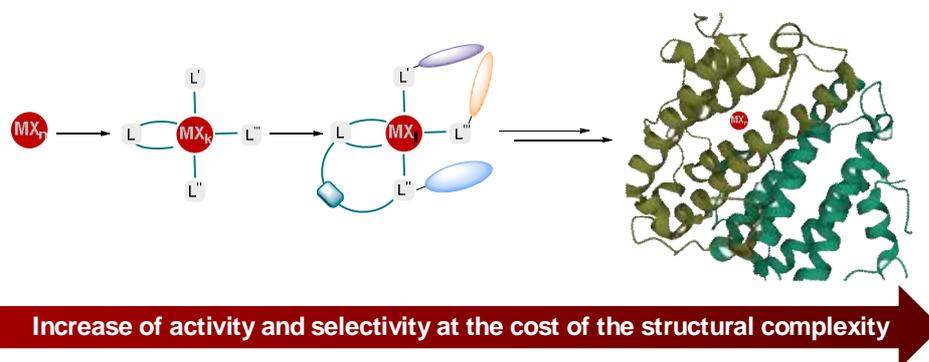


Рисунок 1

В этом ключе в качестве альтернативного подхода к разработке каталитических систем было бы полезно разрабатывать подходы по активации уже известных и доступных катализаторов. В рамках такого подхода мы решили изучить активацию металлоорганических комплексов фторидами (Рис. 1). Атом фтора обладает уникальными свойствами и из литературы известны примеры, в которых фторидные комплексы демонстрируют уникальную каталитическую активность. В зависимости от вида превращения механизм активации фторидом может быть разным. В частности (Рис. 2), фториды могут: (а) приводить к увеличению кислотности Льюиса металла, (б) стабилизировать металлы в высоких степенях окисления, (в) активировать реагенты способные к образованию прочных связей элемент-фтор, например, образовывать прочные водородные связи. Также стоит отметить малый Ван-дер-Ваальсов радиус фторида. Он лишь немногим больше аналогичного радиуса для водорода. Это может приводить к уникальным стерическим взаимодействиям.

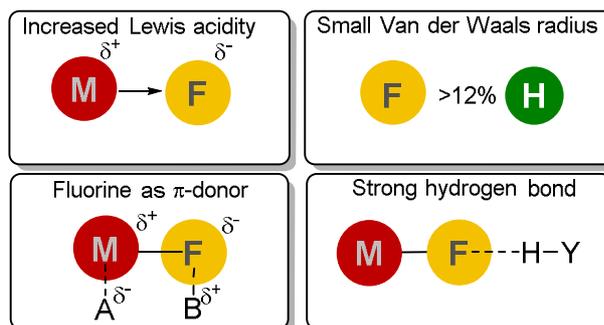


Рисунок 2

ОБОХ

Однако синтез фторидных комплексов бывает не простым: фториды металлов часто плохо растворимы в органических растворителях, а комплексы могут быть неустойчивы и гигроскопичны. Для избежание данных проблем мы предлагаем концепцию *in situ* активации металлоорганических катализаторов путем добавления внешних источников фторида. Демонстрация этой концепции стало целью данного диссертационного исследования.

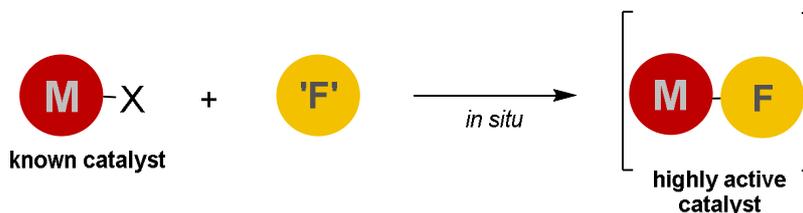


Рисунок 3

Эффективность данного подхода нам удалось продемонстрировать для ряда важных органических превращений: асимметрическое триметилсилилцианирование альдегидов (Рис. 3а), асимметрическое присоединения по Михаэлю малонатов к нитроалкенам (Рис. 3б), раскрытие эпоксидов углекислым газом (Рис. 3с). Использование фторидных добавок позволило кратно увеличить каталитическую активность комплексов. Таким образом активация фторидами позволила создать одни из самых активных каталитических систем для соответствующих превращений.

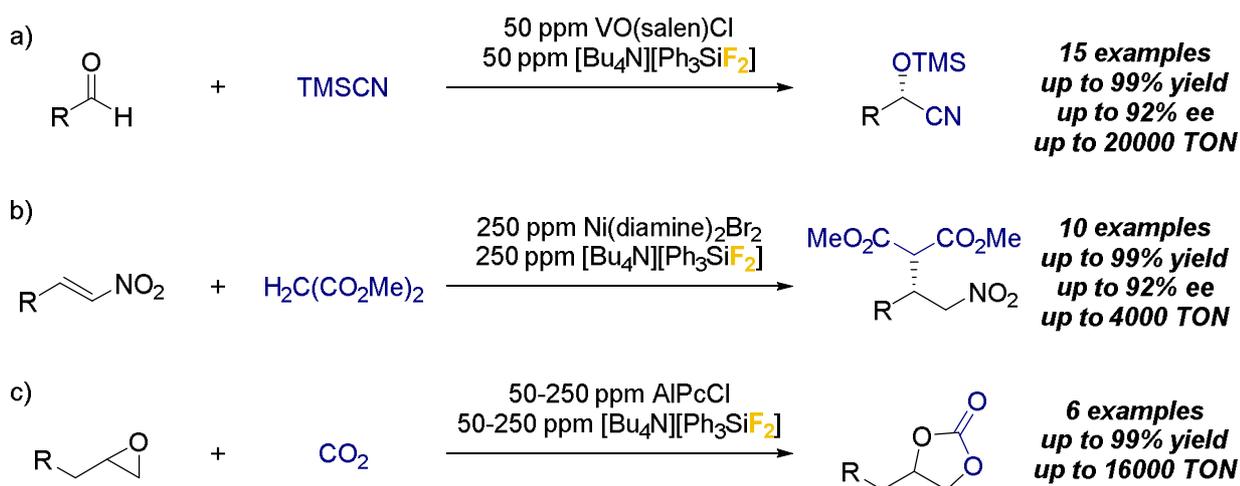


Рисунок 4

Помимо этих трёх примеров активация фторидами позволила разработать метод восстановительного альдольного присоединения в относительно мягких условиях с проведением реакций при атмосферном давлении CO и провести восстановительное алкилирование аминов с использованием тетрагидрофурана в качестве алкилирующего агента. Также нам удалось разработать метод каталитического энантиоселективного синтеза производных γ -аминомасляных кислот, которые обладают высокой биологической активностью и находятся в составе ряда медицинских препаратов.

Список публикаций:

A. A. Tsygankov, D. Chusov, Straightforward Access to High-Performance Organometallic Catalysts by Fluoride Activation: Proof of Principle on Asymmetric Cyanation, Asymmetric Michael Addition, CO₂ Addition to Epoxide, and Reductive Alkylation of Amines by Tetrahydrofuran // *ACS Catalysis* **2021**, *11*, 13077-13084.

Автор
Руководитель

А.А. Цыганков
с.н.с., д.х.н. Д.А. Чусов
02.03.2022

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕРЕОМЕРОВ РЯДА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЮФРЯКОВ Вячеслав Сергеевич

аспирант 4-го года

лаборатория Гомолитических реакций элементоорганических соединений

Среди методов расщепления рацематов использование химико-ферментативных подходов имеет важное значение и, поэтому, поиску и исследованию новых нестандартных биологически ориентированных субстратов, круг которых пока ограничен, уделяется большое внимание. Ранее нами показана возможность продуктивного использования ферментов для разделения стереоизомеров на ключевой стадии получения ряда элементоорганических соединений. Так, мы осуществили стереоселективное получение целого ряда физиологически активных веществ противоракового и противотуберкулезного действия — одного из энантиомеров 5-фтордиоксифенилаланина, различных аминокислот, окиси метионина.

За отчетный год нами осуществлено выделение отдельных диастереомеров 1-(6-бром-2-хлорхино-3-лил)-4-диметиламино-2-(нафтален-1-ил)-1-фенилбутан-2-ола в чистом виде и расщепление каждого из них на энантиомеры (рис.1) с использованием липазы PPL в качестве катализатора энантиоселективного ацилирования стереомеров по ОН-группе винилацетатом.

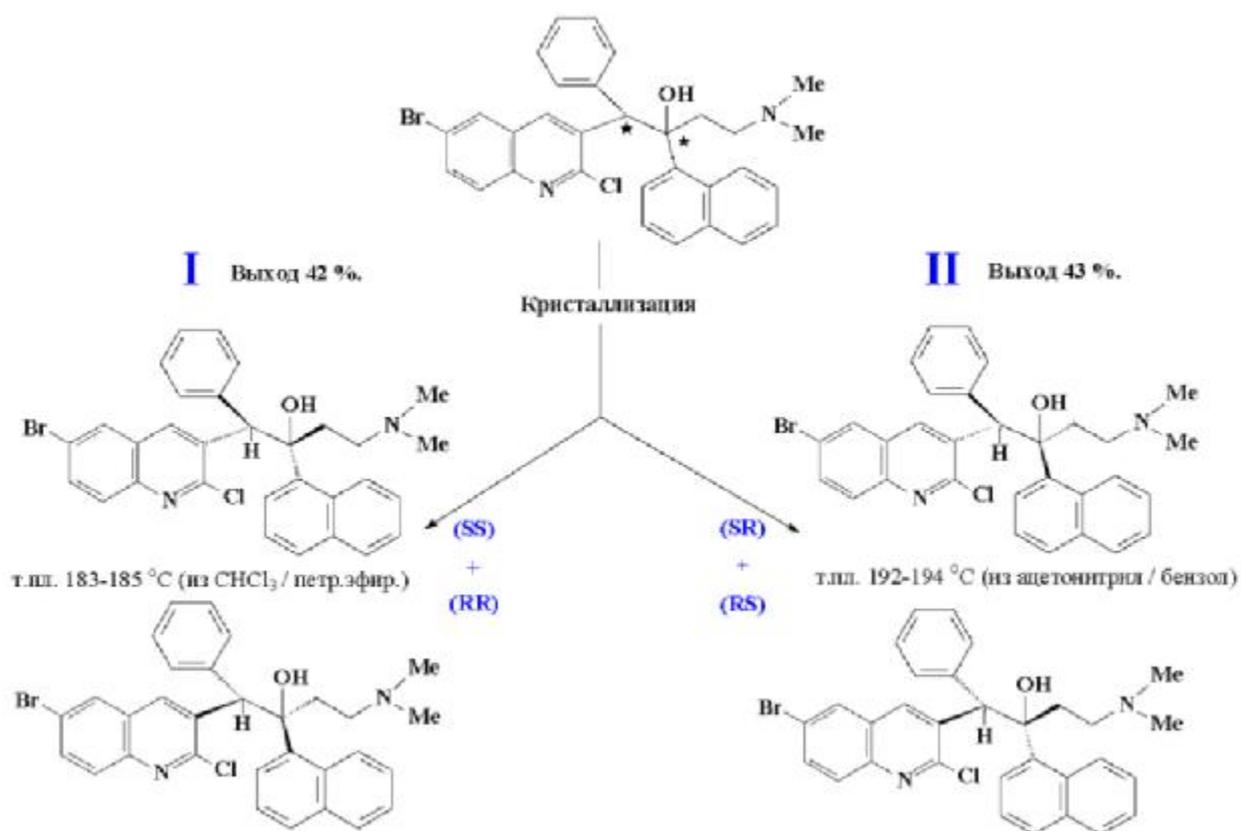


Рис. 1 Все стереомеры бидаквила

Проведенное исследование химических и физико-химических свойств полученных соединений и наработка их растворимых форм позволит в дальнейшем провести сравнительные испытания их противотуберкулезной активности и рекомендовать для дальнейших испытаний в качестве новых стереомерно-чистых противотуберкулезных средств.

Кроме того, с использованием фермента, относящегося к подгруппе лиаз, тирозин- γ -лиазы, удалось осуществить стереоселективное получение требуемого энантиомера

ОБОХ

промежуточного продукта в синтезе 5-фтордиоксифенилаланина (рис. 2), из которого последующими химическими стадиями был получен сам (*S*)-5-фтордиоксифенилаланин, обладающий биологической активностью.

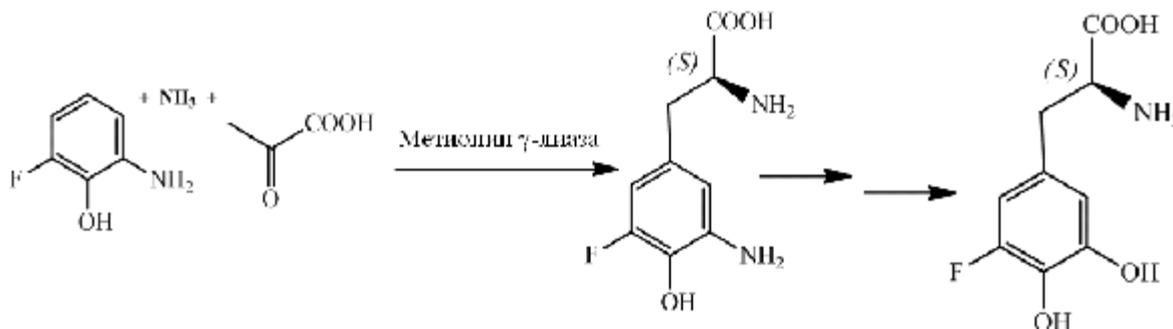


Рис.2 – Схема получения 5-фтор-ДОФА

Использование мутантной С115Н метионинтиоллиазы позволило выделить один из диастереомеров окиси метионина подходом, связанным с различием в их устойчивости по отношению к ферменту (рис. 3). Показано, что в определенных условиях фермент катализирует стереоселективное расщепление только одного из стереоизомеров диастереомерной смеси, оставляя другой неизменным, который выделен с ее > 95%. Контроль реакции проводили методом ЯМР в сочетании с анализом методом ВЭЖХ на хиральной колонке. Такая высокая стереоселективность данного фермента в отношении конфигурации хирального центра на атоме серы обнаружена впервые. Окиси метионина обладает противораковыми свойствами.

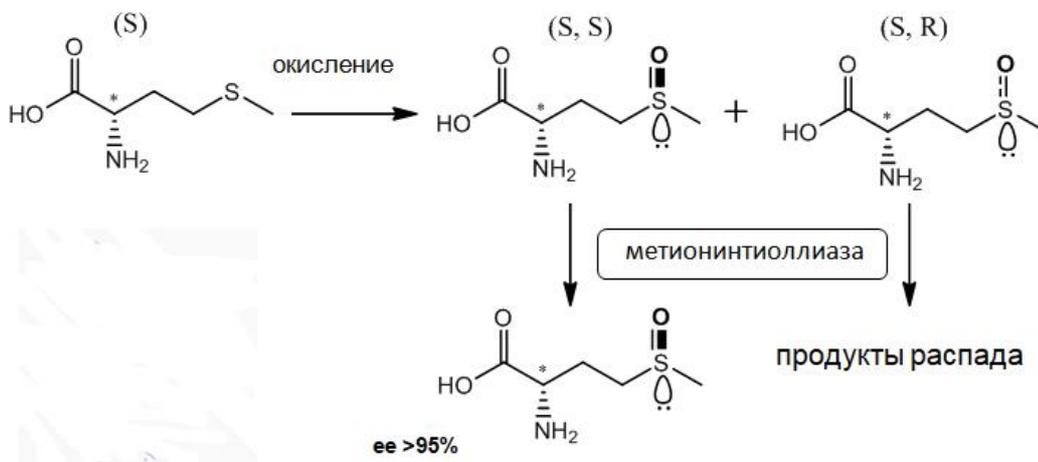


Рис. 3. Выделение (*SS*)-стереомера окиси метионина

Данные подходы наряду с химическими методами планируется расширить на расщепление ряда элементоорганических соединений.

Список публикаций:

1. патент РФ № 2712231(2020)
2. N.G.Faleev, M.A.Tsvetkova, M.M.Ilyin, V.S.Yufryakov, N.G.Kolotyrykina, 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 (2), 236-238.

Автор:

В.С. Юфряков

Руководитель:

Зав. лаб, д.х.н., К.А.Кочетков

02.03.2022

СИНТЕЗ-ГАЗ КАК ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ АГЕНТ В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ

ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич

аспирант 3-го года

группа **Эффективного катализа**

Восстановительные реакции имеют важное значение для органической химии, и одним из ключевых восстановителей является водород. При использовании простых катализаторов высокая реакционная способность водорода в восстановительных реакциях, как правило, сопровождается его низкой селективностью. Монооксид углерода является многообещающей альтернативой для повышения селективности в реакциях восстановительного присоединения, но он проявляет более низкую реакционную способность. Поэтому особенно востребована разработка восстановительных каталитических систем, которые сочетают высокую реакционную способность водорода и селективность CO.

В этой работе мы показали, что при использовании синтез-газа, который представляет собой смесь H₂ и CO, наблюдается синергетический эффект данных двух восстановителей. В то время как при использовании синтез-газа происходит образование целевого продукта, водород приводит к гидрированию исходных соединений и приводит к уменьшению выхода целевого эфира.

Это было изучено на примере реакций восстановительной этерификации, катализируемых комплексами рутения (схема 1).

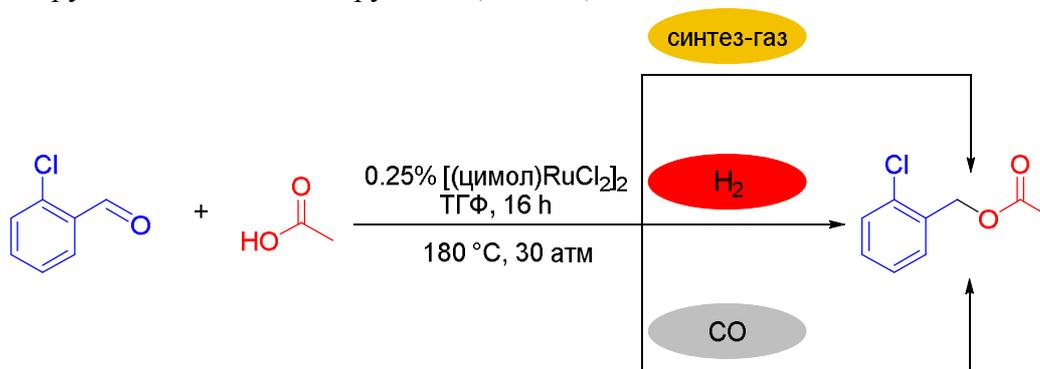


Схема 1

Было показано, что 125 ppm катализатора достаточно для получения препаративных выходов ожидаемых сложных эфиров. Данная реакция позволяет получать широкий круг субстратов с TON 4544-6800.

Автор
Руководитель

В.С. Островский
с.н.с., д.х.н. Д.А. Чусов
2.03.2022

ОБОХ

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ХАСЯК Ярослав Кишиштофович

аспирант 2-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Островского Владимира Сергеевича

Синтез-газ - это смесь CO и H₂, являющаяся ценным для промышленности промежуточным продуктом в синтезе (Рис.1). В настоящее время самым распространённым способом получения является конверсия метана, в основном с использованием смеси H₂O/CH₄. Кроме паровой конверсии существует процесс сухого риформинга с CO₂/CH₄ в качестве исходного газа [1]. В то же время синтез-газ можно производить без использования ископаемого топлива. Наиболее перспективными способами получения являются: пиролиз биомассы и органических отходов, электрохимическое преобразование пара и углекислого газа путем совместного электролиза, каталитическое преобразование биомассы в используемый синтез газ [2,3].

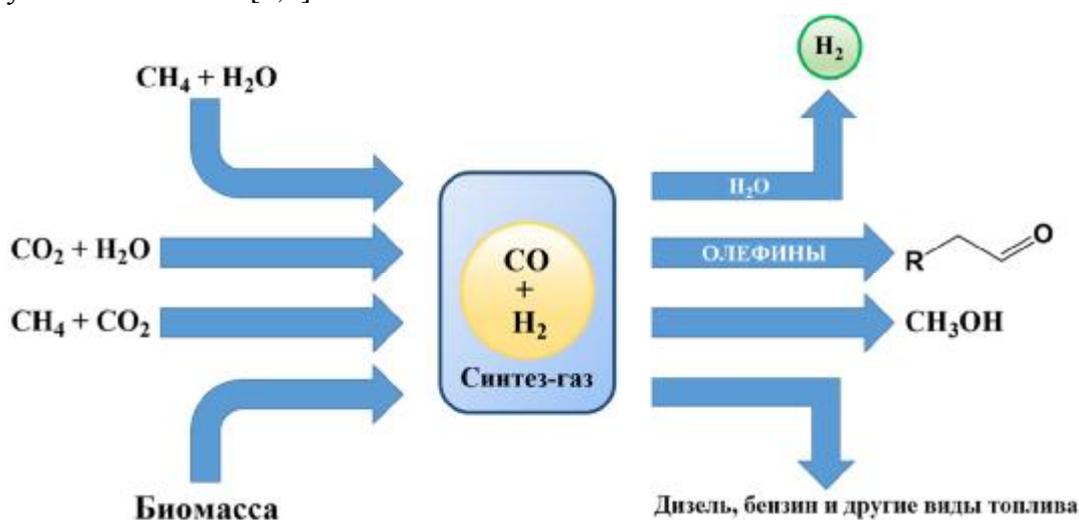


Рисунок 1. Получение синтез-газа и использование в синтезе других продуктов.

Смесь CO и H₂, полученная из различных видов твердого и газообразного сырья может быть использована для синтеза сверхчистого транспортного топлива, такого как жидкое углеводородное топливо (процесс Фишера-Тропша) и метанол. Эту смесь так же можно использовать для промышленного производства чистого водорода и получения алифатических альдегидов [4]. Таким образом, синтез-газ является ценным химическим сырьем для использования в синтетической химии.

Список литературы:

1. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies/ ed. Liu K., Song C., Subramani V. — John Wiley & Sons, Inc. 2010. — P.1-12
2. Severin R.F., Izaak C.V., Lambertus G.J., Rüdiger A.E. Power-to-Syngas: An Enabling Technology for the Transition of the Energy System? // Angew. Chem. — 2017. Vol. 56. Issue 20 – P. 5402-5411
3. Zhang Z., Wang M., Zhou H., Wang F. Surface Sulfate Ion on CdS Catalyst Enhances Syngas Generation from Biopolyols // J. Am. Chem. Soc. — 2021. — Vol.143. — P. 6533-6541.
4. García I.D., Stankiewicz A., Nigar H. Syngas production via microwave-assisted dry reforming of methane // Catalysis Today. — 2021. — Vol. 362. — P. 72-80.

Автор:

Основной докладчик:

Хасяк Я.К.

Островский В.С.

21.03.2022

АКТИВАЦИЯ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ БЕЗ ВНЕШНЕГО ИСТОЧНИКА ВОДОРОДА

ФАТКУЛИН *Артемий Ренатович*
аспирант 2-го года
группа **Эффективного катализа**

Реакции восстановительного аминирования имеют большое значение как для лабораторной практики, так и для промышленности. Однако развитие этой области в значительной мере идет по пути разработки все более сложных и дорогих катализаторов, что затрудняет практическое применение новых методов несмотря на их высокую эффективность. В настоящей работе была поставлена задача активации каталитических систем на основе простых и доступных соединений рутения.

С помощью добавления в реакционную смесь иодида (Схема 1) удалось уменьшить загрузку катализатора по рутению с 0,5 мольн. % до 0,008 – 0,05 мольн. %. Найденный метод оказался применим для алифатических и ароматических аминов и кетонов, ароматических альдегидов. В условиях реакции сохраняются некоторые функциональные группы, разрушающиеся в условиях обычных процедур восстановительного аминирования, такие как -Cl, -ON. По результатам работы можно сделать вывод, что введение иодида в реакционную систему повышает активность катализатора за счет стабилизации предполагаемой каталитической частицы при координации с иодом.

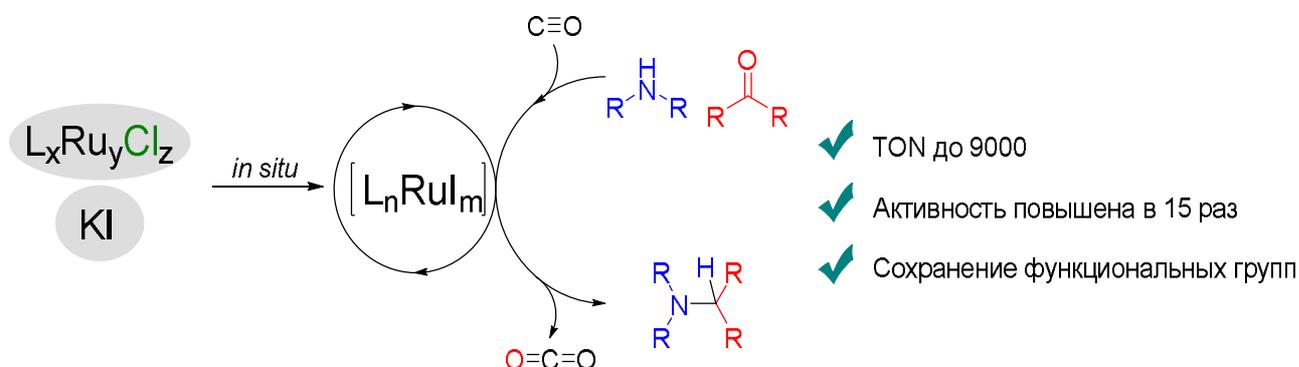


Схема 1. Добавление иодида *in situ* приводит к кратному повышению активности рутениевых катализаторов.

[1] Enhancing the efficiency of the ruthenium catalysts in the reductive amination without an external hydrogen source / A. R. Fatkulin, O. I. Afanasyev, A. A. Tsygankov, D. Chusov // Journal of Catalysis. — 2022. — Vol. 405. — P. 404–409.

Автор:
Руководитель:

Фаткулин А. Р.
Чусов Д. А.

НУЖЕН ЛИ КАТАЛИЗАТОР В РЕАКЦИИ ЗАИМСТВОВАНИЯ ВОДОРОДА?

КОЗЛОВ Андрей Сергеевич
аспирант 2-го года
группа **Эффективного катализа**

Алкилирование аминов спиртами в условиях реакции заимствования водорода является общим методом формирования C-N связи и отличается высокой атом-экономичностью, селективностью, широкой доступностью исходных субстратов (Схема 1). В последнее десятилетие для проведения рассматриваемого процесса было предложено множество катализаторов. Осуществление синтеза без использования дорогих, токсичных и нестабильных на воздухе катализаторов представляет большой интерес для практической химии. Поэтому важно установить, в каких случаях можно отказаться от катализатора без потери эффективности реакции. Кроме того, развитие некаталитического подхода может помочь сформулировать задачи, для решения которых использовать катализатор необходимо. В этой связи целью настоящей работы явилось исследование некаталитического варианта алкилирования аминов спиртами.

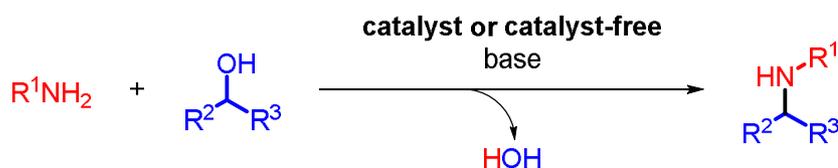


Схема 1. Алкилирование аминов спиртами.

В представленной работе исследовано влияние различных факторов на протекание реакции в отсутствие катализаторов. Разработан наиболее мягкий вариант данной реакции. На основании обнаруженных закономерностей выхода реакции от растворителя, температуры и кислотности исходных N-нуклеофилов по шкале Бордвелла создана модель, позволившая предсказать оптимальные условия для алкилирования ряда N-нуклеофилов. Показано, что в зависимости от температуры реакция может протекать по двум различным механизмам. Детально изучены ограничения метода, которые связаны с низкой активностью субстратов или с протеканием побочных процессов. Определены границы применимости реакции без использования катализаторов (Схема 2).

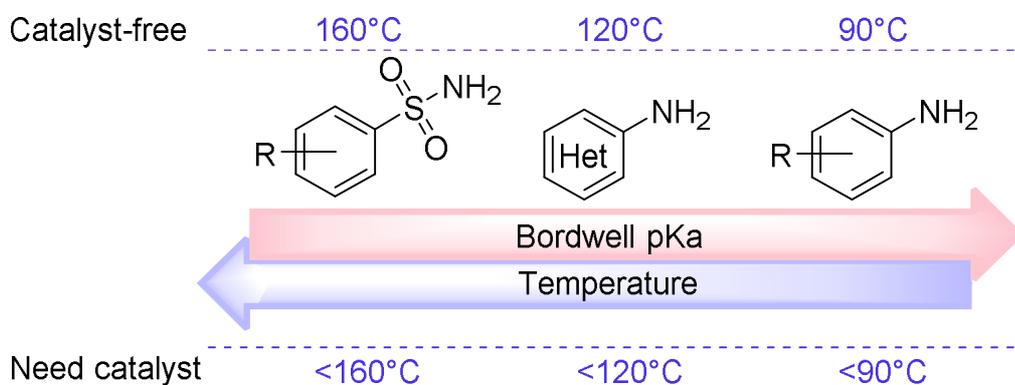


Схема 2. Границы применимости реакции.

Автор:

А.С. Козлов,

Руководитель:

Д.А. Чусов

02.03.2022

АЛКИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ ПО СТРАТЕГИИ «ЗАИМСТВОВАНИЕ ВОДОРОДА»

РЫЖКОВ Алексей Игоревич

аспирант 3-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Козлова Андрея Сергеевича

Стратегия «заимствование водорода», также называемая автоматическим переносом водорода, представляет собой концепцию, которая заключается в совмещении в одном процессе реакций конденсации и гидрирования. Преимуществами данного подхода являются проведение реакции в режиме one-pot без внешнего источника водорода, сравнительно малая токсичность используемых реагентов и высокая атом-экономичность процесса [1,2].

Суть концепции заключается в окислении спирта переходными металлами до карбонильного соединения и гидрида металла. Далее карбонильное соединение вступает в реакцию конденсации с амином, после чего происходит восстановление двойной связи основания Шиффа ранее образовавшимся гидридом [3] (схема 1).

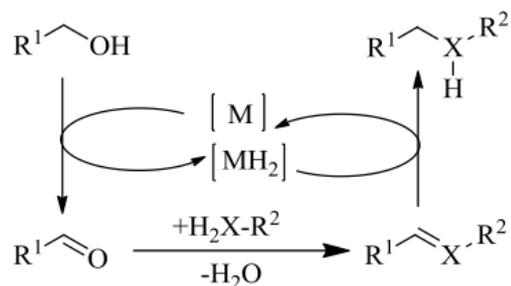


Схема 1. Предполагаемый механизм стратегии «заимствования водорода».

Стратегия «заимствование водорода» позволяет осуществлять реакции алкилирования аминов спиртами с образованием вторичных и третичных аминов.

Список литературы:

1. Yang Q., Wang Q., Yu Z.. Substitution of alcohols by N-nucleophiles via transition metalcatalyzed dehydrogenation // Chem. Soc. Rev. – 2015. –V. 44. –P. 2305-2329.
2. Corma A., Navas J., Sabater M. J. Advances in one-pot synthesis through borrowing hydrogen catalysis // Chemical Reviews. – 2018. –V. 118. –P. 1410-1459.
3. Balcells D., Nova A., Clot E. et. al. Mechanism of homogeneous iridium-catalyzed alkylation of amines with alcohols from a DFT study // Organometallics. –2008. –V. 27. –P. 2529-2535.

Автор:

РЫЖКОВ А. И.

Основной докладчик:

КОЗЛОВ А. С.

21.03.2022

ОСМИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ СДВИГА ВОДЯНОГО ГАЗА

БИРЮКОВ Клим Олегович
аспирант первого года
группа Эффективного катализа

Поиск новых активных каталитических систем является важной задачей современной химии, что привело к разработке большого количества каталитических систем на основе металлов платинового семейства, однако некоторые металлы этого семейства изучаются несколько односторонне. Так, соединения осмия практически не используются при разработке восстановительных каталитических систем. Отчасти это может быть связано с мнением, что в контексте восстановительных процессов осмий является всего лишь более дорогой и менее реакционноспособной копией рутения. Тем не менее, в ряде случаев соединения осмия способны показывать активность, превышающую таковую у аналогичных рутениевых комплексов, а также способны запускать уникальные процессы.

В ходе данной работы мы изучали восстановительное аминирование с использованием монооксида углерода в качестве восстановителя, катализируемое соединениями осмия. Нам удалось выяснить, что в присутствии 2,2'-бипиридина данная реакция может протекать в водной среде (Схема 1) [1]. Присутствие воды в данной системе приводит к протеканию реакции сдвига водяного газа, в ходе которого при взаимодействии монооксида углерода с водой образуется водород, который и является восстановителем в данном процессе. Использование такого подхода позволяет смягчить условия протекания процесса относительно безводных условий, однако при этом снижается селективность из-за появления внешнего источника водорода.

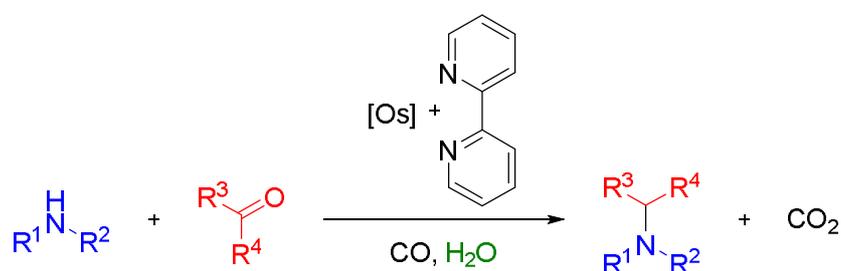


Схема 1 Осмий-катализируемое восстановительное аминирование в воде

[1] Carbon monoxide-driven osmium catalyzed reductive amination harvesting WGS power / К. О. Biriukov, М. М. Vinogradov, О. I. Afanasyev, D. V. Vasilyev, A. A. Tsygankov, M. I. Godovikova, Y. V. Nelyubina, D. A. Loginov, D. Chusov // Catalysis Science and Technology. – 2021. – Vol. 11. – № 14. – P. 4922-4930.

Автор
Руководитель

К.О. Бирюков
с.н.с., д.х.н. Д.А. Чусов
02.03.2022

ОБОХ

ОСМИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

КОЛОС Андрей Владимирович

Аспирант 1-го года

1.4.8. «Химия элементарорганических соединений»

Содоклад к работе Бирюкова Клим Олеговича

Реакции восстановления занимают особое место в органической химии, поэтому до сих пор продолжают поиски новых каталитических систем для этих процессов. Восстановительные каталитические системы разрабатывают на основе соединений переходных металлов. Несмотря на широкое применение соединений осмия в окислительных процессах, восстановительных систем на их основе известно мало. Это может быть связано с убеждением многих исследователей в том, что осмий для восстановительных процессов всего лишь более дорогостоящий аналог рутения.

Тем не менее, немногочисленные исследования показали, что при участии комплексов осмия возможно протекание основных типов восстановительных реакций, например, гидрирование, гидроформилирование и сдвиг водяного газа. В большинстве публикаций, где проводилось сравнение активности рутениевых и осмиевых комплексов, последние демонстрировали либо схожую активность, либо более низкую, как в случае гидрирования ацетофенона ареновыми комплексами (Схема 1) [1].

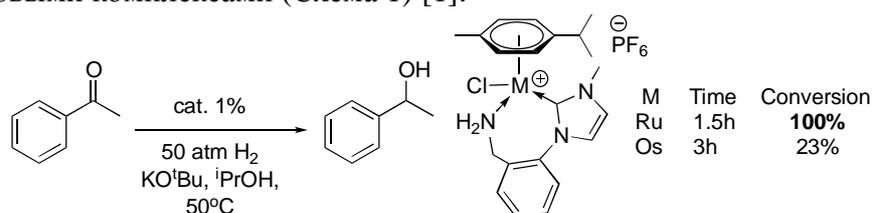


Схема 1. Гидрирование ацетофенона катализируемое ННС-комплексами

В ряде случаев осмиевые катализаторы все-таки превосходят по активности и стабильности рутениевые аналоги. Одним из таких примеров является гидрирование лимонена на β -дикетиминатных катализаторах (Схема 2) [2].

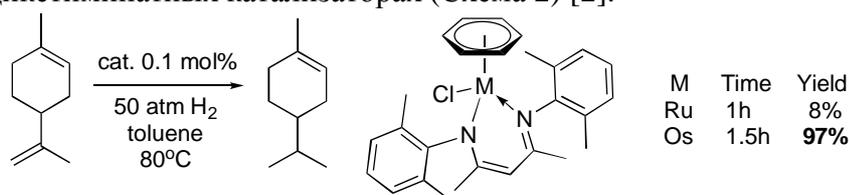


Схема 2. Гидрирование лимонена катализируемое β -дикетиминатными комплексами.

Несмотря на высокую цену металла, у осмиевых систем может быть ряд преимуществ перед другими переходными металлами. Повышенная стабильность комплексов осмия, а также сродство к образованию гидридных комплексов и комплексов молекулярного водорода могут позволить создать новые активные каталитические системы для восстановительных процессов. Из-за невысокой степени исследованности осмия его потенциал в настоящее время раскрыт не полностью, что делает его изучение перспективным [3].

Список литературы:

[1] Crochet, P.; Cadierno, V. *Inorganics*, **9**, 55 (2021).

[2] Schreiber, D.F.; O'Connor, C.; Grave, C.; Dyson, P.J.; Phillips, A.D. *Organometallics*, **32**, 7345–7356 (2013)

[3] J.P.C. Coverdale, C. Sanchez-Cano, G.J. Clarkson, R. Soni, M. Wills, P.J. Sadler. *Chem. – A Eur. J.*, **21**, 8043 (2015)

Автор:

Основной докладчик:

А.В. Колос

К.О. Бирюков

ОБОХ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА МЕЖДУ ФУРАНАМИ И МАЛЕИМИДАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ

ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна

Аспирант 4-го года

лаборатория Центр исследования строения молекул

Самовосстанавливающиеся беспримесные материалы – это вещества способные под воздействием различных внешних импульсов восстанавливать исходные характеристики. За последние несколько десятилетий различными научными группами были предприняты попытки создания динамеров и самовосстанавливающихся полимерных материалов на основе обратимой реакции Дильса-Альдера между замещенными фуранами и малеимидами. Наиболее серьезным недостатком использования пары фуран-малеимид является небольшая разница между температурой прямой и обратной реакцией Дильса-Альдера, что непосредственно влияет на эксплуатационные свойства материала. Таким образом, целью данной работы стала разработка подхода к получению термически стойких самовосстанавливающихся полимерных материалов.

Для достижения поставленной цели нами было предложено два подхода. В первом подходе мы варьировали заместители (R_1 , R_2 , R_3 , Рис. 1) в диене и диенофиле и изучали их влияние на процесс обратной реакции Дильса-Альдера: было предположено, что внутримолекулярные водородные связи могут способствовать повышенной термостойкости аддуктов. В ходе исследования было подтверждено образование внутримолекулярных водородных связей в аддукте для твердых соединений методами ИК-спектроскопии, а также методом рентгеноструктурного анализа. Однако, в растворе данные внутримолекулярные связи разрушаются, и, вероятно, их влиянием на стабильность аддуктов реакции Дильса-Альдера в растворе можно пренебречь. На основании данных кинетических ЯМР-экспериментов, а также DFT-расчетов было показано незначительное влияние различных по природе заместителей (R_1 , R_2 , R_3) и стерического фактора на стабильность аддуктов реакции Дильса-Альдера (1, Рис.1). В то же время с помощью метода ДСК было показано, что процесс обратной реакции Дильса-Альдера для синтезированных аддуктов в твердом состоянии зависит от температуры плавления аддукта и варьируется в широком температурном диапазоне. Таким образом, температура плавления является ключевым макроскопическим параметром. Соответственно, нами был предложен способ повышения температуры обратной реакции Дильса-Альдера для классических аддуктов (1) в твердом состоянии с помощью повышением температуры плавления за счет введения различных по природе заместителей (R_1 , R_2 , R_3).

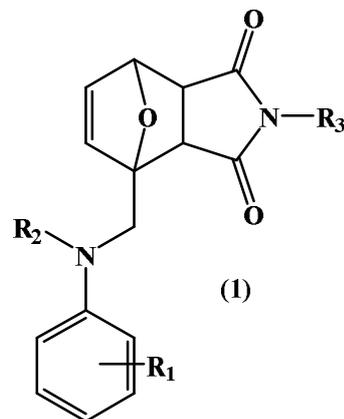


Рис. 1. Классические аддукты реакции Дильса-Альдера

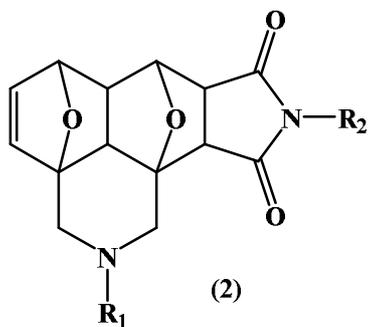


Рис. 2. Аддукты тандемной реакции Дильса-Альдера

В качестве второго подхода к повышению температуры обратной реакции Дильса-Альдера был предложен синтез так называемых «тандемных» аддуктов реакции Дильса-Альдера (2). Которые по

В качестве второго подхода к повышению температуры обратной реакции Дильса-Альдера был предложен синтез так называемых «тандемных» аддуктов реакции Дильса-Альдера (2). Которые по

ОБОХ

термодинамическим причинам должны обладать более высокой температурой обратной реакции Дильса-Альдера. Полученные аддукты тандемной реакции Дильса-Альдера (2) были полностью охарактеризованы, а также исследованы методом ДСК в твердой фазе и в растворе. Было показано, что для тандемных аддуктов (2) температура плавления и температура обратной реакции Дильса-Альдера значительно выше, чем для классических.

Для получения теплостойких динамеров был получен гексаметилендиаминтетрафуран в качестве мономера и начато изучение реакции его сополимеризации с различными бисмалеимидами. Было показано, что полимеризация в растворе приводит к образованию высокомолекулярных соединений. Методом ЯМР доказано, что реакция сополимеризации приводит к образованию только тандемных аддуктов Дильса-Альдера. Методом ТГА и ДСК было показано, что полимерное соединение (3) с гексаметиленовыми линкерами (Рис. 3) обладает повышенной термической стойкостью по сравнению с аналогами полученными на основе классической реакции Дильса-Альдера.

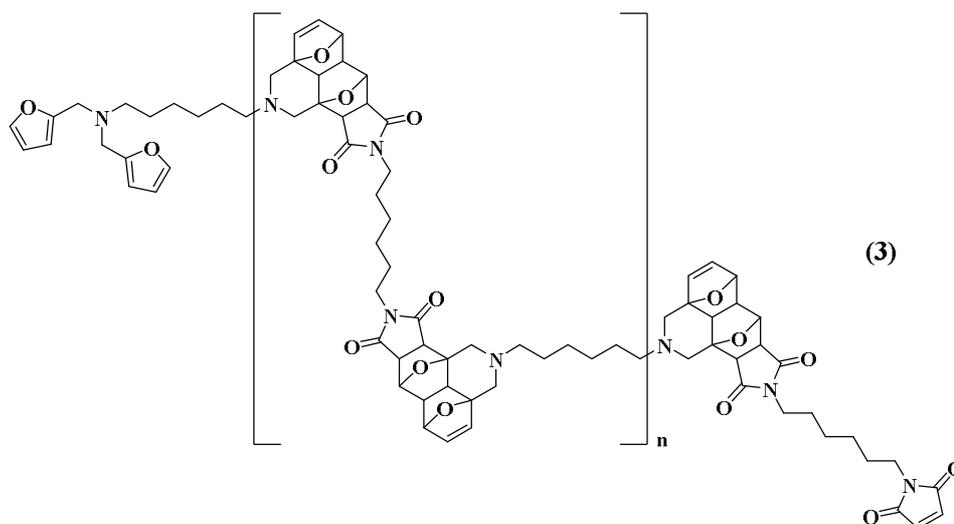


Рис. 3. Полимерное соединение на основе тандемной реакции Дильса-Альдера

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.
2. Zakharova D. V. et al. New Chain Extenders for Self-Healing Polymers //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. – Т. 899. – С. 628-637.

Автор:

Захарова Д.В.

Руководитель:

к.х.н., зав.лаб. Полежаев А.В.

02.03.2022

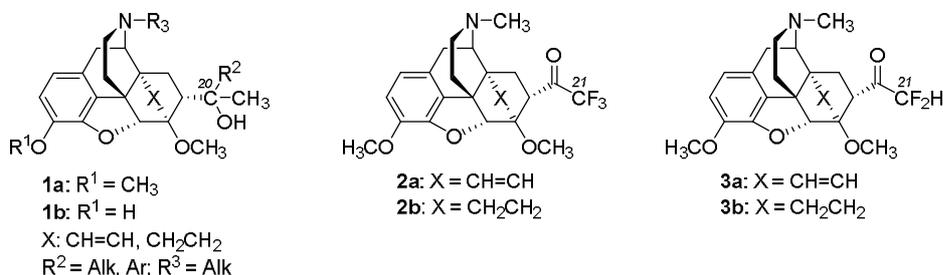
С(21)-ДИФТОР- И С(21)-ТРИФТОРЗАМЕЩЕННЫЕ ТЕВИНОНЫ И ДИГИДРОТЕВИНОНЫ

ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна

аспирант 2-го года

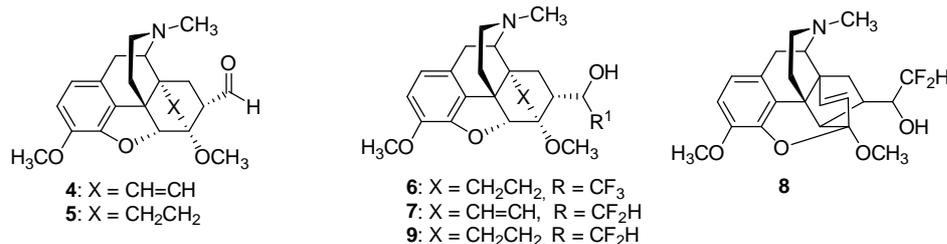
лаборатория Тонкого органического синтеза

Замена атомов водорода на фтор в физиологически активных соединениях влияет на профиль их активности и выраженность эффекта за счет изменений в липофильности и биодоступности молекул. Тевинолы (**1a**) и орвинолы (**1b**) относятся к важнейшему типу лигандов опиоидных рецепторов и являются основой ряда лекарственных средств, однако они обладают рядом нежелательных побочных эффектов. В связи с этим, целью нашей работы является получение С(21)-фторсодержащих тевинолов и орвинолов для последующего изучения эффекта фторирования на взаимосвязь структура-активность в ряду этих соединений.



Ранее в нашей лаборатории был получен трифтортевинон **2a** – потенциальный прекурсор для синтеза соответствующих трифторзамещенных тевинолов и орвинолов. Целью текущего отчетного периода являлось получение трифтордигидротевина **2b** и дифторсодержащих кетонов **3a** и **3b** – предшественников дифтор- и трифторзамещенных аналогов соединений **1a,b**.

Исходным соединением для получения соединений **2a** и **3a** является тевиналь **4**. Гидрирование мостиковой двойной связи альдегида **4** привело к получению дигидротевиналя **5**, который стал исходным соединением для получения кетонов **2b** и **3b**.



Взаимодействие альдегида **5** с Me_3SiCF_3 привело к образованию спирта **6** в виде смеси эпимеров, окисление которых по Дессу-Мартину дало необходимый кетон **2b**. В случае дифторметильных производных оказалось, что при взаимодействии тевиналя **4** с $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{H}$ наряду с ожидаемым спиртом **7** также образуется продукт перегруппировки **8**. При получении фторированных спиртов из дигидротевиналя **5** и $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{H}$ подобной перегруппировки не происходило и основным продуктом был спирт **9**. Окисление спиртов **7** и **9** по Дессу-Мартину привело к получению целевых кетонов **3a** и **3b**.

Автор:

Руководитель:

Зеленцова М.В.

д.х.н., в.н.с. Моисеев С.К.

02.03.2022

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ ОПИОИДНЫХ РЕЦЕПТОРОВ

АРСЕНОВ Михаил Анатольевич

аспирант 1-го года

1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Зеленцовой Марии Валерьевны

Широко известным фактом является то, что опиоидные рецепторы оказывают влияние на большое количество физиологических функций человека, в первую очередь выполняют регуляцию болевых ощущений, а также дыхания, настроения, моторики желудочно-кишечного тракта и т.д. В то же время природные опиаты, такие как морфин, кодеин и т.п., вместе с полусинтетическими опиоидами – производными 4,5-эпоксиморфина, получаемыми посредством его химических модификаций, относятся к числу наиболее важных типов опиоидных лигандов.

Лиганды опиоидных рецепторов могут выступать как в качестве агонистов, стимулируя рецепторы и оказывая соответствующий эффект, так и в качестве антагонистов, блокируя сайт связывания рецептора, приводя к снижению или предотвращению вызываемых связыванием агониста с рецептором физиологических эффектов. Однако употребление в фармакологической практике этих соединений может приводить к проявлению нежелательных побочных эффектов, таких как угнетение дыхания, физическая зависимость и др.

С целью снижения вероятности проявления побочных эффектов ведется большая работа по модификации известных биоактивных соединений, в том числе за счет введения атомов фтора в фармакофорные фрагменты молекулы, что может повлиять на их липофильность, биологическую доступность, метаболизм и т.д. [1]

Функционализация молекул обычно связана с заместителями либо в положениях C(3)–O, C(6)–O и N(17) каркаса 4,5-эпоксиморфина, либо в положении C(20) в аддуктах типа Дильса–Альдера на основе тебана (соединения Бенгли) (Рисунок 1) [2a-d].

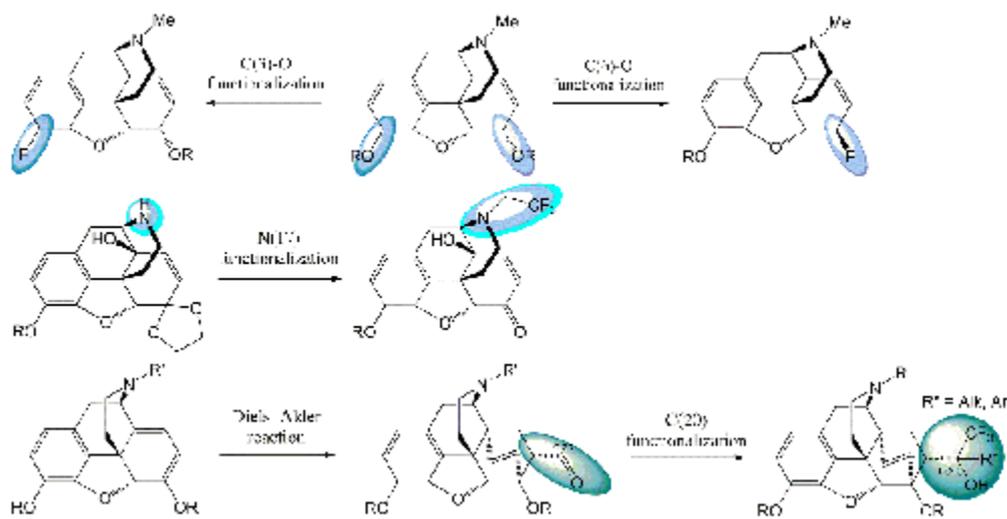


Рисунок 1.

Опубликованные синтетические результаты содержат данные о получении как отдельных фторированных производных, так и коротких наборов фторированных производных, позволяющих говорить о необходимости проведения дальнейших исследований взаимосвязи структуры и активности.

Список литературы:

[1] Sandulenko I. V., Ambartsumyan A. A., Moiseev S. K. Fluorinated and [^{18}F] fluorinated morphinan-based opioid ligands //Organic & Biomolecular Chemistry. – 2020. – Т. 18. – №. 29. – С. 5533-5557.

[2] a) Ritter T., Furuya T., Kaiser H. M. System for fluorinating organic compounds : заяв. пат. 13953449 США. – 2014; b) Sladojevich F. et al. Late-stage deoxyfluorination of alcohols with PhenoFluor //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – Т. 135. – №. 7. – С. 2470-2473; c) Nemoto T. et al. The effect of 17-N substituents on the activity of the opioid κ receptor in nalfurafine derivatives //Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2013. – Т. 23. – №. 1. – С. 268-272; d) Sandulenko I. V. et al. 21, 21, 21 Trifluorothevinone: the Straightest Way to Fluorinated Thevinols and Orvinols //ChemistrySelect. – 2016. – Т. 1. – №. 5. – С. 1004-1005.

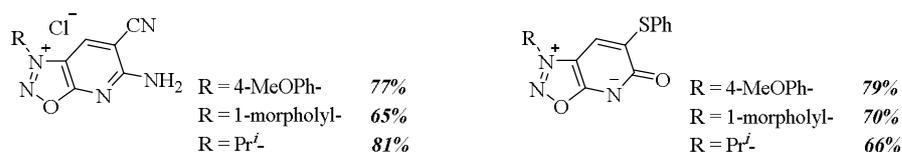
Автор: _____ Арсенов М.А. 21.03.2022

Основной докладчик: _____ Зеленцова М.В. 21.03.2022

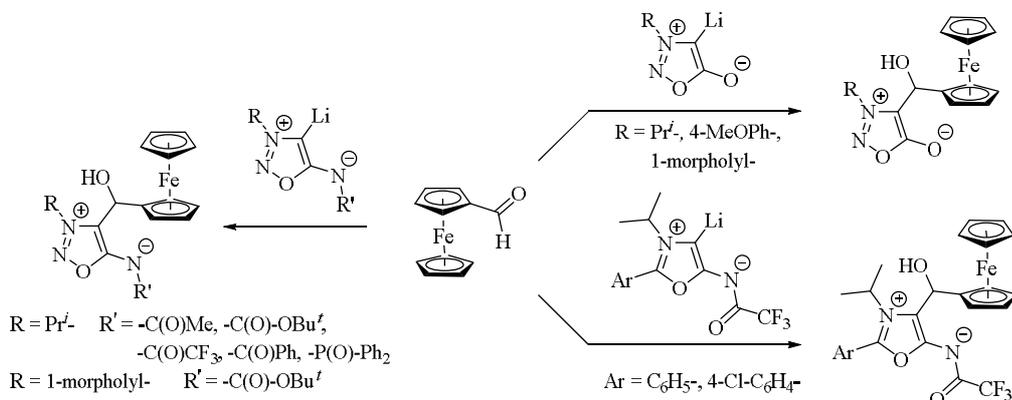
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МЕЗОИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ ИХ 4-ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

КАЛГАНОВА Наталья Владимировна
аспирант 1-го года обучения
лаборатория Тонкого органического синтеза

Функционализация мезоионных соединений в реакциях электрофильного замещения через образование 4-литийорганических производных является одним из основных способов модификации сиднонов, сиднониминов и мюнхониминов. Проведение последовательных этапов функционализации положения 4 позволило осуществить синтез бициклических производных сиднониминов:



Впервые были получены α -ферроценсодержащие 4-гидроксиметильные производные мезоионных гетероциклов. Известно, что введение ферроценового фрагмента в биологически активные соединения оказывает положительное влияние на их свойства: повышает их устойчивость в биологических средах, улучшает проницаемость через мембраны и снижает токсичность [1 – 3].



В вегетационных опытах ранее было показано, что α -арилзамещённые 4-гидроксиметильные производные сиднониминов могут проявлять ростостимулирующую активность [4, 5]. Проведённые на базе нашей лаборатории испытания позволили судить о концентрационно-зависимом биологическом действии полученных производных мезоионных соединений. Было показано, что мезоионные 4-гидрокси(ферроцен)метильные гетероциклы проявляют гербицидные свойства.

Список используемой литературы:

1. Van Staveren D. R. *Chemical reviews*. – **2004**. – Т. 104. – №. 12. – С. 5931-5986.
2. Ornelas C. *New Journal of Chemistry*. – **2011**. – Т. 35. – №. 10. – С. 1973-1985.
3. Снегур Л. В. и др. *Известия Академии наук. Серия химическая*. – **2014**. – №. 1. – С. 26-26.
4. Черепанов И. А., Спиридонов и др. *Агрехимия*. – **2018**. – №. 9. – С. 50-55.
5. Cherepanov I. A. et al. *Journal of Organometallic Chemistry*. – **2021**. – Т. 943. – С. 121841.

Автор:

Н. В. Калганова

Руководитель:

И. А. Черепанов 2.03.2022

САРАЧЕНО Даниэле

аспирант 1-го года обучения

1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Калгановой Натальи Владимировны

Одними из важнейших представителей мезоионных гетероциклических соединений являются сиднонимины. Эти соединения обладают широким спектром фармакологической активности, в частности, за счёт экзогенного выделения оксида азота NO они оказывают противовоспалительное, антипиретическое, анальгетическое, гипотензивное и вазодилатирующее действие. Препараты на их основе, такие как молсидомин, сиднокарб, сиднофен, уже многие годы используют в качестве лекарственных средств. В связи с этим к синтезу и изучению свойств сиднониминнов проявляется большой практический интерес. Для решения задачи по получению необходимых мезоионных соединений требуется поиск удобных и препаративных методов по их синтезу и дальнейшей модификации [1].

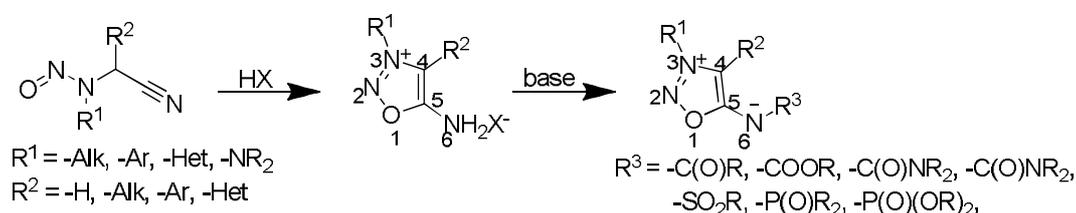


Рисунок 1. Основной путь получения сиднониминнов

Основным методом синтеза сиднониминнов является циклизация соответствующих нитрозопроизводных замещённых α -аминоацетонитрилов (Рис. 1). В этом случае набор возможных заместителей R^2 весьма ограничен, поэтому целесообразно проводить модификацию незамещённых по 4-му положению сиднониминнов ($\text{R}^2 = \text{H}$). Ввиду низкой реакционной способности этих гетероциклов, их функционализация по этому положению проводится с помощью промежуточных металлоорганических прекурсоров. Несмотря на то, что исторически первыми подобными соединениями были ртутьсодержащие сиднонимины, особого распространения они не получили из-за высокой инертности по отношению к электрофилам и ядовитости (Рис. 2). Поэтому в качестве металлоорганических прекурсоров наиболее часто используют 4-литий и 4-медь замещённые сиднонимины, которые обладают относительной устойчивостью и хорошо реагируют с различными нуклеофилами (Рис. 2) [1]. Другим способом функционализации без получения промежуточного металлоорганического соединения являются реакции кросс-сочетания, в которых необходимый продукт получается через переходные металлоорганические состояния с палладием [2]. Таким образом металлоорганические производные сиднониминнов играют ключевую роль в получении конечных продуктов, содержащих сиднониминный фрагмент.

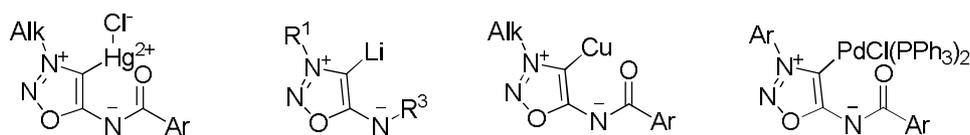


Рисунок 2. Металлоорганические производные сиднониминнов

1. П'я А. С., Moiseev S. K. Recent developments in the chemistry of sydnone and sydnone imines //Advances in Heterocyclic Chemistry. – 2020. – Т. 131. – С. 49-164.
2. Freese T. et al. Anionic N-heterocyclic carbenes derived from sydnone ... //Tetrahedron. – 2017. – Т. 73. – №. 36. – С. 5350-5357.

Автор:

Основной докладчик:

(Д. Сарачено), 21.03.2022

(Н.В. Калганова), 21.03.2022

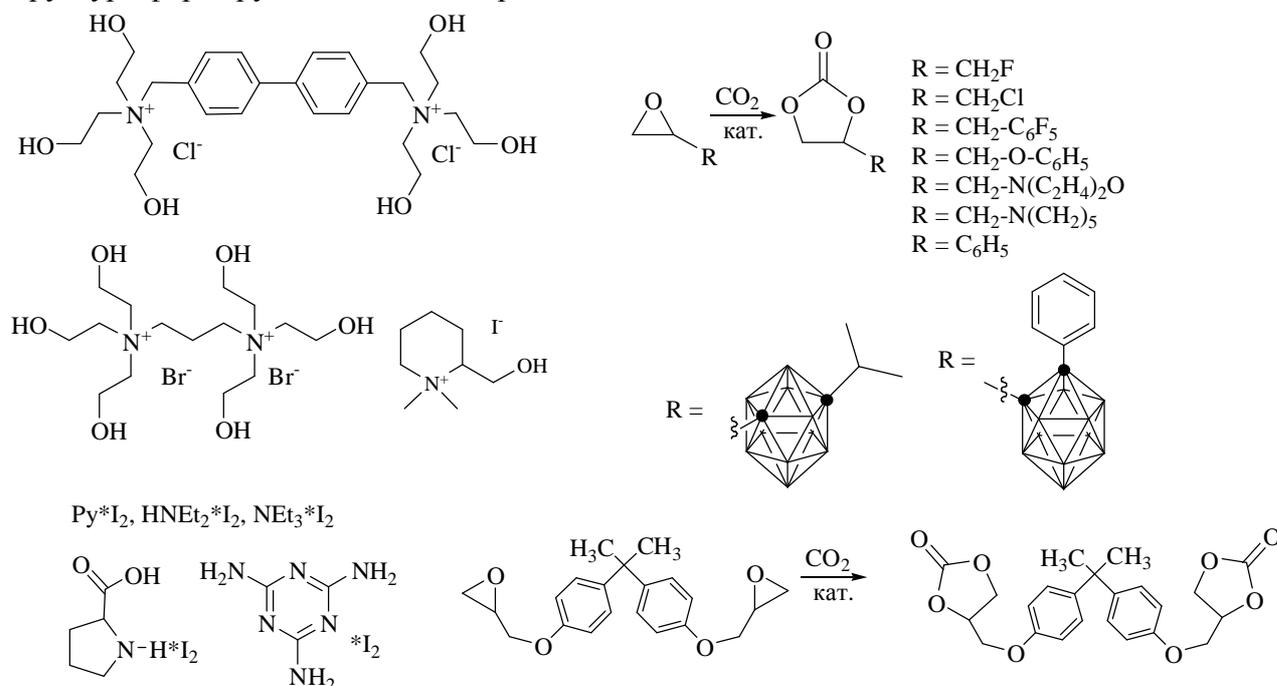
РАЗРАБОТКА НОВЫХ ДОСТУПНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ФИКСАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ

ЧЕРКАСОВА Полина Владимировна

аспирант 1-го года

лаборатория **Стереохимии сорбционных процессов**

Получены новые гидроксилсодержащие аммонийные соли. Найдено, что добавление к ним йода может положительно влиять на каталитическую активность данных полигидроксилсодержащих солей в реакции присоединения CO_2 к эпоксидам. Разработан процесс синтеза карборансодержащих карбонатов реакцией CO_2 с соответствующими замещенными эпоксидами. Найдена группа доступных и эффективных катализаторов для реакции присоединения CO_2 к эпоксидам, формируемых путем простого смешения молекулярного йода с моноаминами, α -аминокислотами или меламинам. Предложена структура формируемых катализаторов.



Список публикаций:

1. С. Е. Любимов, П. В. Черкасова, Б. Чоудхури, Изв. АН. Сер. хим., 2022, 2, с. 404-407;
2. С. Е. Любимов, П. В. Черкасова, Р. Р. Айсин, Б. Чоудхури, Изв. АН. Сер. хим., 2022, 2, с. 408-411;
3. С. Е. Любимов, П. В. Черкасова, Р. Р. Айсин, Изв. АН. Сер. хим., 2022, 3; с. 577-579;
4. B. Chowdhury, A. A. Zvinchuk, R. R. Aysin, E. A. Khakina, P. V. Cherkasova, S. E. Lyubimov, Catal. Surv. from Asia, 2021, 25, 419–423;
5. S. E. Lyubimov, V. A. Olshevskaya, A. V. Zaitsev, A. A. Korlyukov, A. A. Zvinchuk, P. V. Cherkasova, B. Chowdhury, Polyhedron, 2021, 208, 115418.

Автор
Руководитель

П.В. Черкасова
г.н.с., д.х.н. С.Е. Любимов
02.03.2022

ОБОХ

ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ: ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич

Аспирант 3-го года

1.4.3 «Органическая химия»

Содоклад к работе Черкасовой Полины Владимировны

Использование CO₂ в качестве строительного C1 блока имеет значительные перспективы^[1]. В частности, в последнее время большое внимание уделяется синтезу циклических карбонатов из эпоксидов и CO₂. Эти продукты являются ценными соединениями для различных химических областей. Например, пропиленкарбонат (ПК) — полярное апротонное вещество, физико-химические характеристики которого очень схожи с органическими растворителями, традиционно используемыми в органическом синтезе, такими как ацетонитрил и ацетон, является перспективным «зеленым» растворителем для химических превращений. ПК представляет собой малотоксичную бесцветную жидкость с высокой температурой кипения и низким давлением паров. Он биоразлагаем и дешев, что позволяет использовать его в больших масштабах^[2].

ПК можно получить реакцией между пропиленоксидом и диоксидом углерода со 100% экономией атомов. Простота получения пропиленоксида и использование доступного, экономичного и возобновляемого источника углерода, такого как CO₂, делают этот процесс одним из лучших способов синтеза ПК^[2].

Существует множество примеров реакций с использованием ПК, из которых можно выделить асимметричное гидрирование^[3], гидросилилирование^[4], хиральную альдольную конденсацию^[5], асимметрический синтез циангидринов^[6], синтез гетероциклических соединений, таких как бисиндол и тетрагидрохинолин, гидроацилирование алкинов^[7], реакции гидразинирования^[8], реакции Соногаширы^[9], аллилирования^[10], реакцию Хека^[11], ферментативного кинетического разделения^[12] и реакций изомеризации-гидроформилирования.

Возможности применения ПК в качестве растворителя в органических реакциях, постоянно расширяются. Это определяет использование ПК в синтезе как важную задачу на сегодняшний день.

Список литературы:

- [1] H. Büttner, L. Longwitz, J. Steinbauer, C. Wulf, T. Werner, *Top. Curr. Chem.* **2017**, 375, DOI 10.1007/s41061-017-0136-5.
- [2] J. S. Bello Forero, J. A. Hernández Muñoz, J. Jones Junior, F. M. da Silva, *Curr. Org. Synth.* **2016**, 13, 834–846.
- [3] J. M. DeSimone, *Science* **2002**, 297, 799–803.
- [4] A. Behr, F. Naendrup, D. Obst, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2002**, 104, 161–166.
- [5] M. North, F. Pizzato, P. Villuendas, *ChemSusChem* **2009**, 2, 862–865.
- [6] M. North, M. Omedes-Pujol, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4452–4454.
- [7] P. Lenden, P. M. Ylioja, C. González-Rodríguez, D. A. Entwistle, M. C. Willis, *Green Chem.* **2011**, 13, 1980–1982.
- [8] C. Beattie, M. North, P. Villuendas, *Molecules* **2011**, 16, 3420–3432.
- [9] C. Torborg, A. Zapf, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, 1, 91–96.
- [10] B. Schäffner, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *ChemSusChem* **2008**, 1, 249–253.
- [11] M. T. Reetz, G. Lohmer, *Chem. Commun.* **1996**, 1921–1922.
- [12] H. Cumming, S. N. Marshall, *J. Biotechnol.* **2021**, 325, 217–225.

Автор:
Основной докладчик:

В.С. Островский
П.В. Черкасова
21.03.2022

РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА КАК ИНСТРУМЕНТ УПРАВЛЕНИЯ ГИДРОФОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРОВ

ЕСЬКОВА Марина Александровна
аспирант 2-го года
лаборатория Гетероцепных полимеров

Введение динамических связей в структуру полимеров, например, на основе реакции Дильса-Альдера (ДА), открывает новые способы контроля их функциональности, что позволяет использовать их для создания самовосстанавливающихся, стимул-чувствительных и переключаемых систем. Однако к настоящему моменту в литературе примеры таких соединений немногочисленны и синтез их коммерчески затратен. Покрытия, состоящие из полимеров, привитых к подложке, называются полимерными щетками. Благодаря возможности контроля характеристик, а также простоте получения, эти соединения широко применяются в модификации поверхностей и тканевой инженерии. В связи с этим, целью настоящего исследования является разработка методов синтеза полимерных щеток на основе динамических ковалентных взаимодействий. В качестве основной полимерной цепи были выбраны ионные полиуретаны (ПУ), т. к. варьирование природы их широкодоступных мономеров позволяет предсказуемым образом контролировать свойства получаемых материалов. Введение посредством реакции ДА в полимерную цепь N-алкил малеимидов (в т. ч. фторированных) обеспечивает обратимость протекающих процессов и контроль частоты прививки боковых цепей.

В данном исследовании используется две концепции: 1) перевода полимера в ионную форму после полимеризации и 2) полимеризации ионного мономера. В соответствии с первой из них, был получен ПУ, содержащий третичный амин и проведена его кватернизация фурановым фрагментом (рис. 1а). Температура стеклования полученного полимера до модификации составляет 46 °С. Также был предложен метод синтеза ионного мономера для дальнейшей полимеризации (рис. 1б). Кроме того, были разработаны схемы синтеза производных малеимида, содержащих гидрофобные (фтор)алкильные фрагменты (рис. 1в). Строение полученных соединений было проанализировано и подтверждено методами ^1H , ^{13}C и ^{19}F ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии (EI) и элементного анализа.

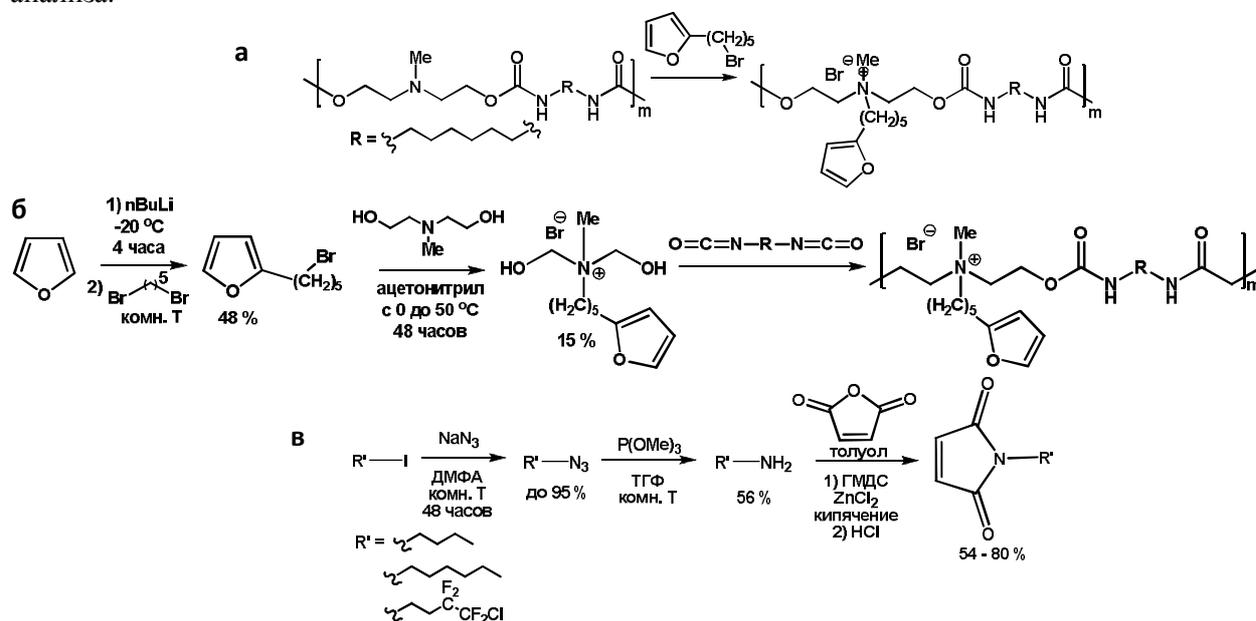


Рисунок 1. (а) введение фуранового фрагмента после полимеризации; (б) схема получения ионной формы ПУ до полимеризации; (в) общая схема получения малеимидов.

Дальнейший контроль степени модификации будет реализован путем проведения прямой и обратной реакции ДА. Процесс протекает обратимо, что позволит изменять смачиваемость получаемых покрытий с гидрофильной до гидрофобной.

Автор:

Руководитель:

Еськова М. А.

Полежаев А. В.

2.03.2022

ОБОХ

РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

ХАРИТОНОВ Владимир Борисович
студент 4-ого курса РХТУ им. Менделеева
Содоклад к работе Еськовой Марины Александровны

Реакция Дильса-Альдера – процесс [4+2] циклоприсоединения известный на протяжении 94 лет. Реакция зарекомендовала себя как надежный метод создания шестичленного цикла и широко применяется в органической и супрамолекулярной химии. Различают 4 основных вариаций реакции Дильса-Альдера (Д-А): классическую, с обращенным электронными требованиями, гексадегидро модификацию и гетеро модификацию (Рисунок 1).

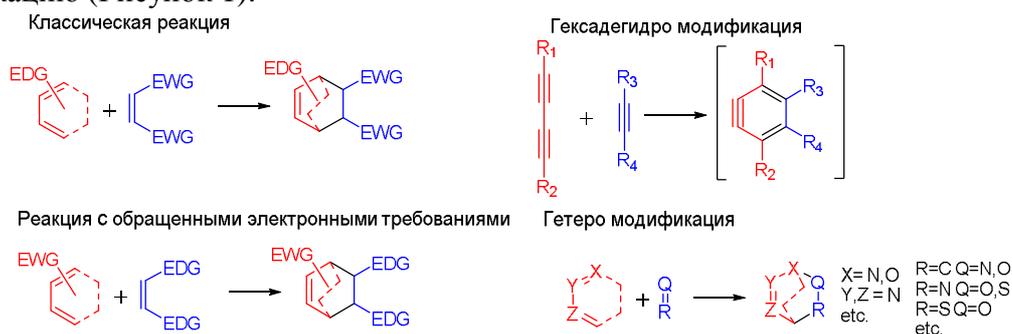


Рисунок 1. Реакция Дильса-Альдера и ее основные модификации

Некоторые из подобных типов шестичленных фрагментов обладают структурной лабильностью, которые при внешнем воздействии могут расщепляться на исходные составляющие по ретро-реакции Д-А. Подобное равновесие в данной реакции открывает путь к созданию умных материалов с широким спектром свойств [1], к примеру, введение в состав полимера компонентов для протекания [4+2] и ретро-[4+2] циклообразования открывает путь к созданию самозалечивающихся материалов [1,3].

Одной из таких наиболее изученных пар диен/диенофил для данного превращения является сочетание фуран/малеимид. Интерес к данной паре соединений обусловлен их широкой доступностью и легкостью протекания прямой и обратной реакции: прямая реакция может протекать при комнатной температуре, а обратная в интервале от 80 до 150 градусов в зависимости от заместителей в структурных фрагментах (Рисунок 2) [2].

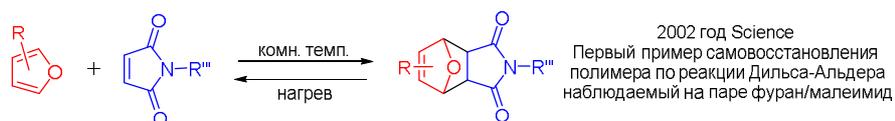


Рисунок 2. Прямая и обратная реакция [4+2] циклоприсоединения для пары фуран/малеимид.

Используя данную особенность в полимерных материалах удастся восстанавливать повреждения в конструкционных материалах за счёт цикла нагревания-охлаждения или сшивать цепи полимера внутри образца материала обратимым образом [3]. При этом, получаемые гексагидроизо-индольные фрагменты можно ароматизировать, придавая структуре дополнительную жесткость.

Список используемой литературы:

- [1] B. Briou, B. Ameduri, B. Boutevin Chem. Soc. Rev., 2021, 50, 11055-11097
- [2] A. Gandini Prog. Polym. Sci., 2013, 38, 1–29
- [3] Chen X., Dam M.A., Ono K., Mal A., Shen H., Nutt S. R., Sheran K., Wudl F.A., Science 2002, 295, 1698–1702

Автор:
Основной докладчик

20.03.2022

ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ МУЛЬТИХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛУОРОФОРОВ С МОНОМЕР-ЭКСИМЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН

БЕЛОВА Анастасия Станиславовна
аспирантка 4-го года
лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Эксимеры и эксиплексы представляют собой комплексы в возбужденном состоянии. Эксимеры - это димеры, которые образуются в результате взаимодействия одной молекулы в возбужденном состоянии с другой такой же молекулой в основном состоянии. Если взаимодействие происходит между возбужденной молекулой одного типа и молекулой в основном состоянии другого типа, полученный комплекс называется эксиплексом.

Соединения, обладающие эксимерной флуоресценцией, являются перспективными объектами для создания различных материалов на их основе. Флуоресцентные зонды на основе эксимеров могут найти широкое применение в различных областях науки и техники. В частности, они могут использоваться в качестве селективных флуоресцентных сенсоров для обнаружения ионов металлов, в процессах биосенсинга, в качестве флуоресцентных зондов для обнаружения ДНК, аминокислот, ферментов и биоимиджинга живых клеток и бактерий. Другой областью применения эксимерообразующих соединений является органическая электроника, где такие соединения используются для разработки новых материалов для OLED-приложений.

Функциональные силоксаны различной архитектуры (линейные, циклические, полиэдрические и полимерные) являются универсальными матрицами, позволяющими расположить несколько флуорофоров в одной молекуле на близком расстоянии, способствуя межфлуорофорному π - π взаимодействию (рис.1). В таких системах с высокой эффективностью могут быть получены флуоресцентные комплексы в возбужденном состоянии, такие как эксимеры и эксиплексы.

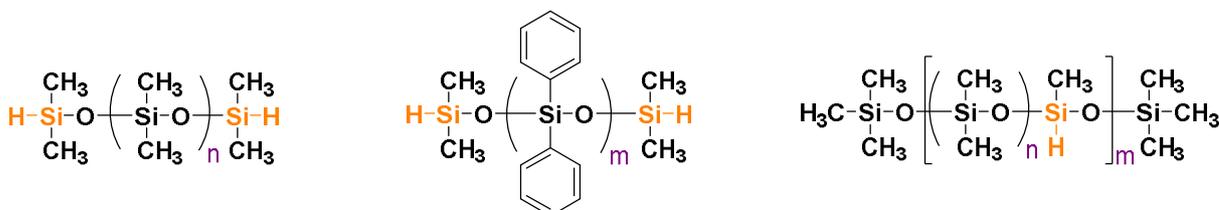


Рисунок 1. Функциональные линейные силоксановые матрицы.

Среди соединений, образующих эксимеры в возбужденном состоянии, наиболее изученным является нафталин и его производные. Они являются особенно привлекательными соединениями, поскольку их эксимеры чувствительны к локальным свойствам окружающей среды, что приводит к перераспределению интенсивности испускания мономер/эксимер. Как следствие, эти явления могут найти множество применений, например, при разработке флуоресцентных молекулярных термометров или сенсоров для обнаружения ионов металлов. Также, интерес представляют флуоресцентные красители на основе комплексов дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF₂). Благодаря различным спектральным свойствам комплексов в растворе и в твердом состоянии, а также их способности к самоорганизации, они находят применение в качестве механохромных и фотохромных материалов, солнечных элементов, люминесцентных зондов, органических термометров.

В данной работе в качестве силоксановых матриц нами были выбраны линейные (с метильными и фенильными заместителями в боковой цепи), стереорегулярные циклические и полимерные силоксаны с терминальными и распределенными по цепи функциональными группами. В качестве органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией были получены функциональные производные нафталина (*Allyl-Naph*) и

ОБОХ

дибензоилметаната дифторида бора (*Allyl-DBMBF₂* и *Allyl-DBMBF₂-OMe*), представленные на рис.2.

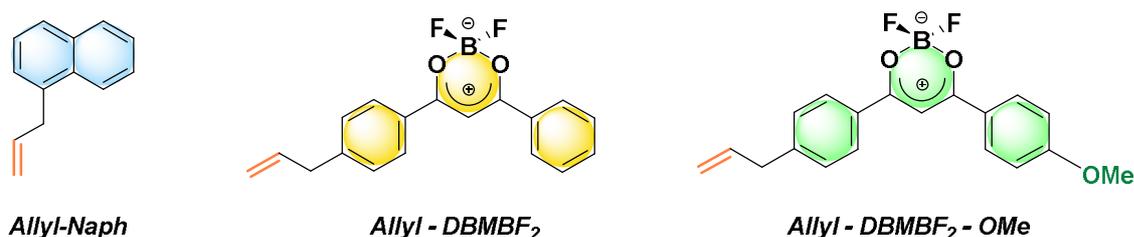


Рисунок 2. Функциональные производные нафталина и дибензоилметаната дифторида бора, проявляющие мономер-эксимерную флуоресценцию.

В дальнейшем с помощью реакции гидросилилирования с использованием катализатора Карстеда были получены мультихромовые системы с мономер-эксимерной флуоресценцией на основе силоксановых матриц (линейного, циклического и полимерного строения) и органических флуорофоров (*Allyl-Naph*, *Allyl-DBMBF₂* и *Allyl-DBMBF₂-OMe*) (Схема 1).

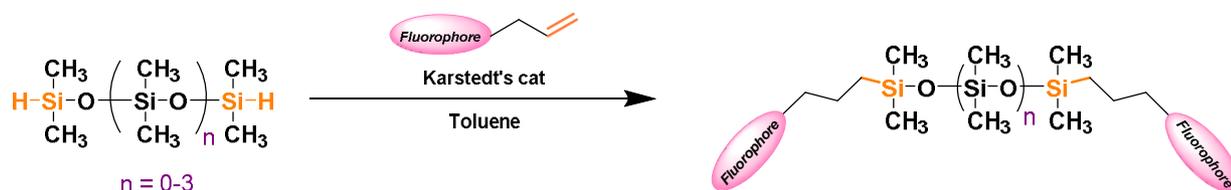


Схема 1. Синтез бисхромовых систем на основе линейных силоксанов с метильными заместителями в боковой цепи и функциональных органических флуорофоров.

Строение полученных соединений подтверждено данными ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Фотофизические свойства мультихромовых систем с производными нафталина были изучены в растворах циклогексана, дихлорметана, этанола, ДМСО и в смеси ДМСО:вода, а с производными DBMBF₂ – в растворах гексана, циклогексана, толуола, дихлорметана, ацетонитрила и этанола. Для всех соединений были рассчитаны коэффициенты молярной экстинкции и квантовые выходы флуоресценции. Было установлено влияние полярности растворителя и температуры на процесс внутримолекулярной эксимеризации в изучаемых системах. Для систем с нафталином было показано, что в моно-растворителе доля эксимера близка к нулю и значительное количество эксимера образуется только в смеси ДМСО:вода, а для систем с DBMBF₂ характерным является высокая доля эксимера в растворах гексана и циклогексана, а наиболее низкая - в дихлорметане. Было показано, что доля эксимера падает при увеличении длины силоксанового спейсера.

Список публикаций:

[1] Synthesis and properties of new dibenzoylmethanato-boron difluoride dyads connected by flexible siloxane linkers / Y. N. Kononevich, A. S. Belova, V. A. Sazhnikov et al. // Tetrahedron Letters. — 2020. — P. 152176.

[2] Solvent-controlled intramolecular excimer emission from organosilicon derivatives of naphthalene / A. S. Belova, Y. N. Kononevich, V. A. Sazhnikov et al. // Tetrahedron. — 2021. — P. 132287.

Автор:

Руководители:

Белова А.С.

к.фарм.н. Кононевич Ю.Н.
акад., д.х.н. Музафаров А.М.

01.03.2022

СИНТЕЗ И СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНОВ

ЩУКИНА Анна Алексеевна

аспирант 2-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Макроциклические и ациклические комплексоны находят широкое применение в качестве компонентов радиофармпрепаратов, сенсоров, катализаторов благодаря возможности связывать металл в устойчивый координационный комплекс. Целью данной работы являлся синтез и изучение комплексообразующих характеристик макроциклических и ациклических пиридинсодержащих комплексонов с различными хелатирующими группами.

В данной работе была синтезировано три типа лигандов, содержащих пиридиновый фрагмент (Рис.1). Комплексоны **1-17** получали из 15-членного амидного азакраун-соединения, в структуру которого по реакции N-алкилирования вводили карбоксильные, амидные, пиридинные и пиколиновые группы [1]. Для получения лигандов **2-5** предварительно проводили восстановление исходного макроцикла с помощью комплекса $\text{VH}_3 \cdot \text{TGF}$. Ациклические лиганды получали гидролизом N-замещенных амидных пиридинсодержащих азакраун-соединений, которые модифицировали другим типом хелатирующих групп.

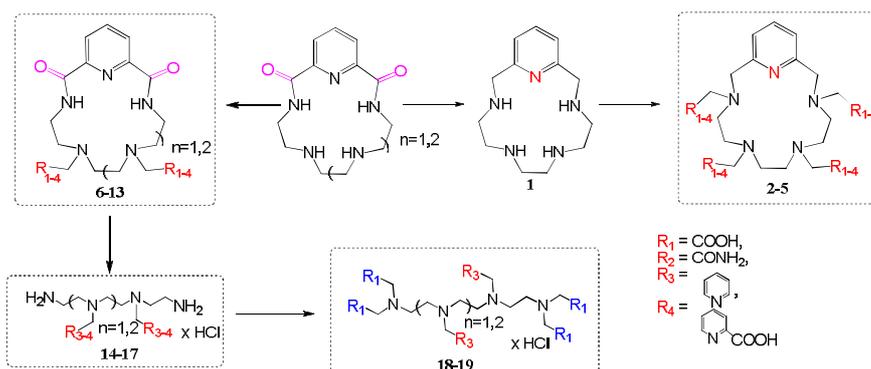


Рис. 1. Синтезированные лиганды

Было показано, что полученные соединения образуют устойчивые комплексы с катионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} при комнатной температуре. С помощью рентгено-структурного анализа выявлено, что лиганды, содержащие амидный фрагмент, образуют комплексы вне полости макроцикла. Были измерены константы устойчивости пиколиновых лигандов с катионами V^{3+} , Cu^{2+} , Zr^{4+} , Ga^{3+} . Показано, что ациклические комплексоны образуют более прочные комплексы, чем макроциклические, содержащие амидный фрагмент. Однако при исследовании комплексов пиколиновых лигандов с V^{3+} в присутствии сывороточных белков обнаружено, что для всех комплексов имеет место быстрое перехелатирование катиона V^{3+} . Для макроциклического комплексона с тремя пиколиновыми группами показана устойчивость комплексов с Cu^{2+} в избытке сывороточных белков.

Список литературы:

1. Egorova, B. V., Kalmykova, T. P., Zubenko, A. D., Shchukina, A. A., Karnoukhova, V. A., Likhosherstova, D. V., Priselkova, A. B., Fedorov, Y. V., Fedorova, O. A., and Kalmykov, S. N. Comparative study of macrocyclic and acyclic picolinate derivatives for chelation of copper cations// European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. - №45. – P. 4700-4709.

Автор:

Руководители:

Щукина А.А.
д.х.н., проф. Федорова О.А.
к.х.н. Зубенко А.Д.
2.03.2022.

ОБОХ

КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич

аспирант 2-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Щукиной Анны Алексеевны

Хелатные соединения – это вещества, в которых координационный центр связан с полидентатными лигандами [1]. Краун-эфиры являются чрезвычайно распространённым типом хелатных лигандов. Уникальные свойства краун-эфиров, такие как селективный захват ионов, высокая растворяющая способность, способность различать оптические изомеры и лёгкость проникновения через биологические мембраны – обуславливают широкое их применение в промышленности и медицине [2]. Такие соединения способны обеспечить прочное связывание с катионами металлов, которые являются компонентами радиофармпрепаратов для лечения и диагностики заболеваний [3].

Особенно интересны азакраун-эфиры и ациклические полиаминные соединения. Они водорастворимые, что позволяет их использовать в биологических и медицинских целях. Их удобно модифицировать, переводя вторичные амины в третичные. Ну и самое важное, они имеют высокое сродство к катионам тяжёлых металлов и лантаноидов, которые особенно интересны в медицине [4, 5]. На схеме представлены основные области применения таких комплексонов:



В данной работе мы кратко напомним основные способы получения и свойства краун-эфиров. Основной упор будет сделан на азакраун-эфиры, так как именно они являются наиболее интересными для применения в качестве комплексонов для радиофармпрепаратов, которым будет посвящён основной доклад.

Список литературы

- [1] Kapustyayn A., Chernov N. Chelate forms of biometals. Theoretical aspects of obtaining and characteristics// Food Science and Technology. – 2017. – Vol.11. №1. – P. 37-49.
- [2] Хираока М. Краун-соединения свойства и применения. Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 363 с.
- [3] Egorova B.V., Fedorova O.A., Kalmykov S.N. Cationic radionuclides and ligands for targeted therapeutic radiopharmaceuticals// Russ. Chem. Rev. – 2019. – Vol. 88. – P. 901-924.
- [4] Sinenko I.L., Kalmykova T.P., Likhosherstova D.V., Egorova B.V., Zubenko A.D., Vasiliev A.N., Ermolaev S.V., Lapshina E.V., Ostapenko V.S., Fedorova O.A., Kalmykov S.N. ^{213}Bi production and complexation with new picolinate containing ligands// J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2019. – Vol. 321 – P. 531-540.
- [5] Mishiro K., Hanaoka H., Yamaguchi A., Ogawa K. Radiotheranostics with radiolanthanides: Design, development strategies, and medical applications// Coord. Chem. Rev. – 2019. – Vol. 383. – P. 104-131.

Автор: _____

Крижановский И. Н.

21.03.2022

Основной докладчик: _____

Щукина А. А.

21.03.2022

КОМПЛЕКСЫ РАДИОНУКЛИДА ВИСМУТА В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ И ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

ТИЩЕНКО Никита Андреевич

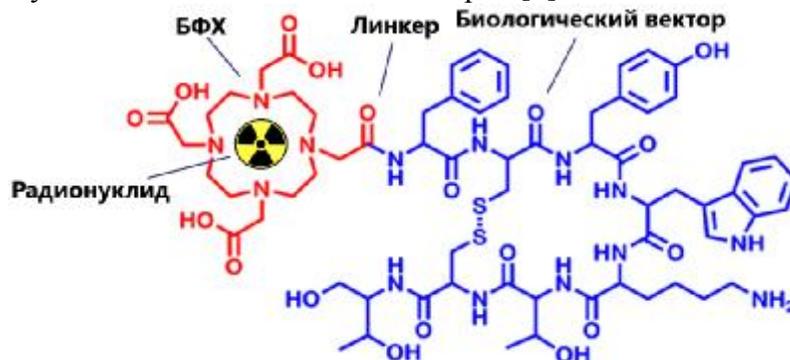
аспирант 2-го года

1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Пашановой Анны Вячеславовны

Таргетная терапия с использованием ионизирующего излучения является современным методом лечения и диагностики онкологических заболеваний. В отличие от лучевой терапии, в которой применяют эффект γ -излучения, направленная таргетная терапия основана на использовании адресной доставки α - и β -излучающего радионуклида на клеточном уровне, что обеспечивает большую эффективность при меньшем поражении здоровых тканей [1].

На данный момент наиболее исследуемым альфа-излучателем является ^{213}Bi . В клинических испытаниях показана эффективность лечения ^{213}Bi глиомы, глиобластомы, а также нейроэндокринных опухолей, которые оказались резистентными к терапии бета-эмиттерами. Для направленной доставки радионуклида к пораженной области необходимо наличие транспортной биомолекулы. Включение катионов радионуклидов в состав биологических векторов осуществляется путем введения в молекулу-вектор ковалентно связанного бифункционального хелатора (БФХ), который образует устойчивый комплекс с радионуклидом. Основными клинически используемыми БФХ являются лиганды 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота (DOTA) и диэтилентриаминпентауксусная кислота (DTPA), недостатки которых ограничивают применение радионуклидов и биологических векторов [2].



Таким образом, в настоящее время актуальной проблемой остается разработка новых хелаторов с оптимальными характеристиками для создания на их основе РФЛП, содержащих радионуклид ^{213}Bi .

Список литературы

1. Fiszbein D. J. et al. Tuning the Kinetic Inertness of Bi^{3+} Complexes: The Impact of Donor Atoms on Diaza-18-Crown-6 Ligands as Chelators for ^{213}Bi Targeted Alpha Therapy // *Inorg. Chem. J.* – 2021. – Vol. 60. – P. 9199-9211.
2. Egorova B.V. et al. Cationic radionuclides and ligands for targeted therapeutic radiopharmaceuticals // *Russ. Chem. Rev.* – 2019. – Vol. 88. – P. 901-924.

Автор:

Тищенко Н.А.

Основной докладчик:

Пашанова А.В.

21.03.22

ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИЕ МОНОСТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КОМПЛЕКСОВ С БИОМОЛЕКУЛАМИ

ЕФИМОВА Анна Сергеевна

Студентка 2-ого курса магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева, Факультет
Нефтегазохимии и полимерных материалов
лаборатория **Фотоактивных супрамолекулярных систем**

Методы флуоресцентной визуализации набирают популярность при исследованиях динамики и функций белков или клеточных органелл, визуализации клеток и тканей методом *in vivo* и *in vitro*. Красители, применяемые для визуализации должны обладать максимальной специфичностью, низкой цитотоксичностью, флуоресцировать в красной области спектра. Целью нашего исследования была разработка ряда моностириловых красителей, пригодных в качестве флуоресцентных зондов для биомолекул.

В данной работе была синтезирована серия моностириловых красителей, где в качестве акцепторного фрагмента были выбран пиридин, а в качестве донорного фрагмента – различные аминопроизводные, в которых вращение амино-группы затруднено за счет объёмных заместителей (структура **1**), или где она жестко закреплена с фенильным фрагментом (структуры **2-6**) (Схема 1).

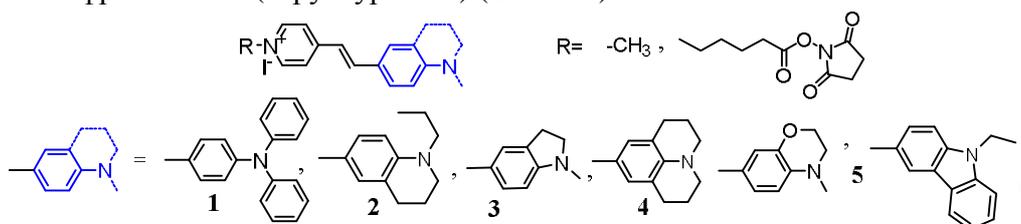


Схема 1

Оптические свойства для серии красителей были изучены в разных растворителях, среде 10%-ного раствора альбумина, в буферном растворе дц-ДНК. Все полученные стириловые производные обладают относительно большим Стоксовым сдвигом и слабой флуоресценцией в вязких средах.

Результаты спектрофотометрического титрования с дц-ДНК показали возможность использования моностириловых красителей при нековалентном мечении ДНК: сигнал флуоресценции красителя при добавлении биомолекулы показывал многократное разгорание.

Производное **6** обладает наиболее подходящими оптическими свойствами для ковалентного мечения. В качестве активной группы, мы предложили сукцинимидный эфир, пришитый к моностирилу через алифатический линкер. Кроме того, нами синтезирован конъюгат производного **6** с бензилгуанином для SNAP-маркировки (Схема 2).

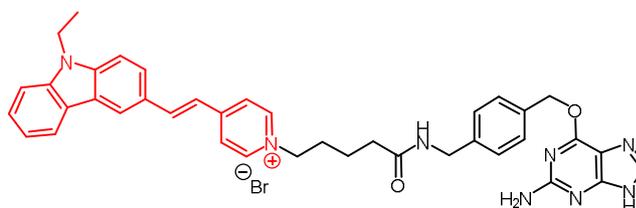


Схема 2

Автор:

Руководитель:

Ефимова А.С.
проф., д.х.н. Федорова О.А.
м.н.с. Устимова М.А.
02.03.2022

КОВАЛЕНТНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ ФЛУОРОФОРОВ С БИМОЛЕКУЛАМИ

ВТЮРИНА *Елизавета Сергеевна,*
выпускница МГУ, инженер-исследователь
Содоклад к работе Ефимовой Анны Сергеевны

Флуорофорами, применяемыми в визуализации биологических молекул, являются химические соединения, которые могут излучать поглощенный свет (флуоресцировать) в более длинноволновой области спектра при возбуждении [1]. В настоящее время к наиболее востребованным органическим красителям (рис.1) относят: 1) флуорофоры с эмиссией в зелено-желтой области спектра: ксантеновые красители (производные родамина и флуоресцеина); 2) флуорофоры с эмиссией в дальне-красной и ближней инфракрасной области спектра: цианиновые красители и производные бордифтордипиррометена (BODIPY) [2].

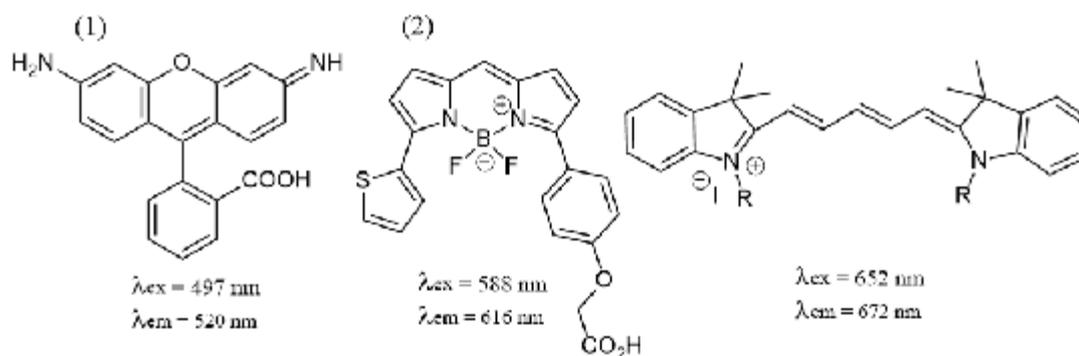


Рис.1 Структуры (1) родамин 110; (2) BODIPY TR; Cy5

Мечение биомолекулы осуществляется за счет ковалентной и нековалентной связи. Прочная и селективная ковалентная связь образуется за счет взаимодействия функциональной группы биомолекулы и активного фрагмента флуоресцентного зонда. Для ковалентного мечения используются реакции по амино-, оксо-, сульфогидрильной и азидной группам. Среди них лигирование Штаундингера, реакции циклоприсоединения (азид-алкиновое, [4+1] клик-реакция изонитрилов и др) [3].

Учитывая спектр задач, решающих визуализацию различных биомолекул, создание новых синтетических флуорофоров является актуальной задачей, а ковалентное мечение способствует избирательному введению флуорофора в живую систему.

Список литературы:

- [1] Chen Y. Circularly polarized luminescence based on small organic fluorophores // *Materials Today Chemistry* – 2022. – V. 23. – P. 100651
- [2] Martynov V.I, Pakhomov A.A., Popova N.V., Deyev I.E., Petrenko A.G. Synthetic fluorophores for visualizing biomolecules in living systems // *Acta naturae*. – 2016. – V. 8. – P. 33-46.
- [3] Bird R. E., Steven A. L., Xiang Yu, Qiongqiong A. Z. Bioorthogonal Chemistry and Its Applications // *Bioconjugate Chemistry*. – 2021. – V. 32. – P. 2457–2479.

Автор: (Втюрина Е.С.), 17.03.22

Основной докладчик: (Ефимова А.С.), 17.03.22

ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИОФЕНА АННЕЛИРОВАННЫЕ КРАУН ЭФИРОМ: СИНТЕЗ, СЕНСОРНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

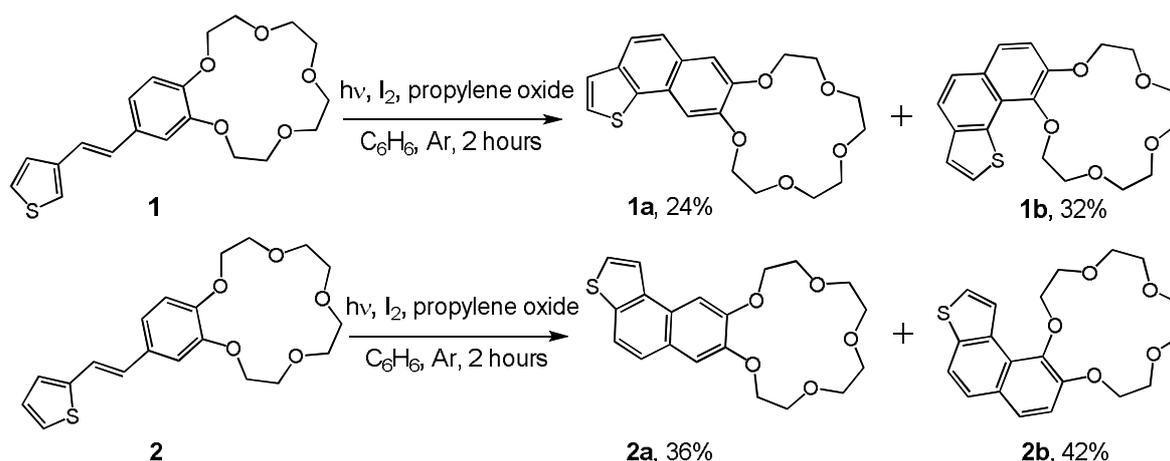
БОТЕЗАТУ Анатолий

Студент 6 курса химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова
лаборатория **Фотоактивных супрамолекулярных систем**

Одним из направлений развития хемометрики является разработка мультипараметрических сенсорных систем. Это соединения, демонстрирующие отклик по нескольким каналам детекции при взаимодействии с аналитом [1,2].

В данной работе посредством фотоиндуцированной электроциклизации по Меллори получен ряд новых поликонденсированных производных тиофена, содержащих фрагмент 15-краун-5 эфира (Схема 1). Макроциклический фрагмент является ионофорным, а трициклический тиофенсодержащий остаток отвечает за оптический и электрохимический отклик при комплексообразовании с катионами металлов. Синтезированные соединения демонстрируют оптический, флуоресцентный, ЯМР и электрохимический отклик при комплексообразовании с катионами Mg^{2+} и Ba^{2+} в растворе. Дополнительно методом спектроскопии электрохимии показано, что стерически затруднённые краун-содержащие продукты фотоциклизации (**1b** и **2b**) демонстрируют образование стабильного катион-радикала при окислении. Подобные свойства указывают на перспективность их использования в качестве сенсорного компонента в составе многослойных электрохимических детекторных устройств на катионы металлов.

Схема 1



Список публикаций:

1. Botezatu A., Tokarev S.D., Dyachenko N.V., Fedorov Y.V., Khoroshutin A.V., Fedorov O.A., *Macrocyclics*, **2020**, 13(2), 163-171.
2. Tokarev S.D., Botezatu A., Fedorov Y.V., Fedorov O.A., *Chem Heterocycl Comp*, **2021**, 57, 799-805.

Автор:

Руководитель:

**Ботезату А.
к.х.н. Токарев С.Д.
02.03.2022**

ОБОХ

ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ МЭЛЛОРИ КАК ПУТЬ К ПОЛУЧЕНИЮ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна

студент 5 курса ВХК РАН

Содоклад к работе Ботезату Анатолия

Как правило, существующие методы синтеза полициклических гетероатомных соединений являются многостадийными и трудоемкими [1]. Фотоиндуцированная электроциклизация соответствующих диарилэтиленов позволяет существенно облегчить эту задачу. В своём классическом варианте реакция Мэллори, открытая в 1964 году, представляет собой тандемную реакцию фотохимической $\beta\lambda$ -электроциклизации и последующего окисления 1,2-диарилэтиленов (схема 1) кислородом воздуха, катализируемого йодом [2].

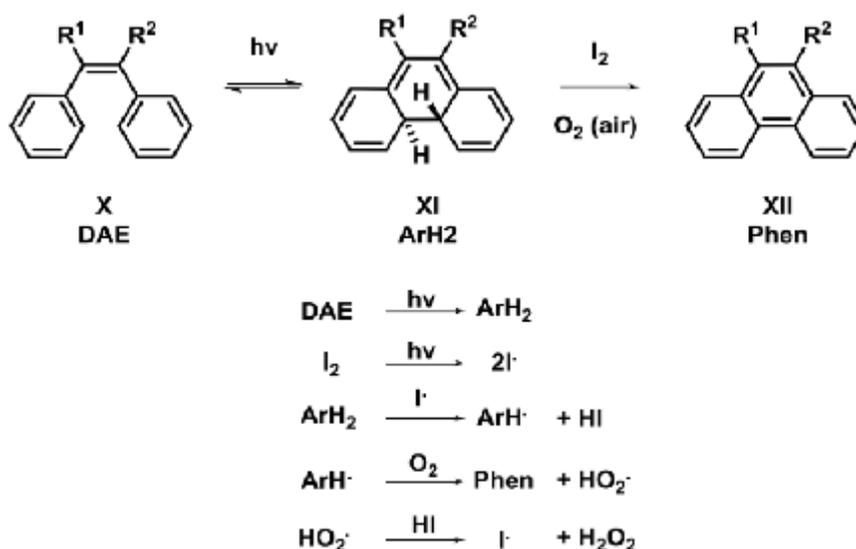


Схема 1. Механизм реакции Мэллори [1]

Окислительная система I_2/O_2 приводит к образованию йодистоводородной кислоты, которая может вызывать ряд нежелательных побочных реакций. Для решения этой проблемы группа Каца использовала пропиленоксид, действующий как поглотитель HI [3]. Как следствие, йодид не мог быть повторно окислен кислородом, поэтому требовался один эквивалент йода. Также реакцию необходимо было проводить в инертной атмосфере для предотвращения побочных реакции с кислородом воздуха. Такое изменение условий позволило повысить выходы реакции за счёт снижения вероятности протекания побочных процессов, а также позволило использовать реакцию для более широкого набора субстратов.

Фотоциклизация Мэллори открывает широкие возможности для получения разнообразных полиароматических и, в частности, полигетероциклических соединений с потенциально интересными фотофизическими свойствами.

1. Baudoin O. Ring Construction by Palladium (0)-Catalyzed C(sp³)-H Activation //Accounts of Chemical Research.2017. P. 50. №.4. P. 1114-1123.
2. Liu, L. et al. Improved methodology for photocyclization reactions //The Journal of Organic Chemistry.1991. P. 56. №.12. P. 3769–3775.
3. Захаров А.В. Фотоиндуцированная перегруппировка 1,2-гетарилфенилэтиленов: специальность 02.00.03 «Органическая химия»: дис. ... канд. хим. наук

Автор:

Основной докладчик:

Сафиуллина Э.С.

Ботезату А.

21.03.2022

МЕТАЛЛОКАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ АЛЛЕНОВ В СИНТЕЗЕ ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИХ α -АМИНОКИСЛОТ И ИХ ФОСФОРНЫХ АНАЛОГОВ

ФИЛИПОВА Анна Николаевна
аспирантка 4-го года
лаборатория **Экологической химии**

Последние 20 лет производные алленов широко применяются в качестве универсальных строительных блоков в органической и металлоорганической химии для синтеза сложных молекул. В свою очередь β -фторсодержащие α -аминокислоты и их фосфорные аналоги способны функционировать как высокоселективные ингибиторы пиридоксальфосфатзависимых ферментов, проявляя при этом широкий спектр биологических свойств. Среди них особое внимание привлекают α -трифторметилпроизводные аминокислоты из-за уникальных свойств трифторметильной группы, таких как высокая электроотрицательность, липофильность, а также способность к образованию водородных связей.

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 для 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 нашей лаборатории был разработан эффективный метод синтеза насыщенных и ненасыщенных аллен- и енинсодержащих α -CF₃- α -аминокислот и их фосфорных аналогов, основанный на [2,3]-сигматропной перегруппировке илидов азота, образующихся *in situ* из доступных CF₃-диазкарбоксилатов и фосфонатов (схема 1).

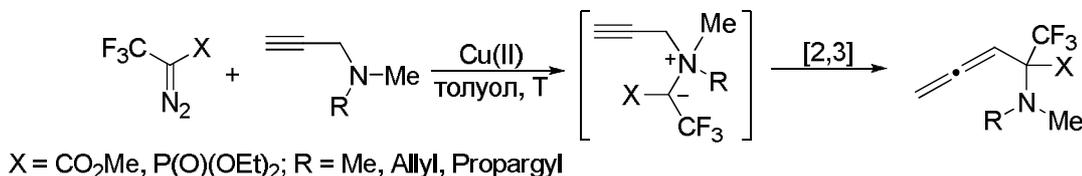


Схема 1

Для получения ряда ненасыщенных CF₃-производных орнитина и его фосфорного аналога нами исследованы реакции с участием алленилсодержащих производных с различными первичными и вторичными аминами при катализе солями меди (схема 2).

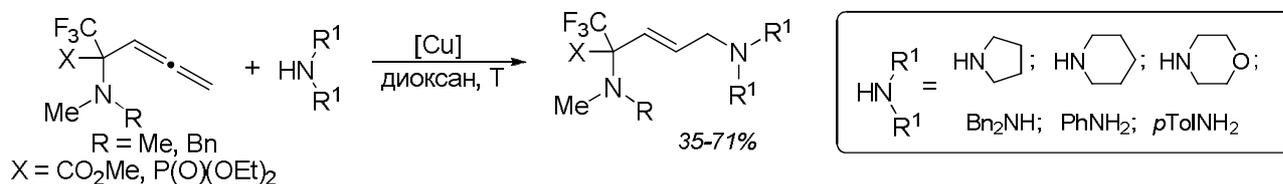
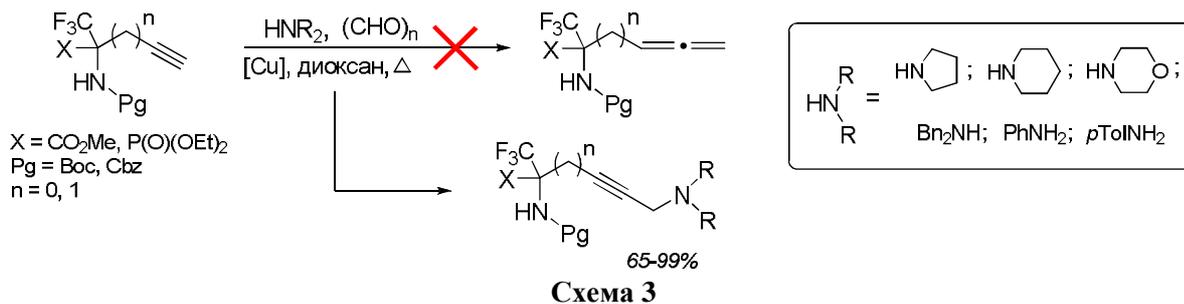


Схема 2

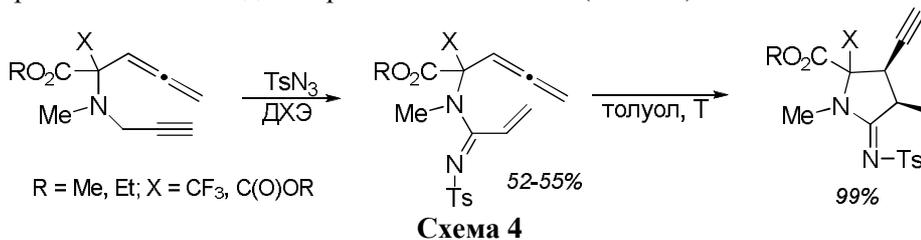
Продолжая исследования в данном направлении, была изучена возможность удлинения боковой цепи α -CF₃- α -аминокислот с помощью реакции α -алкинилпроизводных с параформальдегидом в присутствии аминов при катализе солями меди. Однако было установлено, что в данных условиях реализуется реакция Манниха, приводя к образованию соответствующих ненасыщенных CF₃-производных лизина (схема 3). Процесс также успешно осуществляется и в случае α -аминофосфонатов.

ОБОХ

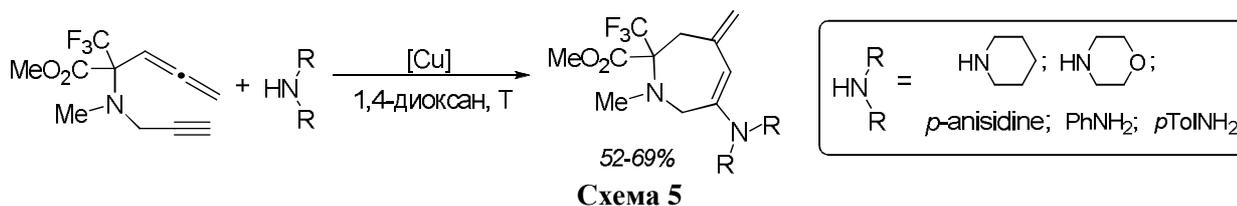


Нас интересовала возможность димеризации CF_3 -содержащих или малонатных производных алленинов с образованием 1,3-циклобутанов. Интерес к циклобутанам обусловлен тем, что они представляют собой важные структурные элементы многих биологически активных молекул, включая природные соединения. Типичное нагревание фторсодержащих алленинов в присутствии каталитического количества комплекса родия привело к смеси продуктов, неподдающихся идентификации. Однако алленотриазолы, полученные из соответствующих аленинов с помощью «клик» реакции, были активны в получении триазолоциклобутанов.

Известно, что введение циклических α -аминокислот в пептидные цепочки позволяет получить пептидомиметики с повышенной жесткостью и ограниченной конформацией, что приводит к их стабилизации и повышению устойчивости к протеолитическим ферментам. На данный момент нами исследовано присоединение тозилзида к аллениновым производным карбоксилата и малоната и последующая циклизация полученных соединений с образованием пятичленных циклов – производных пролина с высокой диастереоселективностью (схема 4).



Не менее интересным было исследовать взаимодействие алифатических циклических и ароматических аминов в присутствии солей меди с 1,6-алленинами, содержащими в своей структуре фрагмент α - CF_3 - α -аминокислоты (схема 5). Так, нами обнаружено, что реакция приводит к селективному образованию новых циклических производных с тетрагидроазепиновым каркасом.



Список публикаций

1. **Philippova A.**, Vorobyeva D., Monnier F., Osipov S. Synthesis of α - CF_3 -substituted E-dehydroornithine derivatives via copper(I)-catalyzed hydroamination of allenes // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – V. 18. – №. 17. – P. 3274-3280.
2. Vorobyeva D.V., **Philippova A.N.**, Griбанov P.S., Nefedov S., Novikov V.V., Osipov S.N. Ruthenium-catalyzed dimerization of CF_3 -containing functional allenes // *J. Organomet. Chem.* – 2021. – V. 951 – P. 121998.
3. **Philippova A.N.**, Vorobyeva D.V., Vasilyeva T.P., Mailyan A.K., Griбанov P.S., Osipov S.N. Synthesis of α - CF_3 -substituted γ,δ -didehydro lysine derivatives // *Mend. Commun.* – 2022.

Автор:

Руководитель:

А.Н. Филиппова

зав. лаб., д.х.н. С.Н. Осипов

2 марта 2022г.

Rh(III)-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ C-H АКТИВАЦИЯ/АННЕЛИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ ИЗОХИНОЛОН- И ИЗОХИНОЛИНСОДЕРЖАЩИХ α -ТРИФТОРМЕТИЛ- α -АМИНОКИСЛОТ

ПЕТРОПАВЛОВСКИХ Дмитрий Александрович
аспирант 3-го года
лаборатория Экологической химии

В последние десятилетия метод активации обычно инертных связей C-H приобрёл широкую популярность в синтетической органической химии, продемонстрировав значительный потенциал в конструировании самых разнообразных структур. Ранее нами были показаны возможности использования этого подхода в синтезе α -аминокислот, содержащих фармакофорные CF_3 -группы, а также хинолон- и изохинолоновые фрагменты [1, 2]. Продолжая исследования в этой области, мы подобрали оптимальные условия и осуществили синтез ряда новых фторсодержащих аминокислот, вводя активированные комплексом родия(III) арилгидроксаматы в реакцию с интернальными пропаргильными ацетиленами (рис. 1). Найдено, что их конверсия и региоселективность внедрения зависят от природы заместителей как в самом алкине, так и в арилгидроксамате.

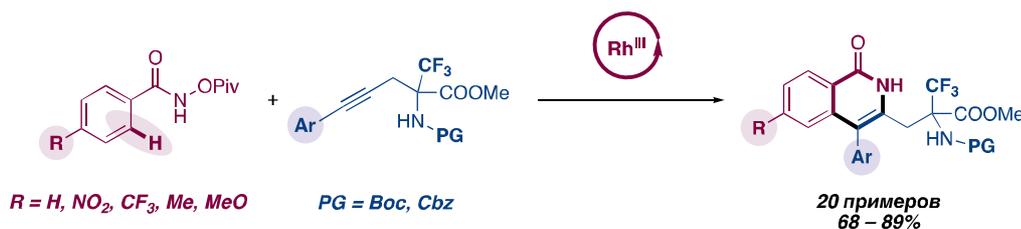


Рисунок 1. Реакция арилгидроксаматов с интернальными пропаргилсодержащими α -аминокислотами.

Кроме того, исследована дальнейшая трансформация полученных изохинолонов в трифлаты, которые оказались удобными предшественниками для палладий-катализируемых реакций: восстановление, кросс-сочетание по Сузуки и Соногашире (рис. 2).

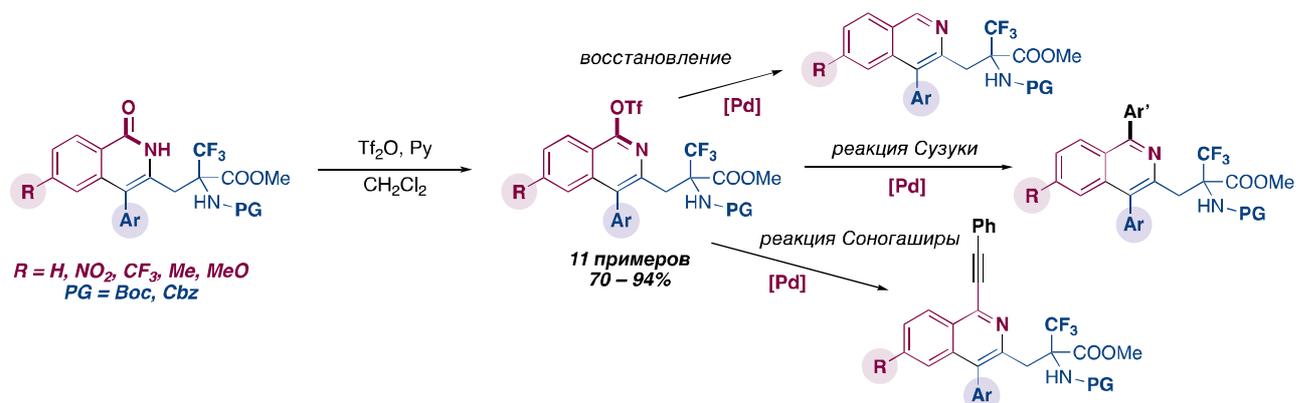


Рисунок 2. Модификация изохинолонового фрагмента α - CF_3 - α -аминокислот.

- Vorobyeva D.V., Petropavlovskikh D.A., Godovikov I.A., Nefedov S.E., Osipov S.N. *European Journal of Organic Chemistry*. **2021**, 1883
- Petropavlovskikh D. A., Vorobyeva D. V., Godovikov I. A., Nefedov S. E., Filippov O. A., Osipov S. N. *Organic and Biomolecular Chemistry*. **2021**, 19, 9421-9426

Автор:

Д. А. Петропавловских

Руководитель:

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

02 марта 2022 г.

ОБОХ

РЕАКЦИИ С-Н АКТИВАЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

ЕРШОВА Татьяна Олеговна

аспирант 3-го года

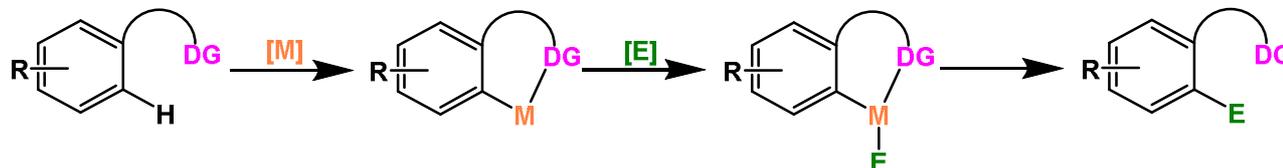
1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Петропавловских Дмитрия Александровича

В органическом синтезе большое внимание привлекает прямая функционализация С-Н связей, дающая возможность превратить их в связи С-Х, где Х – углерод или гетероатом. Однако из-за высокой энергии связи С-Н, процесс необходимо проводить в жёстких условиях, что, несомненно, подталкивает учёных к поиску альтернативных подходов к таким реакциям.

В настоящее время, в связи с развитием металлокомплексного катализа, появились новые методы С-Н активации. Они основаны на использовании катализаторов – комплексов переходных металлов (палладия, родия, платины, рутения и др.), которые внедряясь по связи С-Н образуют промежуточный интермедиат, способный в свою очередь взаимодействовать с электрофильным компонентом с образованием целевого продукта.

Основной проблемой данного подхода является неселективность внедрения катализатора, поскольку органические молекулы, как правило, содержат большое количество С-Н связей. Решением этой проблемы является использование направляющих групп (DG), координирующих каталитическую частицу, что позволяет избирательно активировать ту или иную связь С-Н. (Рис.1) [1].



DG – направляющая группа;

[M] – катализатор на основе переходного металла;

[E] – электрофил.

Рис. 1. Общая схема процесса активации С-Н связи.

Таким образом, данный метод позволяет получить необходимые продукты реакции в одну стадию, что значительно облегчает проведение синтеза и соответствует принципу экономии атомов [2].

Список литературы:

- [1] 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.
- [2] 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:

Ершова Т.О.

Основной докладчик:

Петропавловских Д.А.

21.03.2022 г.

ДИАСТЕРЕОМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co(III) С ХИРАЛЬНОСТЬЮ НА МЕТАЛЛЕ НА ОСНОВЕ (R,R)-1,2- ДИФЕНИЛЭТИЛЕНДИАМИНА: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

ЕМЕЛЬЯНОВ Михаил Алексеевич

аспирант 3-го года

лаборатория Асимметрического катализа

Ранее в нашей лаборатории был создан новый класс катализаторов – металл-темплатные хиральные ионные комплексы с функцией донора водородных связей. Одним из представителей является октаэдрический стереохимически инертный «*chiral-at-metal*» комплекс Co(III) *rac-1*. Благодаря высокой активности N-H групп как доноров водородных связей из-за координации с ионом металла, данный комплекс (2 моль.%) показал себя как отличный бифункциональный катализатор в реакции раскрытия эпоксидов под действием CO₂ (10 атм) при 20 °С (выходы 51–95%).

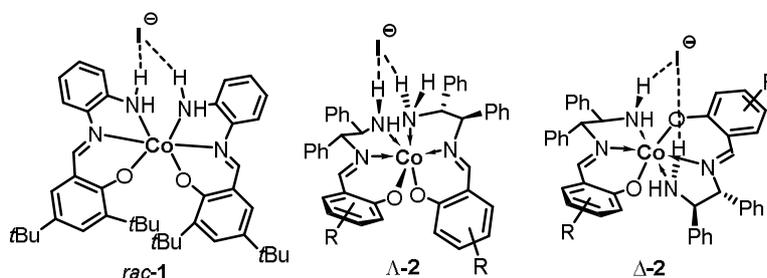


Рис. 1. Структуры октаэдрических комплексов Co(III).

Но, так как комплекс *rac-1* представлял собой рацемическую смесь, то в ходе дальнейшей замены диаминового фрагмента на (R,R)-дифенилэтилендиамин удалось впервые выделить две диастереомерные формы, отличающиеся конфигурацией на металле (Λ и Δ). Полученные комплексы **2** были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа. При проведении реакции раскрытия эпоксидов под действием CO₂ (1 атм) в присутствии 3 моль.% Λ-**2** при 25 °С выходы составили 63–91% (в случае кинетического расщепления *s* < 2), с другой стороны второй диастереомер Δ-**2** катализировал раскрытие окиси стирола только при 10 атм CO₂ и 60 °С [2].

Различие в реакционной способности также наблюдалось в реакции кинетического расщепления окиси халкона, в которой диастереомерные комплексы Λ-**2** и Δ-**2** повели себя как псевдоэнантиомеры. Так в зависимости от конфигурации на металле получались продукты с разной конфигурацией: соответственно Λ-**2** давал циклический карбонат с конверсией 33% и *ee* 40% (*s* = 2.8), а Δ-**2** – конверсия 8%, *ee* -38% (*s* = 2.3) [2].

Список литературы

1. Emelyanov M.A., Lisov A.A., Medvedev M.G., Maleev V. I., Larionov V.A., *Asian J. Org. Chem.*, **2022**, *11*, e202100811.
2. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Smol'yakov A.F., Il'in M.M., Maleev V.I., Larionov V.A., *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 13960–13967.

Автор:

асп. Емельянов М.А.

Руководители:

д.х.н., зав. лаб., Малеев В.И.

к.х.н., с.н.с., Ларионов В.А.

02.03.2022

ОБОХ

КИНЕТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭПОКСИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ CO_2

КОМАРОВА Алина Алексеевна

аспирант 3-го года

1.4.8 «Элементоорганическая химия»

Содоклад к работе Емельянова Михаила Алексеевича

Углекислый газ – с одной стороны, это дешевый и удобный источник C1 углерода, а с другой, один из парниковых газов, оказывающий негативное влияние на окружающую среду. Одним из зеленых методов его утилизации является химическое связывание – присоединение к эпоксидам, с образованием промышленно важных циклических карбонатов. Чаще всего эту реакцию проводят в рацемическом варианте в присутствии кислот Бренстеда или Льюиса при высоком давлении CO_2 и температуре. Однако, энантиомерно чистые карбонаты представляют большую ценность, чем получающаяся рацемическая смесь. Поэтому перспективной задачей является проведение циклоприсоединения с образованием энантиомерно обогащенных продуктов в условиях кинетического расщепления. Стоит отметить, что, в идеальном случае, в реакцию вступает только один энантиомер эпоксида, а второй в реакцию или не вступает, или реагирует с меньшей скоростью (Рис.1). [1] Эффективность протекания реакции оценивается с помощью фактора селективности $s = k_R/k_S$, который показывает соотношение скоростей реакций двух энантиомеров.

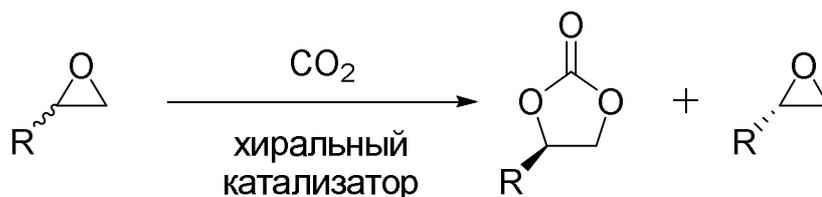


Рис. 1. Кинетическое расщепление рацемической смеси эпоксидов

Кинетическое расщепление обычно протекает в присутствии хиральных катализаторов. Для реакции с монозамещенными эпоксидами наиболее широко используются саленовые комплексы кобальта (III). Но они не универсальны – наилучшие показатели энантиоселективности достигнуты только в реакции с пропилен оксидом ($s = 76$). [2] Для реакции с дизамещенными эпоксидами известен всего один пример, где катализатором является уже кислота Бренстеда. [3] Отсутствие универсальной каталитической системы, пригодной для широкого круга субстратов, – это существенное ограничение процесса кинетического расщепления, которое способствовало бы его дальнейшему изучению.

Список литературы:

1. X. Wu, J. A. Castro-Osma, M. North. Synthesis of Chiral Cyclic Carbonates via Kinetic Resolution of Racemic Epoxides and Carbon Dioxide // *Symmetry*. – 2016. – Vol. 8. P. 4–9
2. W.-M. Ren, G.-P. Wu, F. Lin, J.-Y. Jiang, C. Liu, Y. Luo and X.-B. Lu. Role of the co-catalyst in the asymmetric coupling of racemic epoxides with CO_2 using multichiral Co(III) complexes: product selectivity and enantioselectivity // *Chemical Science*. – 2012. – Vol.3. P. 2094–2102
3. T. Ema, M. Yokoyama, S. Watanabe, S. Sasaki, H. Ota, and K. Takaishi. Chiral Macrocyclic Organocatalysts for Kinetic Resolution of Disubstituted Epoxides with Carbon Dioxide // *Organic Letters*. – 2017. – Vol.19. P. 4070–4073

Автор
Основной докладчик

А.А. Комарова
М.А. Емельянов
21.03.2022

ВЛИЯНИЕ ХИРАЛЬНОСТИ НА МЕТАЛЛЕ В ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ Co(III) НА ОСНОВЕ (R,R)-1,2-ДИАМИНЦИКЛОГЕКСАНА НА СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЙ ИСХОД МОДЕЛЬНЫХ АСИММЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

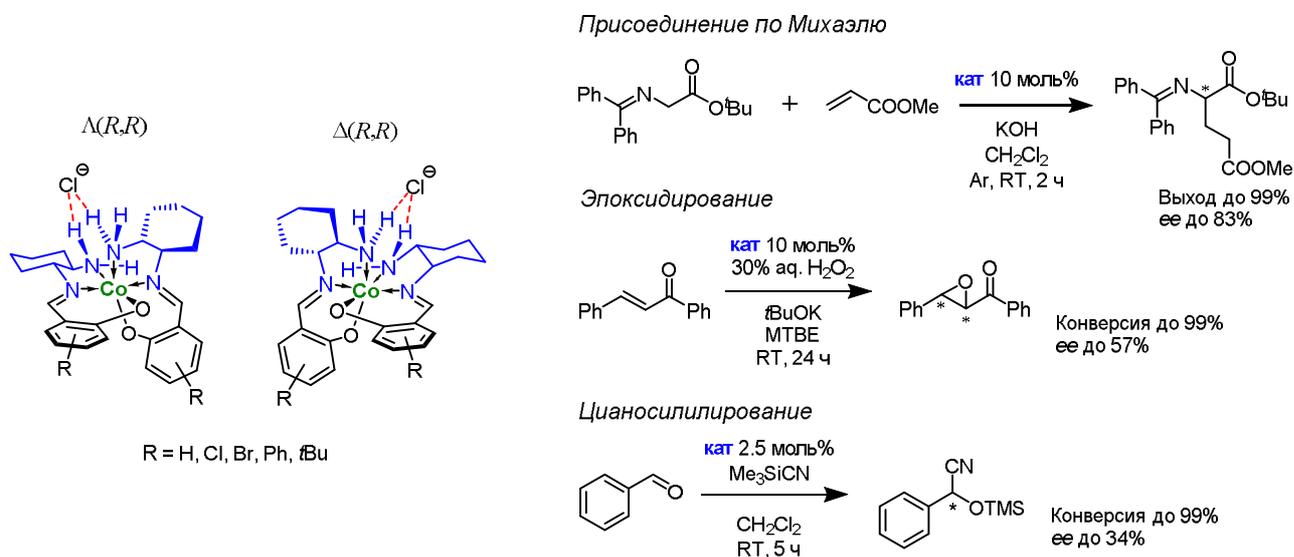
ХРОМОВА Ольга Викторовна

аспирант 3-го года

лаборатория Асимметрического катализа

В предыдущий отчетный период мы продемонстрировали, что по классической методике синтеза октаэдрических положительно заряженных комплексов с хиральностью на металле на основе (R,R)-1,2-диаминциклогексана и 5-бромсалицилового альдегида можно получить оба диастереомера, где $\Delta(R,R)$ -форма комплекса была описана впервые. Комплексы обеих конфигураций проявляют каталитическую активность в асимметрической реакции присоединения по Михаэлю субстрата О'Доннелла к метилакрилату. Продемонстрировано, что стереоселективность реакции зависит от хиральности металлоцентра, так $\Lambda(R,R)$ -комплекс обеспечивает более высокое наведение, чем $\Delta(R,R)$ -изомер.

Мы задались целью синтезировать хиральные катионные комплексы Co(III) обеих конфигураций путем вариации замещенных салициловых альдегидов и провести детальное исследование реакционной способности и стереодифференцирующей способности полученных комплексов в асимметрических реакциях. Были оптимизированы условия реакции для получения $\Lambda(R,R)$ и $\Delta(R,R)$ -изомеров. На следующем этапе была исследована каталитическая активность и эффективность представленных хиральных комплексов в качестве хиральных катализаторов с функциями доноров водородных связей.



Список публикаций:

[1] O.V. Khromova, M.A. Emelyanov, A.F. Smol'yakov, I.V. Fedyanin, V.I. Maleev, V.A. Larionov, *Inorg. Chem.* **2022** (under review).

Автор:

Руководители:

асп. О.В. Хромова

д.х.н., зав. лаб. В.И. Малеев

к.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов

02.03.2022

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ХИРАЛЬНОСТЬЮ НА МЕТАЛЛЕ

АНКУДИНОВ Никита Михайлович

аспирант 1-го года

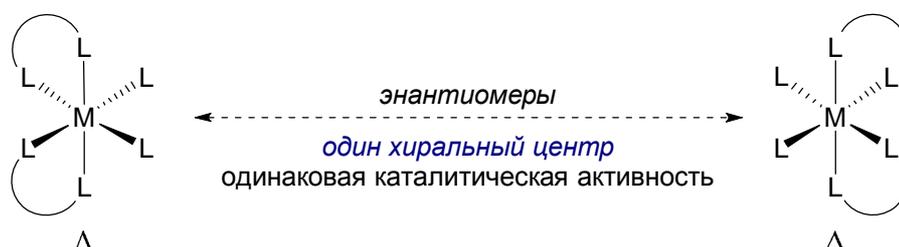
1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Хромовой Ольги Викторовны

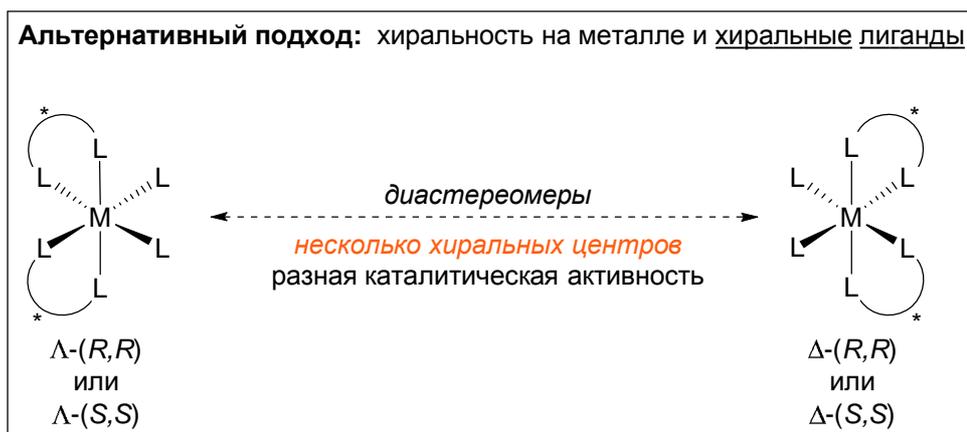
Многие октаэдрические комплексы с хиральностью на металле (*англ.* chiral-at-metal) находят широкое применение в асимметрическом катализе. Популярность данного класса соединений обуславливается простотой их получения, легкостью варьирования электронных и стерических свойств лигандов, а также стереохимической инертностью таких комплексов.^[1] В классическом варианте разные энантиомеры комплексов (Λ и Δ) проявляют одинаковую каталитическую активность, однако приводят к образованию противоположных энантиомеров продуктов (R или S).

Однако в результате сборки октаэдрических комплексов из переходных металлов и хиральных лигандов образуются диастереомерные пары, каталитические свойства которых могут существенно отличаться; в некоторых случаях один из диастереомеров может и вовсе оказаться неактивным.^[2] В то же время в литературе существует большое количество примеров, когда диастереомеры ведут себя как псевдоэнантиомеры: обладают практически идентичной каталитической активностью, но, как и в случае с индивидуальными энантиомерами, приводят к образованию разных стереоизомеров продуктов.^[3,4]

Классический подход: только хиральность на металле



Альтернативный подход: хиральность на металле и хиральные лиганды



Список литературы:

1. L. Zhang, E. Meggers, *Acc. Chem. Res.*, **2017**, *50*, 320–330.
2. V. I. Maleev *et al.*, *Tetrahedron Asymmetry*, **2013**, *24*, 178–183.
3. W. Xu *et al.*, *ACS Catalysis*, **2016**, *6*, 7641–7646.
4. Y. Zheng, K. Harms, L. Zhang, E. Meggers, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 11977–11981.

Автор:

Анкудинов Н. М.

21.03.2022

Основной докладчик:

Хромова О. В.

21.03.2022

Секция
«Физическая химия»

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ КАК ПРИЧИНА ТОПОЛОГИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ

АНИСИМОВ Алексей Альбертович

аспирант 1-го года

лаборатория рентгеноструктурных исследований

За прошедшие годы методы анализа электронного строения многоатомных систем в реальном пространстве, базирующиеся на рассмотрении функции электронной плотности и связанных с ней скалярных и векторных полей, обрели широкую популярность в научном сообществе. Было разработано множество методов для сопоставления характеристик орбитально-инвариантных объектов реального пространства с концепциями из традиционной орбитальной теоретической химии, которые, сочетая в себе преимущества каждого из этих подходов к описанию квантовохимических систем, позволяют чрезвычайно эффективно и наглядно анализировать свойства атомных агрегатов, начиная с малых молекул и заканчивая макромолекулами и кристаллами. Однако полный отказ от орбитальной картины значительно усложняет описание достаточно широкого набора явлений, одним из которых, в частности, является связывание химически значимых подсистем. Посредством методов реального пространства чаще всего оценивают специфическую локализацию электронов, однако, стоит отметить, что все представленные на данный момент метрики локализации не дают однозначного обоснования, объединяющего явление локализации с межатомным связыванием.

В данной работе мы попытались проследить, каким образом изменяется электронная локализация в подсистемах при образовании так называемого топологического связывания – явления, определяемого в рамках одного из наиболее известных подходов к анализу функции электронной плотности в химических системах – квантово-топологической теории «Атомы в молекулах», предложенной профессором Р. Бейдером. В центре нашего внимания оказалась атомная теорема гипервириала, с помощью которой было показано, что нулевой порядковый момент атомного распределения электронов позволяет анализировать влияние образования топологической связи на внутреннюю структуру атома.



$$\langle \hat{H}, \hat{\mu}_0 \rangle(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{3} \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r}, \forall \mathbf{r} \in \Omega$$

Несколько иллюстративных примеров демонстрируют хорошее согласие такого рассмотрения, как с положениями традиционной теоретической химии, так и методами реального пространства, разработанными специально для анализа внутренней структуры атома.

Список публикаций:

A.A. Anisimov, I.V. Ananyev, *J. Chem. Phys.*, **2022** – отправлена в печать

Автор:

Руководитель:

А.А. Анисимов
с.н.с., к.х.н. И.В. Ананьев
28.02.2022

МЕТОДЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

ЕСЬКОВА Марина Александровна
аспирант 2-го года

1.4.3. Органическая химия

Содоклад к работе Анисимова Алексея Альбертовича

Бурное развитие методов квантово-химических расчетов во второй половине XX века привело к ощутимому скачку в понимании физического смысла большого количества химических явлений. Однако специфический характер опорных постулатов квантовой механики и, как следствие, производного от нее направления – квантовой химии в формулировке теории волновых функций, всегда приводит к заметному отличию получаемых расчетных результатов (волновых функций) от привычных для химиков понятий, таких как, например, химическая связь или локализованные орбитали (в частности, орбитали с неподеленными электронными парами) [1]. Из подобного рода расчетов можно получить лишь ограниченное количество т. н. «физически наблюдаемых» величин и явлений, каждому из которых должен соответствовать определенный квантово-механический оператор. «Оператора химической связи» не было найдено и по сей день, что не позволяет напрямую получать ее характеристики из расчета. В свою очередь, процедура локализации орбиталей из многоэлектронной волновой функции, строго говоря, может быть проведена бесконечным числом способов, лишь ограниченный набор которых оказывается адекватным с химической точки зрения. Последняя проблема также усугубляется тем фактом, что подавляющая часть современных квантово-химических методов базируется на аппроксимации волновой функции базисными примитивами, исходный выбор которых играет для процедуры локализации решающую роль.

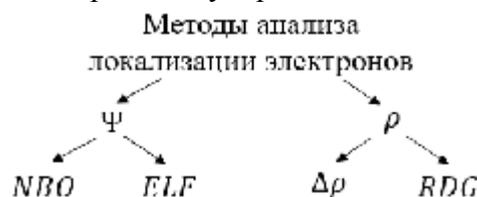


Схема 1. Рассматриваемые в содокладе методы анализа локализации электронов.

Меньшей неопределенностью характеризуются методы локализации, опирающиеся на теорию функционала плотности и основанные на анализе функции электронной плотности [2]. Последняя не только является экспериментально наблюдаемой величиной, но и сама по себе намного ближе к химической интуиции, чем абстрактные волновые функции – объекты многомерного Гильбертова пространства.

В докладе будут представлены наиболее распространенные и широко используемые методы локализации, базирующиеся как на анализе функции электронной плотности (Лапласиан, RDG), так и на орбитальных методах (NBO, ELF) (Схема 1).

Список используемой литературы:

1. Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint //Chemical Reviews. – 1988. – Т. 88. – №. 6. – С. 899-926.
2. Boto R. A., Piquemal J. P., Contreras-García J. Revealing strong interactions with the reduced density gradient: a benchmark for covalent, ionic and charge-shift bonds //Theoretical Chemistry Accounts. – 2017. – Т. 136. – №. 12. – С. 1-9.

Автор:

Основной докладчик:

М.А. Еськова

А.А. Анисимов

21.03.2022

ИЗУЧЕНИЕ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО СПИНОВОГО РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ЯМР

АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич

аспирант 1-го года

лаборатория ядерного магнитного резонанса

Сущность явления спинового перехода заключается в изменении электронного состояния системы под действием внешних факторов: температуры, давления, взаимодействия с химическими веществами и облучение светом определенной волны. Впервые явление спин кроссовера наблюдал Камби в 1931 году в комплексе железа (III). С развитием научного прогресса веществам, обладающим свойствами спинового перехода, находят новые применения в различных технических сферах: датчики химических соединений, дисплеи, устройства для хранения информации, переключатели в устройствах спинтроники.

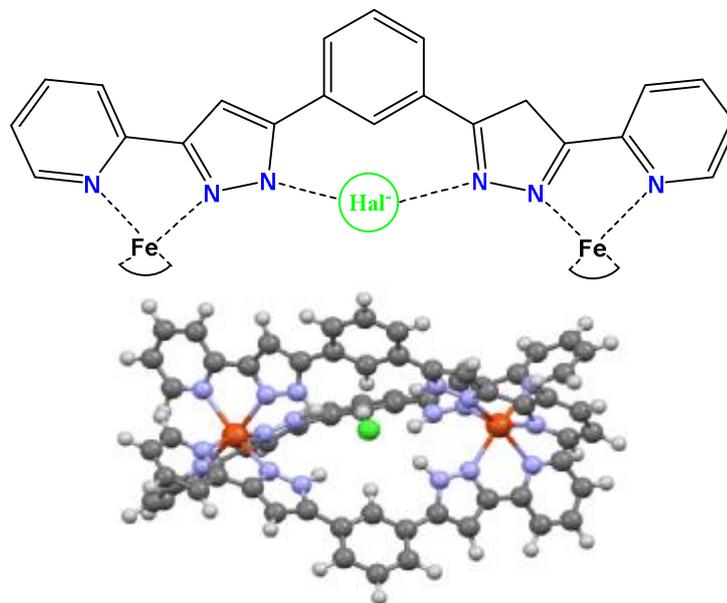


Рисунок 1. Структура изучаемого биядерного комплекса

По данным магнитометрии и измерениям теплоемкости, изучаемый биядерный комплекс железа (рисунки 1) проявляет редко-встречающийся двухступенчатый спиновый переход. Для изучения спинового равновесия в растворе вышеописанные физико-химические методы не применимы, поэтому наиболее подходящим представляется парамагнитная ЯМР спектроскопия, которая позволяет определять не только энтальпию и энтропию перехода, но и оценивать энергетический барьер такого перехода, т.е. говорить о его скорости. Настоящая работа посвящена исследованию термодинамических и кинетических характеристик впервые наблюдаемого двухступенчатого спинового равновесия в растворе.

Список публикаций

[1] Unravelling of a [High Spin—Low Spin] \leftrightarrow [Low Spin—High Spin] Equilibrium in Spin-Crossover Iron(II) Dinuclear Helicates Using Paramagnetic NMR Spectroscopy; *Angewandte Chemie* 2022, 61, 3, Dmitry Yu. Aleshin, Rosa Diego, Dr. Leoní A. Barrios, Prof. Yulia V. Nelyubina, Prof. Guillem Aromí, Prof. Valentin V. Novikov

Автор:

Руководитель:

Алешин Д.Ю.

с.н.с. к.х.н. Павлов А.А.

2.03.2022

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И В РАСТВОРЕ

ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна

аспирант 2-го года

1.4.3 «Органическая химия»

Содоклад к работе Алешина Дмитрия Юрьевича

Спин-кроссоверы — это соединения, способные к обратимому переходу из одного спинового состояния в другое под действием внешних возбуждений (температура, давление, свет, магнитные и электрические поля) [1]. Представителями данного класса веществ являются комплексы переходных металлов с конфигурациями ионов d^4 - d^7 , для которых различают низкоспиновое (НС) и высокоспиновое (ВС) состояния (рис. 1). Каждое из состояний обладает различными магнитными моментами и благодаря этой способности такие соединения потенциально могут применяться как переключатели в устройствах спинтроники [2].

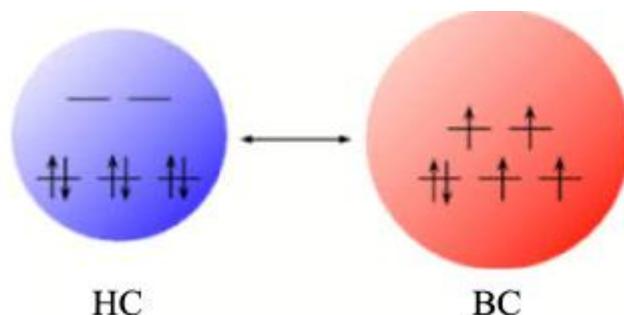


Рисунок 1. Расщепление d -орбиталей в октаэдрическом поле.

Как уже было отмечено, в результате спинового перехода происходит изменение электронного состояния комплекса и сопряженных с ним изменений в структуре, оптических и магнитных характеристиках. На основе данного факта базируются все методы исследования данного явления, например, *рентгеноструктурный анализ* и *колебательная спектроскопия* позволяют регистрировать изменение длин и жесткостей связей и являются одними из основных подходов [1]. В случае спинового перехода в растворе основным методом идентификации спинового перехода является метод *ядерного магнитного резонанса и спектроскопии*.

Помимо вышеописанных методов также существует целый ряд других: измерение магнитной восприимчивости, измерение теплопроводности и магнетометрия, которые имеют свои специфические ограничения и совместно с выше представленными будут рассмотрены в данной работе.

Список литературы

1. Gütllich P., Goodwin H. A. Spin crossover—an overall perspective // Spin Crossover in Transition Metal Compounds I. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. – P. 1-47.
2. Павлов А.А. и др. Синтез и спиновое состояние комплексов кобальта(II) с замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновыми лигандами // Коорд. Химия. – 2018.- Т. 44. - №4. – С. 236-243.

Автор:

Основной докладчик:

Зеленцова М.В.

Алешин Д.Ю.

21.03.2022

IN SITU СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ СО СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна

студент 5 курса ВХК РАН

лаборатория «Центр исследования строения молекул»

Комплексы d-металлов, способные обратимо переключаться между двумя спиновыми состояниями при внешнем воздействии (изменении температуры, pH среды и т.п.), активно исследуются в самых разных областях химии и даже медицины. Подобные спиновые переходы сопровождаются значительным изменением магнитных свойств, что позволяет использовать соответствующие комплексы в качестве «молекулярных термометров» или pH-чувствительных зондов для диагностики различных заболеваний при помощи магнитно-резонансной томографии [Gaudette *et al.*, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 12962].

Основным методом анализа спиновых переходов в растворах является спектроскопия ЯМР, позволяющая определить спиновое состояние иона металла в зависимости от температуры или pH среды, в том числе для нескольких комплексов одновременно, например, полученных *in situ* при попытке синтеза гетеролептического комплекса [Nelyubina *et al.*, *Inorg. Chem.* 2020, 59, 7700]. Это существенно ускоряет поиск новых соединений со спиновыми переходами и построение для них корреляций «структура-свойство», необходимых для дальнейшей оптимизации их свойств под требования конкретных применений.

В качестве таких соединений нами выбраны гомо- и гетеролептические комплексы железа(II) и кобальта(II) $[M(L_1)(L_2)]X_2$, где L_1 и L_2 – лиганды бис(пиразол-3-ил)пиридинового и терпиридинового ряда (Рис. 1), содержащие функциональные группы, способные к селективному протонированию/депротонированию. Их изучение при помощи описанного выше подхода спектроскопии ЯМР позволило пронаблюдать влияние протонирования/депротонирования лиганда, в том числе – *in situ* непосредственно в ампуле для спектроскопии ЯМР, на спиновое состояние выбранных комплексов.

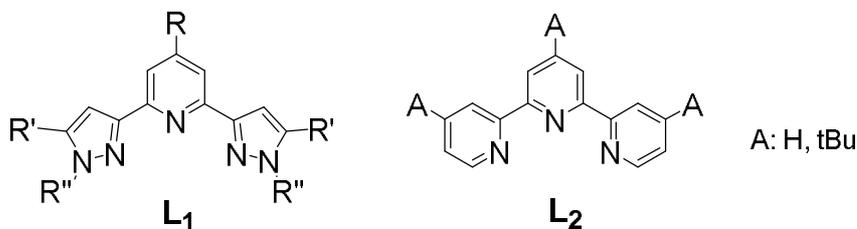


Рисунок 1. Общий вид лигандов L_1 и L_2 ; R, R', R'' – различные заместители.

Автор:

Руководитель:

Сафиуллина Э.С.

Нелюбина Ю.В.

2.03.2022

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ЗАМЕНА КЛАССИЧЕСКИХ КОНТРАСТОВ ДЛЯ МРТ

Ефимова Анна Сергеевна

2 курс магистратуры РХТУ им. Д. И. Менделеева

Содоклад к работе Сафиуллиной Эльнары Саяровны

Магнитно-резонансная томография (МРТ) стала незаменимым методом медицинской диагностики и произвела революцию в клинической визуализации. Для получения более чёткого изображения, полученного таким способом, в организм вводят контрасты – вещества, в значительной степени меняющие чувствительность тканей в магнитном поле [1].

Контрастные вещества, используемые при МРТ, характеризуются определенными свойствами. Они должны быть недорогими и биосовместимыми, обладать низкой токсичностью и низкой кумулятивной способностью, термодинамической и кинетической стабильностью, хорошей растворимостью в воде и т.д.

В настоящее время применяются контрастные агенты на основе ионов редкоземельных металлов, чаще всего ионов гадолиния (III) (рис.1). Однако недавние исследования показали, что такие соединения обладают нежелательными побочными эффектами (например, способны накапливаться не только в исследуемых тканях, вызывать заболевания печени, почек и т.д.) [1], т.е. необходима разработка зондов, лишенных таких недостатков.

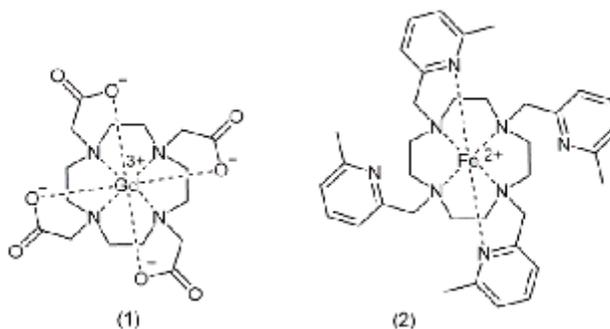


Рис.1 Структуры контрастов для МРТ: (1) Gd-DOTA, (2) [Fe(TMPC)]²⁺

В отличие от гадолиния и других редкоземельных металлов, железо, к примеру, является биогенным элементом, т.е. уже присутствует в организме человека, что делает комплексы на его основе перспективными конкурентами нынешним соединениям (рис.1). Также стоит отметить особые координационные свойства ионов переходных металлов, облегчающие разработку новых лигандов, которые сложно хелатировать с ионами лантаноидов [2]. Кроме того, некоторые ионы переходных металлов в определённом окружении могут переключаться между двумя спиновыми состояниями при внешнем воздействии [3], что можно использовать для выявления различных заболеваний у человека *in vivo*.

Список литературы:

1. Gries, H. Extracellular MRI contrast agents based on gadolinium // Contrast agents I. Berlin.; Springer, 2002. – P. 1–24.
2. Sarina J. et al. Iron(II) PARACEST MRI Contrast Agents // Journal of the American Chemical Society, 2011. Vol. 133. – P. 14154-14156.
3. Hasserodt J., Kolanowski J. L., Touti F. Magnetogenesis in Water Induced by a Chemical Analyte. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – Vol. 53. – P. 60-73.

Автор:

А.С.

Ефимова

Основной докладчик:

Э.С.

Сафиуллина

21.03.2022

ПРИЛОЖЕНИЕ

к Приказу №151а от 10 марта 2022 г.

На комиссиях представляют свои работы следующие участники конференции-аттестации:

секция «Химия элементоорганических соединений»:

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	АНКУДИНОВ Никита Михайлович	аспирант 1-го года	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Д.С. Перекалин
2.	АРСЕНОВ Михаил Анатольевич	аспирант 1-го года	д.х.н., в.н.с. Д.А. Логинов
3.	БОГДАНОВА Екатерина Васильевна	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. М.Ю. Стогний д.х.н., в.н.с., зав.лаб. И.Б. Сиваев
4.	БУШКОВ Николай Сергеевич	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. Зарубин Д.Н.
5.	ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна	аспирант 4-го года	к.х.н., с.н.с. А.В. Арзуманян
6.	ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна	аспирант 2-го года	к.х.н., н.с. Е.С. Осипова д.х.н., в.н.с. Филиппов О.А.
7.	ДУДАРОВА Надежда Вадимовна	аспирант 2-го года	д.х.н., г.н.с. В. И. Брегадзе к.х.н., с.н.с. Друзина А.А.
8.	КАВЕРИН Михаил Владимирович	аспирант 3-го года	д.х.н., в.н.с. Л.В. Снегур
9.	КОМАРОВА Алина Алексеевна	аспирант 3-го года	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Д.С. Перекалин
10.	КОЛОС Андрей Владимирович	аспирант 1-го года	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Д.С. Перекалин
11.	КУТУМОВ Сергей Петрович	аспирант 3-го года	к.х.н., с.н.с. А.В. Арзуманян
12.	НЕКРАСОВ Роман Игоревич	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. А.М. Кальсин
13.	САРАЧЕНО Даниэле	аспирант 1-го года	д.х.н., зав.лаб., доцент В.И. Малеев
14.	ХАРИТОНОВ Владимир Борисович	студент 4 курса РХТУ им. Д.И. Менделеева	д.х.н., в.н.с. Д.А. Логинов

секция «Высокомолекулярные соединения»

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.В. Полежаев, к.х.н., с.н.с. С.М. Морозова
2.	ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. А.И. Барабанова
3.	ВТЮРИНА Елизавета Сергеевна	выпускница факультета наук о материалах МГУ 2021г.	к.х.н., с.н.с. К.М. Скупов
4.	ГОЛУБКОВ Сергей Сергеевич	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.В. Полежаев
5.	ЕРШОВА Татьяна Олеговна	аспирант 3-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.А. Анисимов
6.	КИМ Элеонора Егоровна	аспирант 3-го года	к.фарм.н., с.н.с. Ю.Н. Кононевич академик А.М. Музафаров
7.	КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. М.Н. Темников
8.	МАНОХИНА Екатерина Андреевна	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.А. Анисимов
9.	МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна	аспирант 3-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.А. Анисимов
10.	РЫЖКОВ Алексей Игоревич	аспирант 3-го года	академик А.М. Музафаров к.х.н., н.с. Ф.В. Дроздов (ИСПМ)
11.	СТАЦЕНКО Татьяна Геннадьевна	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.В. Полежаев, к.х.н., с.н.с. С.М. Морозова
12.	ТИЩЕНКО Никита Андреевич	аспирант 2-го года	д.х.н., в.н.с. И.В. Благодатских
13.	ХАСЯК Ярослав Кшиштофович	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. М.Н. Темников

секция «Физическая химия»:

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. А.А. Павлов

2.	АНИСИМОВ Алексей Альбертович	аспирант 1-го года	к.х.н. И.В. Ананьев
3.	САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна	выпускница ВХК РАН	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. Ю.В. Нелюбина

секция «Органическая и биоорганическая химия»:

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	БЕЛОВА Анастасия Станиславовна	аспирант 4-го года	к.фарм.н., с.н.с. Ю.Н. Кононевич академик А.М. Музафаров
2.	БИРЮКОВ Клим Олегович	аспирант 1-го года	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
3.	БОТЕЗАТУ Анатолий	выпускник химического факультета МГУ	к.х.н., н.с. С.Д. Токарев
4.	ЕМЕЛЬЯНОВ Михаил Алексеевич	аспирант 3-го года	д.х.н., зав.лаб. доцент В.И. Малеев, к.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов
5.	ЕСЬКОВА Марина Александровна	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с., зав. лаб. А.В. Полежаев
6.	ЕФИМОВА Анна Сергеевна	выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева	д.х.н., г.н.с., зав.лаб., проф. О.А. Фёдорова
7.	ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна	аспирант 4-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.В. Полежаев
8.	ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна	аспирант 2-го года	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. С.К. Моисеев
9.	КАЛГАНОВА Наталия Владимировна	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. И.А. Черепанов
10.	КОЗЛОВ Андрей Сергеевич	аспирант 2-го года	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
11.	ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич	аспирант 3-го года	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
12.	ПАШАНОВА Анна Вячеславовна	выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева	д.х.н., г.н.с., зав.лаб., проф. О.А. Фёдорова к.х.н., н.с. А.Д. Зубенко
13.	ПЕТРОПАВЛОВСКИХ Дмитрий Александрович	аспирант 3-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб. С.Н. Осипов
14.	УСТИМОВА Мария Алексеевна	аспирант 4-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб., проф. О.А. Фёдорова д.х.н., в.н.с. Ю.В.Фёдоров
15.	ФАТКУЛИН Артемий Ренатович	аспирант 2-го года	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
16.	ФИЛИППОВА Анна Николаевна	аспирант 4-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб. С.Н. Осипов
17.	ХРОМОВА Ольга Викторовна	аспирант 3-го года	д.х.н., зав.лаб., доцент В.И. Малеев, к.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов
18.	ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич	аспирант 4-го года	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
19.	ЧЕРКАСОВА Полина Владимировна	аспирант 1-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб. С.Е. Любимов
20.	ЩУКИНА Анна Алексеевна	аспирант 2-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб., проф. О.А. Фёдорова
21.	ЮФРЯКОВ Вячеслав Сергеевич	аспирант 4-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб., проф. К.А. Кочетков

Нач. отдела подготовки научных кадров,
к.х.н., с.н.с.

Е.В. Леонова