



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-2023

03 апреля - 07 апреля

**Сборник тезисов докладов
и содокладов**

г. Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание	стр.
I. Программа конференции	2, 3
II. Тезисы докладов и содокладов	4–17
Химия элементоорганических соединений (ХЭОС)	18
Докладчик	Содокладчик
1. АНКУДИНОВ Никита Михайлович	предзащита 20, 21
2. ГОГОЛЕВ Илья Александрович	ШИКИН Дмитрий Яковлевич 22, 23
3. БАБКИН Александр Игоревич	выпускник 24
4. КАВЕРИН Михаил Владимирович	предзащита 25, 26
5. КОМАРОВА Алина Алексеевна	МАНОХИНА Елизавета Андреевна 27, 28
6. БУШКОВ Николай Сергеевич	ХАСЯК Ярослав Кшиштофович 29, 30
7. ХАРИТОНОВ Владимир Борисович	ШАКУРОВ Иван Иванович 31, 32
8. МИЛОВИДОВ Павел Дмитриевич	БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна 33, 34
9. СПИРИДОНОВ Александр Анатольевич	выпускник 35
10. ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна	САРАЧЕНО Даниэле 36, 37
11. АРСЕНОВ Михаил Анатольевич	БОТЕЗАТУ Анатолий 38, 39
12. КОЛОС Андрей Владимирович	КОЗЛОВ Андрей Сергеевич 40, 41
13. БОГДАНОВА Екатерина Васильевна	СТАЦЕНКО Татьяна Геннадьевна 42, 43
14. КОВАЛЕНКО Сергей Александрович	выпускник 44
15. СЕРДЮКОВ Александр Андреевич	выпускник 45
16. КУТУМОВ Сергей Петрович	предзащита 46, 47
17. ШИРЯЕВА Татьяна Юрьевна	КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич 48, 49
18. ДУДАРОВА Надежда Вадимовна	ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна 50, 51
19. НЕКРАСОВ Роман Игоревич	ТИЩЕНКО Никита Андреевич 52, 53
20. ФРОЛОВ Михаил Алексеевич	ЩУКИНА Анна Алексеевна 54, 55
21. КОНОВАЛОВ Александр Васильевич	выпускник 56
Высокомолекулярные соединения (ВС)	57
Докладчик	Содокладчик
1. МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна	предзащита 58, 59
2. ЕРШОВА Татьяна Олеговна	предзащита 60, 61
3. ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна	КАЛГАНОВА Наталия Владимировна 62, 63
4. ГОЛУБКОВ Сергей Сергеевич	НЕКРАСОВ Роман Игоревич 64, 65
5. СТАЦЕНКО Татьяна Геннадьевна	БИРЮКОВ Клим Олегович 66, 67
6. ШАКУРОВ Иван Иванович	ФРОЛОВ Михаил Алексеевич 68, 69
7. ШУЛЬДЯКОВ Глеб Александрович	выпускник 70
8. КИМ Элеонора Егоровна	предзащита 71, 72
9. БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна	КОЛОС Андрей Владимирович 73, 74
10. ТИЩЕНКО Никита Андреевич	ЕСЬКОВА Марина Александровна 75, 76
11. ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич	АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич 77, 78
12. ГАЖЕЕВ Сорол Тумэнович	выпускник 79
13. РЫЖКОВ Алексей Игоревич	предзащита 80, 81
14. КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич	КОМАРОВА Алина Алексеевна 82, 83
15. ХАСЯК Ярослав Кшиштофович	ДУДАРОВА Надежда Вадимовна 84, 85
16. МАНОХИНА Елизавета Андреевна	ПАШАНОВА Анна Вячеславовна 86, 87
17. ВТЮРИНА Елизавета Сергеевна	САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна 88, 89
18. ШИКИН Дмитрий Яковлевич	МИЛОВИДОВ Павел Дмитриевич 90, 91
Органическая и биоорганическая химия (ОБОХ)	92
Докладчик	Содокладчик
1. ЕМЕЛЬЯНОВ Михаил Алексеевич	предзащита 93, 94
2. СТУКАЛОВА Мария Петровна	ВТЮРИНА Елизавета Сергеевна 95, 96

3.	САРАЧЕНО Даниэле	АНИСИМОВ Алексей Альбертович	97, 98
4.	ЩУКИНА Анна Алексеевна	ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна	99, 100
5.	ПАШАНОВА Анна Вячеславовна	ЧЕРКАСОВА Полина Владимировна	101, 102
6.	ХРОМОВА Ольга Викторовна	предзащита	103, 104
7.	ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна	БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна	105, 106
8.	ЧЕРКАСОВА Полина Владимировна	ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич	107, 108
9.	КАЛГАНОВА Наталия Владимировна	ГОЛУБКОВ Сергей Сергеевич	109, 110
10.	БУБНОВА Александра Сергеевна	выпускник	111
11.	ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич	предзащита	112, 113
12.	ФАТКУЛИН Артемий Ренатович	БОГДАНОВА Екатерина Васильевна	114, 115
13.	КОЗЛОВ Андрей Сергеевич	АРСЕНОВ Михаил Анатольевич	116, 117
14.	БИРЮКОВ Клим Олегович	ХАРИТОНОВ Владимир Борисович	118, 119
15.	БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна	ГОГОЛЕВ Илья Александрович	120, 121
	Физическая химия (ФХ)		122
	Докладчик	Содокладчик	
1.	АНИСИМОВ Алексей Альбертович	ФАТКУЛИН Артемий Ренатович	123, 124
2.	БОТЕЗАТУ Анатолий	ШИРЯЕВА Татьяна Юрьевна	125, 126
3.	ПЕРЕПЕЛКИН Евгений Игоревич	выпускник	127
4.	АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич	БУШКОВ Николай Сергеевич	128, 129
5.	ЕСЬКОВА Марина Александровна	ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна	130, 131
6.	САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна	СТУКАЛОВА Мария Петровна	132, 133
7.	КУЛИКОВА Василиса Андреевна	выпускник	134

I. Программа конференции

УЧЕБНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-АТТЕСТАЦИЯ «ВЕСНЯНКА-2023»

03 апреля 2023 г. в 10:00

ОТКРЫТИЕ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Екатерина Олеговна Миняйло аспирант 4-го года	Синтез и исследование в-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций	Кремнийорганических соединений	зав. лаб., к.х.н. Антон Александрович Анисимов ; к.х.н., с.н.с. Валентина Антоновна Ольшевская	предзащита
2.	Никита Михайлович Анкудинов аспирант 2-го года	Хиральные диеновые комплексы родия: синтез и катализ	Функциональных элементоорганических соединений	зав. лаб., д.х.н. Дмитрий Сергеевич Перекалин	предзащита
3.	Михаил Алексеевич Емельянов аспирант 4-го года	Новые хиральные металлокомплексные каталитические системы для фиксации CO ₂ в циклические карбонаты	Асимметрического катализа	зав. лаб., д.х.н. Виктор Иванович Малеев ; к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич Ларионов	предзащита

03 апреля 2023 г. в 12:00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Мария Петровна Стукалова аспирант 1-го года	Реакция асимметрического 1,3-диполярного циклоприсоединения CF ₃ - содержащих азометиновых илидов к дегидроаланиновому комплексу Ni(II) для получения новых неприродных гетероциклических аминокислот	Асимметрического катализа	зав. лаб., д.х.н. Виктор Иванович Малеев ; к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич Ларионов	Елизавета Сергеевна Втюрин , аспирант 1-го года, <i>лаб. Синтеза гетероциклических полимеров</i>

03 апреля 2023 г. в 12:20

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Илья Александрович Гоголев аспирант 1-го года	Синтез, структура и магнитные свойства комплексов диспрозия(III) и эрбия(III), стабилизированных галогенированными лигандами	пи-Комплексов переходных металлов	зав. лаб., д.х.н., член-корр. РАН Александр Анатольевич Трифонов	Дмитрий Яковлевич Шикин , аспирант 1-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
2.	Александр Игоревич Бабкин выпускник магистратуры РХТУ им. Д. И. Менделеева	Алкильные комплексы редкоземельных элементов, стабилизированные амидо-пиридинатными лигандами, в качестве катализаторов реакции дегидросочетания анизола с силанами	пи-Комплексов переходных металлов	к.х.н., н.с. Александр Андреевич Кисель	отсутствует

03 апреля 2023 г. в 15:00

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Татьяна Олеговна Ершова аспирант 4-го года	Конденсация фенилциклосилоксанолов в среде аммиака – высокоэффективный метод получения лестничных полифенилсилсесквиоксанов	Кремнийорганических соединений	зав. лаб., к.х.н. Антон Александрович Анисимов	предзащита
2.	Алеся Витальевна Ворожейкина аспирант 3-го года	Синтез и исследование свойств амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола	Физической химии полимеров	к.х.н., с.н.с. Анна Ивановна Барабанова	Наталья Владимировна Калганова аспирант 2-го года, лаб. Тонкого органического синтеза
3.	Сергей Сергеевич Голубков аспирант 2-го года	Структурный переход от кластеров к фибриллам в коллоидных гелях на основе нанокристаллической целлюлозы	Физической химии полимеров	к.х.н., с.н.с. Анна Ивановна Барабанова	Роман Игоревич Некрасов аспирант 2-ого года, лаб. Металлоорганических соединений
4.	Татьяна Геннадьевна Стаценко аспирант 2-го года	Наноструктурированные заряженные полимерные материалы для 3d-печати	ИФАВ РАН	к.х.н., с.н.с. Софья Михайловна Морозова	Клим Олегович Бирюков аспирант 2-го года, лаб. Стереохимии металлоорганических соединений
5.	Иван Иванович Шакуров аспирант 1-го года	Силоксаны, содержащие мезоионные заместители	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Екатерина Сергеевна Транкина	Михаил Алексеевич Фролов аспирант 1-го года, лаб. Металлокомплексной активации малых молекул
6.	Глеб Александрович Шульдяков выпускник магистры МФТИ	Ориентационно-индуцированные конформационные переходы в разбавленных растворах амфифильных P-graft-N макромолекул.	Компьютерного моделирования макромолекул	к.ф.-м.н., м.н.с. Даниил Евгеньевич Ларин	отсутствует

04 апреля 2023 г. в 10:00

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Михаил Владимирович Каверин аспирант 4-го года	Синтез ферроцен-содержащих конъюгатов бетулина	Механизмов реакций	д.х.н., в.н.с. Любовь Владимировна Снегур	предзащита
2.	Алина Алексеевна Комарова аспирант 4-го года	Асимметрическое внедрение диазосоединений в связи бор-водород под действием родиевого катализатора	Функциональных элементоорганических соединений	зав. лаб., д.х.н. Дмитрий Сергеевич Перекалин	Елизавета Андреевна Манохина , аспирант 3-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
3.	Николай Сергеевич Бушков аспирант 2-го года	Иммобилизованные на SiO ₂ имидазы вольфрама и титана как катализаторы оксо-имидазного гетерометатезиса	Металлоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Дмитрий Николаевич Зарубин	Ярослав Кшиштофович Хасяк , аспирант 3-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
4.	Владимир Борисович Харитонов аспирант 1-го года	Тетрагидрофлуоренильные комплексы родия: синтез и каталитическая активность	π-Комплексов переходных металлов	д.х.н., в.н.с. Дмитрий Александрович Логинов	Иван Иванович Шакуров , аспирант 1-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
5.	Павел Дмитриевич Миловидов аспирант 1-го года	Смена парадигмы: совмещение кислот Льюиса и Бренстеда в одном металлокомплексе	Асимметрического катализа	к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич Ларионов ; к.х.н., нач. отдела ООО «АФС-технологии» Алан Тужемсович Цалоев	Александра Игоревна Балалаева , аспирант 1-го года, <i>лаб. Стереохимии металлоорганических соединений</i>
6.	Александр Анатольевич Спиридонов выпускник специалитета РХТУ им. Д. И. Менделеева	Пинцетные комплексы Pd(II) с индольным остовом: синтез и противоопухолевая активность	Фосфорорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Диана Владимировна Алексаян	отсутствует

04 апреля 2023 г. в 14:00

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Алексей Альбертович Анисимов аспирант 2-го года	Анализ разложения энергии для невалентных взаимодействий на основании межэтомных поверхностей нулевого потока электронной плотности	Рентгеноструктурных исследований	к.х.н., с.н.с. Иван Вячеславович Ананьев	Артемий Ренатович Фаткулин , аспирант 3-го года, <i>лаб. Стереохимии металлоорганических соединений</i>
2.	Анатолий Ботезату аспирант 1-го года	Новые гетеробиметаллические полипиридиновые комплексы рутения(II)	Разработка хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов для ядерной медицины	к.х.н., с.н.с. Сергей Дмитриевич Токарев зав. лаб., д.х.н., проф. Ольга Анатольевна Федорова	Татьяна Юрьевна Ширяева , аспирант 1-го года, <i>гр. Функциональных соединений элементов IV группы</i>
3.	Евгений Игоревич Перепелкин выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	Исследование структуры и свойств биоматриксов с покрытием из наночастиц хитозана, полученных и нанесённых в угольной кислоте под высоким давлением	Физической химии полимеров	к.ф.-м.н., с.н.с. Иван Сергеевич Чащин	отсутствует

04 апреля 2023 г. в 15:00

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Элеонора Егоровна Ким аспирант 4-го года	Координационно-сшитые полисилоксаны: синтез, строение, свойства	Кремнийорганических соединений	д.х.н., г.н.с., академик РАН Азиз Мансурович Музафаров , к.фарм.н., с.н.с., Юрий Николаевич Кононевич	предзащита
2.	Анастасия Александровна Беляева аспирант 2-го года	Биосовместимые гидрогели для 3Д печати	ИФАВ РАН	к.х.н., с.н.с., Софья Михайловна Морозова	Андрей Владимирович Колос аспирант 2-го года, <i>лаб. Функциональных элементоорганических соединений</i>
3.	Никита Андреевич Тищенко аспирант 3-го года	Формирование интерполимерных комплексов хитозана и его биосовместимых производных в слабокислой и слабощелочной средах	Физической химии полимеров	д.х.н., в.н.с. Инэса Васильевна Благодатских	Марина Александровна Еськова аспирантка 3-го года, <i>Центр исследования строения молекул</i>
4.	Альберт Наилевич Галиуллин аспирант 1-го года	Синтез и свойства сопряженных соединений и полимеров для органических и гибридных солнечных фотоэлементов	Физической химии полимеров	д.х.н., в.н.с. Сергей Александрович Куклин	Дмитрий Юрьевич Алешин аспирант 2-го года, <i>лаб. Ядерного магнитного резонанса</i>
5.	Сорол Тумэнович Гажеев выпускник ВХК РАН	Синтез и свойства макропористых сорбентов на основе 4-винилпиридина и дивинилбензола	Стереохимии сорбционных процессов	к.х.н., н.с. Александр Юриевич Попов	отсутствует

05 апреля 2023 г. в 10:00

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Екатерина Сергеевна Гуляева аспирантка 3-го года	Бидентатные комплексы Mn(I): высокоэффективные катализаторы процесса дегидрирования диметиламин-борана	Гидридов металлов	к.х.н., н.с. Елена Сергеевна Осипова , д.х.н., в.н.с. Олег Андреевич Филиппов	Даниэле Сарачено , аспирант 2-го года, лаб. <i>Асимметрического катализа</i>
2.	Михаил Анатольевич Арсенов аспирант 2-го года	Синтез изокумарин-замещенных изохинолиниевых катионов с помощью каскадной родий-катализируемой СН активации/аннелирования	π-Комплексов переходных металлов	д.х.н., в.н.с. Дмитрий Александрович Логинов	Анатолий Ботезату , аспирант 1-го года, лаб. <i>Разработка хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов для ядерной медицины</i>
3.	Андрей Владимирович Колос аспирант 2-го года	Синтез циклопентадиенильных комплексов родия из трет-бутилацетилена	Функциональных элементоорганических соединений	зав. лаб., д.х.н. Дмитрий Сергеевич Перекалин	Андрей Сергеевич Козлов , аспирант 3-го года, лаб. <i>Стереохимии металлоорганических соединений</i>
4.	Екатерина Васильевна Богданова аспирант 3-го года	Синтез и комплексообразование амидинов на основе нидо-карборана	Алюминий- и борорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Марина Юрьевна Стогний ; зав. лаб., д.х.н., в.н.с. Игорь Борисович Сиваев	Татьяна Геннадьевна Стаценко , аспирант 2-го года <i>ИФАВ РАН</i>
5.	Сергей Александрович Коваленко выпускник ВХК РАН	Реакционная способность карбонилсодержащих гидридов марганца при переносе протона и гидрид-иона	Гидридов металлов	к.х.н., н.с. Елена Сергеевна Осипова	отсутствует
6.	Александр Андреевич Сердюков выпускник магистратуры РТУ МИРЭА	Синтез и свойства азидокумаринов и возможности их применения в качестве флуоресцентных меток на примере клозо-додекаборатного аниона	Алюминий- и борорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Юлия Николаевна Ласькова	отсутствует

05 апреля 2023 г. в 14:00

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Дмитрий Юрьевич Алешин аспирант 2-го года	Анализ термодинамических свойств спинпереходных комплексов Fe(II) по средствам анализа химического сдвига	Ядерного магнитного резонанса	к.х.н., с.н.с. Александр Александрович Павлов	Николай Сергеевич Бушков , аспирант 2-го года, <i>лаб. Металлоорганических соединений</i>
2.	Марина Александровна Еськова аспирант 3-го года	Композиционные материалы на основе комплексных соединений переходных металлов со спиновым переходом	Центр исследования строения молекул	к.х.н., н.с. Игорь Алексеевич Никовский	Екатерина Сергеевна Гуляева , аспирант 3-го года, <i>лаб. Гидридов металлов</i>
3.	Эльнара Саяровна Сафиуллина аспирант 1-го года	In situ спектроскопия ЯМР pH-чувствительных комплексов металлов со спиновым переходом	Центр исследования строения молекул	д.х.н., зав.лаб. Юлия Владимировна Нелюбина	Мария Петровна Стукалова , аспирант 1-го года, <i>лаб. Асимметрического катализа</i>
4.	Василиса Андреевна Куликова выпускница химического факультета МГУ им. Ломоносова	Определение кинетических параметров реакции взаимодействия силанов $\text{PhR}_{3-x}\text{SiH}_x$ со спиртами	Гидридов металлов	к.х.н., н.с. Владислава Александровна Киркина ; к.х.н., с.н.с. Евгений Иванович Гуцул	отсутствует

05 апреля 2023 г. в 15.00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Даниэле Сарачено аспирант 2-го года	Новые аквакомплексы никеля(II) на основе тетраденатных пиразолильных лигандов как прекатализаторы в реакции олигомеризации этилена	Асимметрического катализа	зав. лаб., д.х.н. Виктор Иванович Малеев	Алексей Альбертович Анисимов, аспирант 2-го года, <i>лаб.</i> <i>Рентгеноструктурных исследований</i>
2.	Анна Алексеевна Шукина аспирант 3-го года	Синтез ациклических комплексонов и исследование их комплексообразующих свойств с катионами Sc ³⁺ , Bi ³⁺ , Y ³⁺ , Tb ³⁺ , Ga ³⁺ , Cu ²⁺	Разработка хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов для ядерной медицины	зав. лаб., д.х.н., проф. Ольга Анатольевна Фёдорова; зав. лаб., к.х.н., с.н.с. Анастасия Дмитриевна Зубенко	Алеся Витальевна Ворожейкина, аспирант 3-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
3.	Анна Вячеславовна Пашанова аспирант 1-го года	Новые хелатные производные бензодиазакраун-эфиров как комплексоны для катионов металлов	Разработка хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов для ядерной медицины	зав. лаб., д.х.н., проф. Ольга Анатольевна Фёдорова	Полина Владимировна Черкасова, аспирант 2-го года, <i>лаб. Стереохимии сорбционных процессов</i>

06 апреля 2023 г. в 10:00

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Алексей Игоревич Рыжков , аспирант 4-го года	Синтез и исследование свойств нового класса амфифильных карбосилановых Янус-дендримеров с использованием природных соединений	Кремнийорганических соединений	д.х.н., г.н.с., академик РАН Азиз Мансурович Музафаров	предзащита
2.	Илья Николаевич Крижановский аспирант 3-го года	Последовательное гидротитрование и гидросилилирование – новый подход к получению полифункциональных силоксановых соединений и полимеров	Интеллектуальных материалов	к.х.н., с.н.с. Максим Николаевич Темников	Алина Алексеевна Комарова аспирант 4-го года <i>лаб. Функциональных элементоорганических соединений</i>
3.	Ярослав Кшиштофович Хасяк аспирант 3-го года	Получение сверхразветвлённых полиорганосилоксанов и материалов на их основе	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Максим Николаевич Темников	Надежда Вадимовна Дударова аспирант 3-го года, <i>лаб. Алюминий- и борорганических соединений</i>
4.	Елизавета Андреевна Манохина аспирант 3-го года	Синтез и исследование борфенилсилоксанов различной структуры	Кремнийорганических соединений	зав. лаб., к.х.н. Антон Александрович Анисимов	Анна Вячеславовна Пашанова аспирант 1-го года, <i>лаб. Разработка хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов для ядерной медицины</i>
5.	Елизавета Сергеевна Втюрина аспирант 1-го года	Развитие микро- и мезопористой структуры углеродных материалов на основе полимерных нановолокон	Синтеза гетероциклических полимеров	к.х.н., с.н.с. Кирилл Михайлович Скупов	Эльнора Саяровна Сафиуллина аспирант 1-го года <i>Центр исследования строения молекул</i>

6.	Дмитрий Яковлевич Шикин аспирант 1-го года	Новые узкозонные, неконденсированные, нефуллереновые акцепторы для солнечных фотоэлементов	Физической химии полимеров	д.х.н., в.н.с. Мухамед Лостанбиевич Кештов	Павел Дмитриевич Миловидов , аспирант 1-го года, <i>лаб. Асимметрического катализа</i>
----	--	--	----------------------------	--	---

06 апреля 2023 г. в 15:00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Ольга Викторовна Хромова аспирант 4-го года	Хиральные комплексы кобальта(III) как органические и классические катализаторы в асимметрических превращениях	Асимметрического катализа	зав. лаб., д.х.н. Виктор Иванович Малеев ; к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич Ларионов	предзащита
2.	Мария Валерьевна Зеленцова аспирант 3-го года	Диастереоселективность присоединения металлоорганических соединений по кетонной группе тевинонов	Тонкого органического синтеза	зав. лаб., д.х.н., доцент Сергей Константинович Моисеев	Анастасия Александровна Беляева , аспирант 2-го года, <i>ИФАВ РАН</i>
3.	Полина Владимировна Черкасова аспирант 2-го года	Смеси аминов и йода как катализаторы фиксации углекислого газа в циклические органические карбонаты	Стереохимии сорбционных процессов	зав. лаб., г.н.с., д.х.н. Сергей Евгеньевич Любимов	Альберт Наилевич Галиуллин , аспирант 1-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
4.	Наталья Владимировна Калганова аспирант 2-го года	Ферроценильные производные сиднонов и сиднониминон	Тонкого органического синтеза	к.х.н., с.н.с. Илья Александрович Черепанов	Сергей Сергеевич Голубков , аспирант 2-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
5.	Александра Сергеевна Бубнова выпускница магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	Rh-катализируемое [4+2]-аннелирование индолов с CF ₃ -содержащими производными α-пропаргил α-аминокарбоновых кислот	Экологической химии	к.х.н., с.н.с. Дарья Владимировна Воробьева	отсутствует

07 апреля 2023 г. в 10:00

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Сергей Петрович Кутумов аспирант 4-го года	Водородно-связанные и координационные металл-органические каркасные структуры на основе функционализированных органосилоксановых лигандов	Функциональных соединений элементов IV-й группы	рук. гр., к.х.н., с.н.с. Ашот Вачикович Арзуманян	предзащита
2.	Татьяна Юрьевна Ширяева аспирант 1-го года	Рециклизуемая каталитическая система для гетерофазного гидросилилирования непредельных углеводов	Функциональных соединений элементов IV группы	рук. гр., к.х.н., с.н.с. Ашот Вачикович Арзуманян	Илья Николаевич Крижановский , аспирант 3-го года, <i>лаб. Интеллектуальных материалов</i>
3.	Надежда Вадимовна Дударова аспирант 3-го года	Синтез и антипролиферативная активность конъюгатов полиэдрических гидридов бора с акридином	Алюминий- и борорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Анна Александровна Друзина проф., г.н.с. Владимир Иосифович Брегадзе	Мария Валерьевна Зеленцова , аспирант 3-го года, <i>лаб. Тонкого органического синтеза</i>
4.	Роман Игоревич Некрасов аспирант 2-го года	Гидрирование кетонов изопропанолом, катализируемое иминофосфонамидными комплексами родия(III)	Металлоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Александр Михайлович Кальсин	Никита Андреевич Тищенко , аспирант 3-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
5.	Михаил Алексеевич Фролов аспирант 1-го года	Новый метод синтеза пятичленных металлациклокумуленов. Протолиз цирконациклокумуленового комплекса и его реакция с бензофеноном	Металлокомплексной активации малых молекул	зав. лаб., д.х.н., в.н.с. Владимир Васильевич Бурлаков к.х.н., с.н.с. Максим Владимирович Андреев	Анна Алексеевна Щукина , аспирант 3-го года, <i>лаб. Разработка хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов для ядерной медицины</i>
6.	Александр Васильевич Коновалов выпускник специалитета РХТУ им. Д. И. Менделеева	(Аминоалкил)фосфинсульфиды в синтезе новых лигандов пинцерного типа	Фосфорорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Светлана Григорьевна Чурусова	отсутствует

07 апреля 2023 г. в 15:00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Владимир Сергеевич Островский аспирант 4-го года	Восстановительное присоединение О- и N-нуклеофилов к карбонильным соединениям	Сtereoхимии металлоорганических соединений	зав. лаб., д.х.н., г.н.с. Денис Александрович Чусов	предзащита
2.	Артемий Ренатович Фаткулин аспирант 3-го года	Восстановительное аминирование карбонильных соединений формамидами в присутствии гипофосфита натрия	Сtereoхимии металлоорганических соединений	зав. лаб., д.х.н., г.н.с. Денис Александрович Чусов	Екатерина Васильевна Богданова , аспирант 3-го года, <i>лаб. Аллюминий- и борорганических соединений</i>
3.	Андрей Сергеевич Козлов аспирант 3-го года	Влияние N-содержащих добавок на Ru-катализируемую реакцию восстановительного аминирования	Сtereoхимии металлоорганических соединений	зав. лаб., д.х.н., г.н.с. Денис Александрович Чусов	Михаил Анатольевич Арсенов , аспирант 2-го года, <i>лаб. пи-Комплексов переходных металлов</i>
4.	Клим Олегович Бирюков аспирант 2-го года	Особенности активации фторид-ионом катализаторов на основе циркония и гафния	Сtereoхимии металлоорганических соединений	зав. лаб., д.х.н., г.н.с. Денис Александрович Чусов	Владимир Борисович Харитонов , аспирант 1-го года, <i>лаб. пи-Комплексов переходных металлов</i>
5.	Александра Игоревна Балалаева аспирант 1-го года	Газовые смеси на основе СО в реакциях восстановительного присоединения	Сtereoхимии металлоорганических соединений	зав. лаб., д.х.н., г.н.с. Денис Александрович Чусов	Илья Александрович Гоголев , аспирант 1-го года, <i>лаб. пи-Комплексов переходных металлов</i>

II. Тезисы докладов и содокладов

*Секция
«Химия элементоорганических
соединений»*

ХИРАЛЬНЫЕ ДИЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ: СИНТЕЗ И КАТАЛИЗ

АНКУДИНОВ Никита Михайлович

аспирант 2-го года

лаборатория **Функциональных элементоорганических соединений, №133**

Диеновые комплексы родия(I) являются перспективными катализаторами для асимметрических превращений диазосоединений. Однако на сегодняшний день они находят лишь ограниченное применение, что в первую очередь связано со сложностью синтеза диеновых лигандов. Существующие методы получения наиболее эффективных хиральных диенов опираются на сложные многостадийные синтезы и требуют применения дорогостоящей препаративной хиральной хроматографии.

Для преодоления этих недостатков в ходе данного исследования был разработан метод разделения доступных рацемических диеновых комплексов родия(I) при помощи предсказуемой диастереоселективной координации (рис. 1). С помощью предварительных квантово-химических расчетов был подобран вспомогательный хиральный лиганд *S*-Salox, который способен селективно связываться только с одним из энантиомеров исходного рацемического комплекса. Полученный продукт (*R*-диен)Rh(*S*-Salox) может быть легко отделен от второго энантиомера [(*S*-диен)RhCl]₂ и затем переведен в форму исходного хлорида [(*R*-диен)RhCl]₂. Разработанный нами подход оказался особенно эффективен для пространственно загруженных диеновых комплексов, которые не могут быть получены известными ранее методами [1].

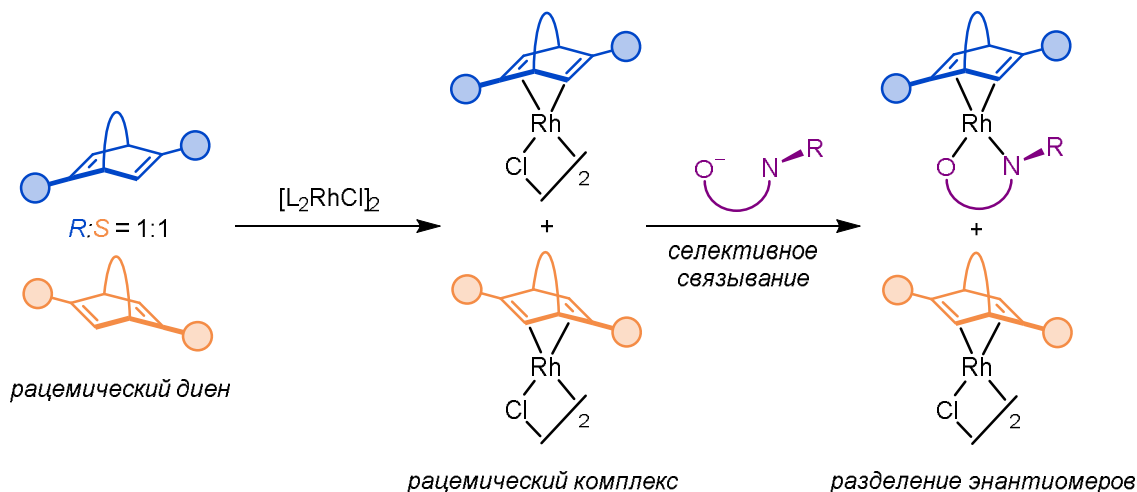


Рис. 1. Разделение рацемических диеновых комплексов родия(I).

В ходе дальнейшей работы мы модифицировали наш подход и расширили его на ахиральные 2,5-дизамещенные бензохиноны. Данные диены, в отличие от большинства аналогичных лигандов, становятся хиральными лишь при координации с атомом металла, поэтому соответствующие хиральные комплексы не могут быть получены классическими методами. Использование лиганда *S*-Salox и последующая координация дизамещенных бензохинонов приводят к образованию диеновых комплексов родия с исключительно высокой диастереоселективностью. Дальнейшее замещение *S*-Salox позволяет получить ряд разнообразных планарно-хиральных комплексов родия (рис. 2) [2].

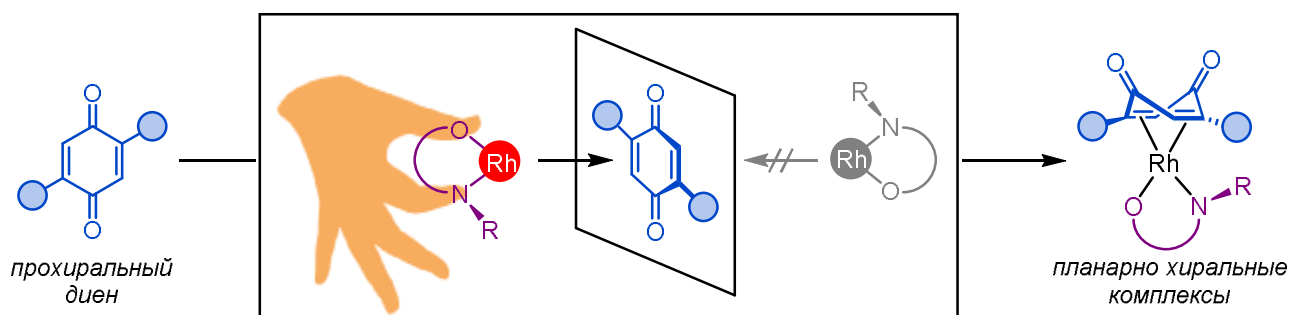


Рис. 2. Получение планарно-хиральных бензохиноновых комплексов родия(I).

На примере одного из синтезированных комплексов мы показали, что пространственно загруженные хиральные диены способны обеспечивать высокую стереоселективность в реакциях внедрения диазосоединений по связям B–H и Si–H, давая продукты со значениями *ee* вплоть до 98% [1]. В нашей следующей работе мы впервые показали, что хиральные диеновые комплексы родия(I) могут выступать эффективными катализаторами в реакциях циклопропанирования донорных алкенов (рис. 3) [3]. При этом нами был предложен подход «хирального яда», при котором катализатор генерируется *in situ* путем смешения исходного рацемического комплекса со вспомогательным лигандом, который селективно ингибирует один из энантиомеров комплекса.

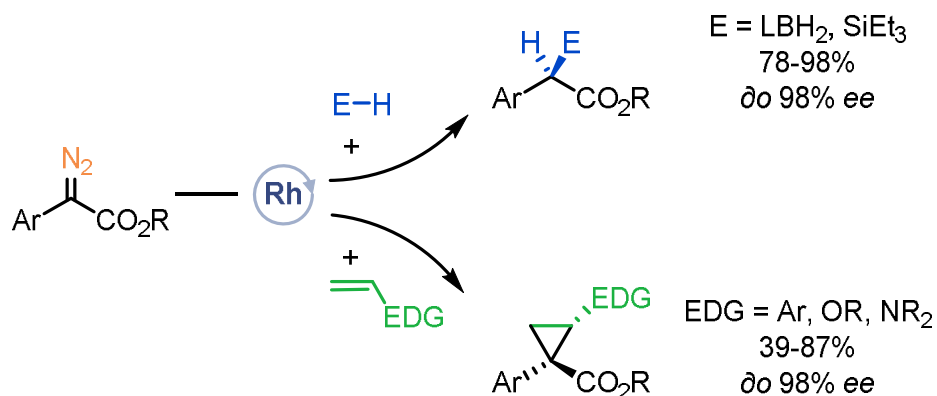


Рис. 3. Применение полученных диеновых комплексов родия(I) в асимметрическом катализе.

Практически на каждом этапе нашего исследования мы использовали квантово-химические расчеты для предсказания или рационализации наблюдаемых в ходе работы закономерностей. В частности, при помощи методов DFT мы не только успешно подобрали вспомогательный лиганд на самом первом этапе, но и объяснили высокую эффективность полученных нами комплексов в асимметрическом 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, **28**, e202200195.
3. E. A. Trifonova, N. M. Ankudinov, D. A. Chusov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 6709–6712.

Автор:

Руководитель:

Анкудинов Н. М.

Перекалин Д. С.

02.03.2023

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ДИСПРОЗИЯ(III) И ЭРБИЯ(III), СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГАЛОГЕНИРОВАННЫМИ ЛИГАНДАМИ

ГОГОЛЕВ Илья Александрович

аспирант 1-го года

лаборатория **Пи-комплексов переходных металлов**, №102

Мономолекулярные магниты (Single-Molecule Magnets, SMM) – вещества, способные проявлять медленную релаксацию намагниченности на уровне одной молекулы. В последние два десятилетия всё больший интерес в качестве основы для SMM стали привлекать комплексы 4f-элементов, что объясняется их значительной магнитной анизотропией, возникающей из-за больших орбитальных угловых моментов. В частности, перспективными металлами-комплексообразователями для подобных соединений являются диспрозии(III) и эрбий(III) [1].

Целью данной работы было изучить влияние координационного окружения и природы металла на релаксацию намагниченности комплексов лантаноидов. Для этого нами была синтезирована серия комплексов диспрозия(III) и эрбия(III) **1-4**, стабилизированных фторированными спиртами. Структура всех полученных соединений подтверждена рентгеноструктурным анализом, проведены исследования магнитной восприимчивости.

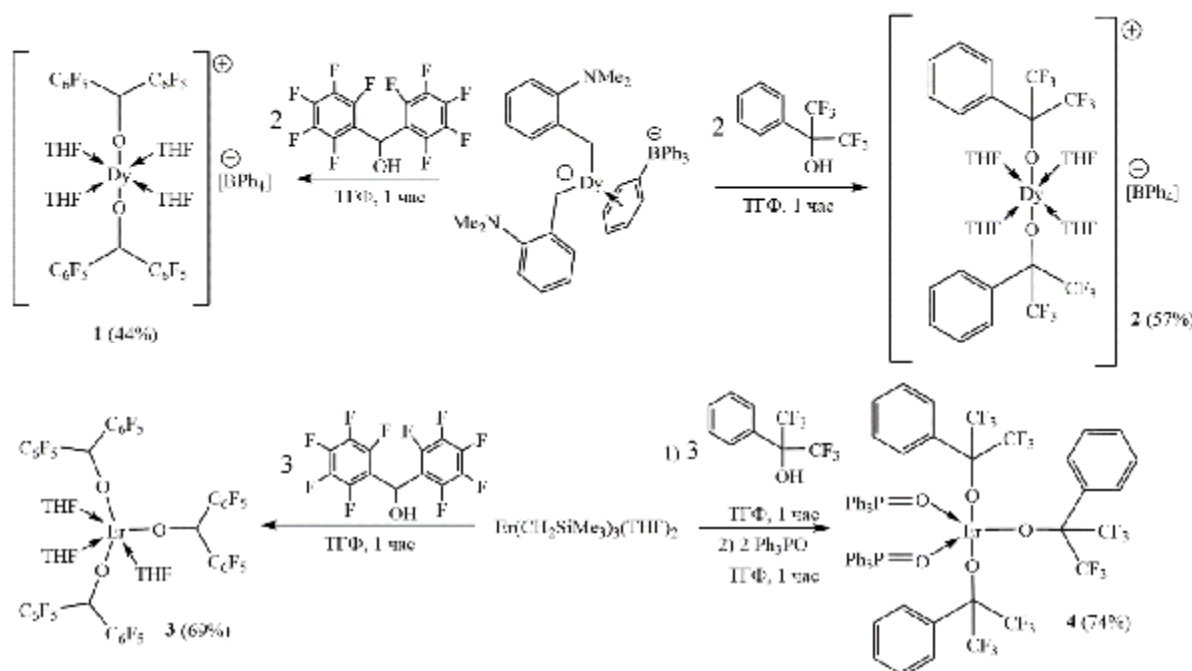


Схема 1. Синтез комплексов **1-4** по реакции метатезиса

Список литературы:

1. Long, J., Lyubov, D. M., Kissel, A. A., Gogolev, I. A., Tyutyunov, A. A., Nelyubina, Y. V., Salles, F., Guari, Y., Cherkasov, A.V., Larionova, J. & Trifonov, A. A. Effect on the geometry over the slow relaxation of the magnetization in a series of erbium (iii) complexes based on halogenated ligands, CrystEngComm, 2022, 24, 39, 6953-6963.

Автор:

Руководитель:

Гоголев И.А.

Трифонов А.А.

02.03.2022

ХЭОС

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

ШИКИН Дмитрий Яковлевич

аспирант 1-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Гоголева Ильи Александровича

Мономолекулярный магнит (Single-Molecule Magnet, SMM) представляет собой металлоорганическое соединение, которое проявляет суперпарамагнетизм ниже определенной температуры блокировки на молекулярном уровне. В этом диапазоне температур SMM демонстрирует магнитный гистерезис чисто молекулярного происхождения [1].

Мономолекулярные магниты на основе f-комплексов переходных металлов могут сохранять свою намагниченность в отсутствие внешнего магнитного поля в течение длительного времени даже в случае отдельно взятой молекулы. При помещении молекулы SMM во внешнее магнитное поле спины неспаренных электронов, входящих в ее состав, ориентируются по направлению внешнего поля, поскольку именно такая ориентация является наиболее энергетически выгодной. Выключение внешнего магнитного поля в общем случае должно привести к полной релаксации намагниченности и восстановлению случайного распределения направлений индивидуальных спинов в образце, однако в SMM подобная релаксация может быть в значительной степени замедлена за счет некоторых особенностей его электронной структуры. Основной причиной SMM-поведения, или медленной магнитной релаксации, является магнитная анизотропия [2].

В 2011-м году Райнхартом и Лонгом была предложена модель, по которой все лантаноиды, за исключением сферически симметричных гадолиния и лютеция, можно разделить на две категории: ионы со сплюснутой формой электронной плотности (к таким относятся Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , и Ho^{3+}) и ионы с вытянутой (Pm^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , и Yb^{3+}) (рис.1). Анизотропию «сплюснутых» ионов усиливают лиганды, располагающиеся в аксиальной области, экваториальное же поле лигандов усиливает анизотропию «вытянутых» ионов [2,3].

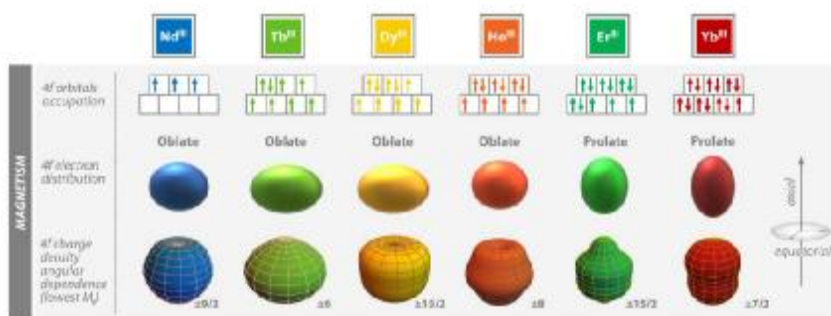


Рис.1 Форма электронной плотности некоторых лантаноидов [3]

Список литературы:

- [1] G. Christou, D. Gatteschi, D.N. Hendrickson, MRS Bull., 2011, **25**, 66-71
- [2] Jeffrey D. Rinehart, Jeffrey R. Long. Chemical Science, 2011, **11**, 2078-2085
- [3] Marin R., Brunet G., Murugesu M. Angewandte Chemie International Edition, 2021, **60**, 1728-1746.

Автор:

Основной докладчик:

Шикин Д. Я.

Гоголев И. А.

16.03.2023

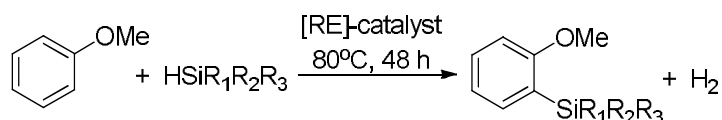
АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ АМИДО-ПИРИДИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ, В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ДЕГИДРОСОЧЕТАНИЯ АНИЗОЛА С СИЛАНАМИ

БАБКИН Александр Игоревич

выпускник магистратуры РХТУ 2023 г

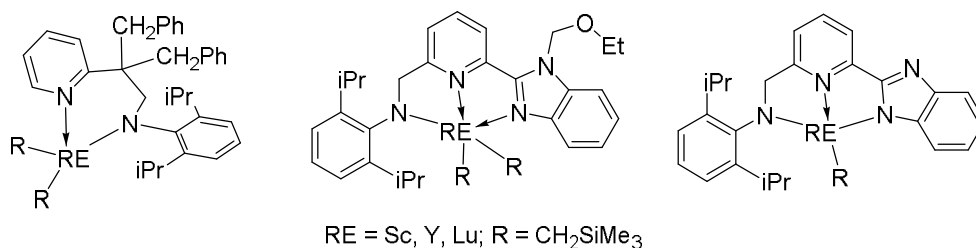
лаборатория **Пи-комплексов переходных металлов, №102**

Кремнийорганические соединения представляют собой один из наиболее универсальных классов веществ, которые нашли разнообразные применения в различных сферах человеческой деятельности, включая медицину, фармацевтическую деятельность и материаловедение. Это делает разработку новых эффективных каталитических подходов к образованию Si-C связей важной фундаментальной задачей. Особый интерес представляют простые и экологичные реакции дегидросочетания силанов с аренами, катализируемые комплексами металлов.



Целью работы является получение новых алкильных комплексов редкоземельных элементов, стабилизированных лигандными системами на основе амино-пиридинов и обладающих потенциальной каталитической активностью в широком спектре реакций.

Объемные лигандные системы на основе амино-пиридинов были успешно использованы для синтеза алкильных комплексов скандия, иттрия и лютеция.



Полученные бис(алкильные) комплексы в сочетании с [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] и (моно)алкильные комплексы продемонстрировали активность в катализе реакции дегидросочетания анизола с различными по составу гидросиланами (PhSiH₃, Ph₂SiH₂, PhMeSiH₂, Ph₃SiH, Et₃SiH) с селективным образованием продуктов силилирования в *орто*-положение бензольного кольца.

Автор:

Бабкин А.И.

Руководитель:

Кисель А.А.

02.03.2023

СИНТЕЗ ФЕРРОЦЕН-СОДЕРЖАЩИХ КОНЬЮГАТОВ БЕТУЛИНА

КАВЕРИН Михаил Владимирович
аспирант 4-го года
лаборатория **Механизмов реакций, №110**

Растительные пентациклические тритерпеноиды ряда лупана являются важным и широко изучаемым классом фитосоединений (Рис. 1). Это практически неисчерпаемый источник полезных свойств, таких как противовоспалительные, антимикробные, противоопухолевые, гепатопротекторные, противовирусные свойства, включая антиковидные, и многие другие. Вместе с широким распространением в природе, всё это делает тритерпеноиды важным объектом исследований для создания фармацевтических субстанций.

С целью улучшения биодоступности лупанов и повышения их активности, а также для использования в гибридных молекулах дополнительно ферроценового фрагмента в качестве биоактивной субъединицы, или вектора, и/или редокс-маркера нами выбрана стратегия ферроцен-модификации органических соединений.

Первый этап. Разработан улучшенный способ выделения из природного сырья аналитически чистого бетулина, а также модифицированы методики синтеза ключевых тритерпенов лупанового ряда, а именно, бетулоновой кислоты, 3-аминобетулиновой кислоты и бетулонового ангидрида (Рис. 1) [1]. Совершенствование синтетических подходов направлено на то, чтобы приспособить эти подходы для работы в лабораторных условиях и сделать их (подходы) более эффективными.

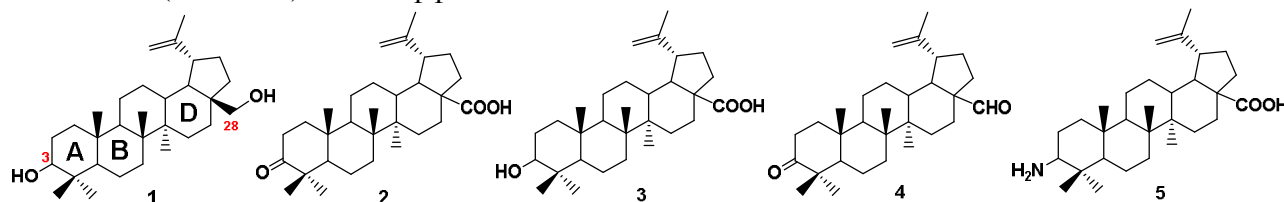


Рис. 1. Ключевые тритерпеноиды ряда лупана: бетулин (1), бетулоновая (2) и бетулиновая (3) кислоты, бетулоновый альдегид (4) и 3-аминобетулоновая кислота (5).

Второй этап. Для синтеза конъюгатов бетулина с ферроценом в качестве стартовой точки выбрано положение при атоме углерода С-28 цикла D (Рис. 1, соед. 1), так как, – на примере органических, но не металлоорганических соединений, из литературы известно, что именно эта модификация наиболее выраженно влияет на биологические свойства молекулы в целом.

Реакциями сочетания с ферроцениламинами, $\text{Fc-CH}_2\text{-NHR}$ ($\text{R} = \text{alkyl, aryl}$), в условиях восстановительного аминирования из бетулонового ангидрида (4), или при дегидрохлорировании из хлорангидрида бетулоновой кислоты, получены соответствующие ферроцен-модифицированные по положению С-28 новые гибриды **6 a-f** и **7 a-f** (Рис. 2).

Строение ферроцен-бетулинов доказано спектроскопическими методами: ^1H , ^{13}C ЯМР, ИК-, а также методом масс-спектрометрии. Редокс-свойства предшественников – серии ферроцениламидов с алкильными и арильными заместителями, FcC(O)-NHR , исследованы методом циклической вольтамперометрии. Установлено, что все изученные соединения имеют одну квазиобратимую одноэлектронную волну окисления, связанную с образованием катиона феррициния, $E_{1/2} = 0.55 \div 0.70$ В. Для ферроценового предшественника соединения, аналога **7d**, $\text{FcC(O)NH-CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-OMe}$, наблюдается наибольшее смешение электронной плотности к атому железа по сравнению с другими амидными фрагментами, $\Delta E = 0.86$ В [2].

Третий этап. Синтез конъюгатов по положению С-3 цикла А (Рис. 1); для синтеза гибрида **8** использована 3-аминобетулиновая кислота (5) и формилферроцен (восстановит. аминирование, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{ВН}$, т-ра комн.), выход 50%; гибрид **9** получен также из кислоты **5** и имидазолида ферроценкарбоновой кислоты, FcC(O)Im (MeOH , т-ра комн.),

выход 65%. Отметим, что реализация амидной связи важна при разработке биоактивных соединений с фармакологическим действием.

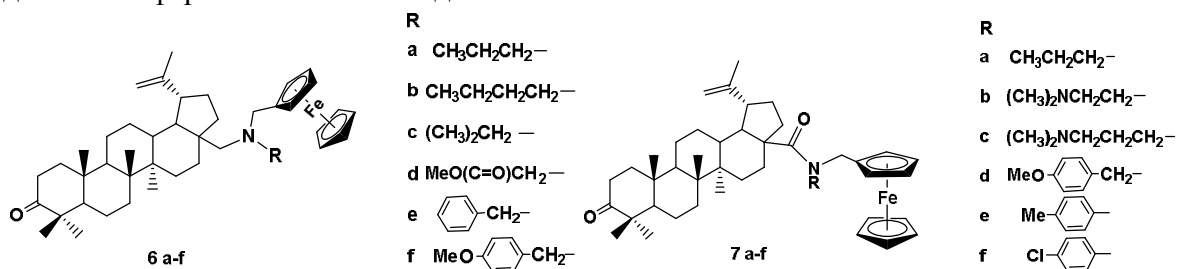


Рис. 2. Ферроцен-модифицированные гибриды **6a-f**, **7a-f** бетулового альдегида (**4**) и бетулоновой кислоты (**5**).

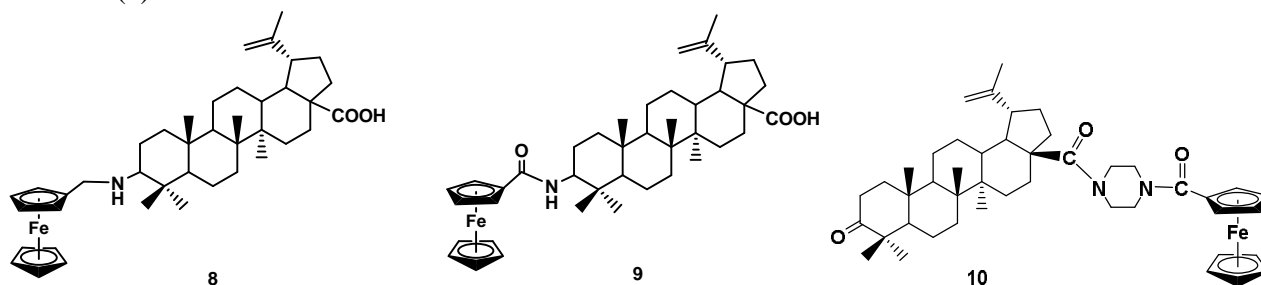


Рис. 3. Ферроцен-модифицированные гибриды **8** и **9** 3-аминобетулиновой кислоты и гибрид **10**.

Четвертый этап. В качестве линкерной реализована также сложноэфирная связь (Рис. 3, соединения **11a-d**) или триазольный цикл (Рис. 3, соединения **12a-d**). Ферроценовые спирты, $\text{FcCH}(\text{R})\text{OH}$, использованы в обоих процессах как исходные реагенты.

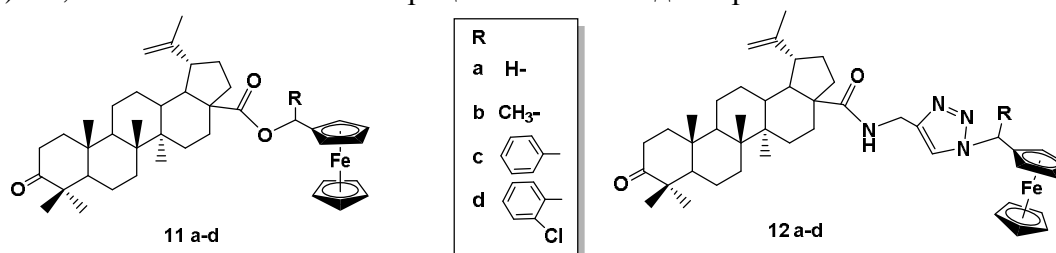


Рис. 4. Ферроцен-бетулоновые гибриды через сложноэфирные и триазольные линкеры.

При синтезе соединений **12a-d** использован подход ‘клик-химии’, а именно циклизация ферроценилазидов, $\text{FcCH}(\text{R})\text{N}_3$, с молекулой бетулоновой кислоты, содержащей терминальный алкин (Рис. 4).

Пятый этап. Конъюгат бетулоновой кислоты с ферроценом через пиперазиновый линкер (Рис. 3, соед. **10**) исследован спектроскопическими методами, включая метод кругового дихроизма. В видимой области КД-спектра наблюдается значительный положительный максимум эффекта Коттона в области 460 нм, ответственный за фармакофорный ферроценовый фрагмент, находящийся в хиральном окружении каркаса бетулина с учетом его конформационных эффектов [3].

Список публикаций:

1. M.V. Kaverin, P.A. Morozova, L.V. Snegur. Betulin, betulonic acid, 3-aminobetulinic acid. Improved extraction and preparative syntheses of derivatives. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, 71(10), 2236–2240.
2. M.V. Kaverin, L.N. Telegina, A.N. Rodionov, *et al.* Ferrocene-based Alcohols, Amines and Amides as a Platform for the Design and Synthesis of Bioactive Hybrids. *J. Mol. Struct.* **2023**, *in press*.
3. L.V. Snegur, M.V. Kaverin, Y.A. Borisov, *et al.* Piperazine-linked ferrocenyl betulonic acid. Synthesis, X-ray, IR, and CD spectra *versus* DFT calculations results. *Symmetry* **2023**, *in press*.

Автор:

М.В. Каверин

Руководитель:

проф., д.х.н. Л.В. Снегур
22.02.2023

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ В СВЯЗИ БОР-ВОДОРОД ПОД ДЕЙСТВИЕМ РОДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

КОМАРОВА Алина Алексеевна

аспирант 4-ого года

лаборатория **Функциональных элементоорганических соединений, №133**

Органические соединения с асимметрическим атомом углерода играют огромную роль в современной химии. Напротив, соединения с асимметрическим атомом бора до сих пор мало изучены и их синтез представляет фундаментальную проблему. Целью нашей работы было создание метода синтеза таких соединений на основе реакции внедрения диазосоединений в связи бор-водород в присутствии хирального комплекса родия(I).

В качестве исходного соединения нами был выбран легкодоступный комплекс BH_3 с N-гетероциклическим карбеном **1**. Его реакция с метил диазоацетатом дает алкил-боран **2**. Дальнейшее взаимодействие с арилдиазоацетатами в присутствии комплекса **3** приводит к образованию целевых хиральных боранов **4** с высокой энантиоселективностью, которая обусловлена пространственной загруженностью катализатора. Одновременно с образованием асимметрического атома бора в соединения **4** образуется и второй стереоцентр на атоме углерода со 100% диастереоселективностью.

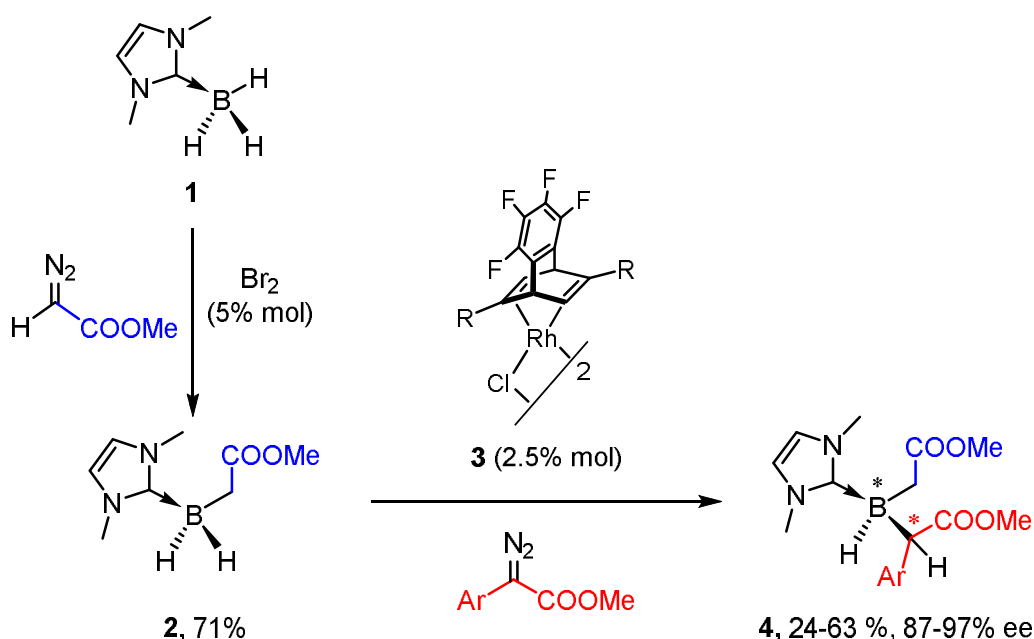


Схема 1. Последовательное внедрение диазосоединений в комплекс **1**.

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**, Vol. 32 (4); pp. 482-484

Автор:

Комарова А.А.

Руководитель:

д.х.н. Перекалин Д.С

XЭОС

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА SiO₂ ИМИДЫ ВОЛЬФРАМА И ТИТАНА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА

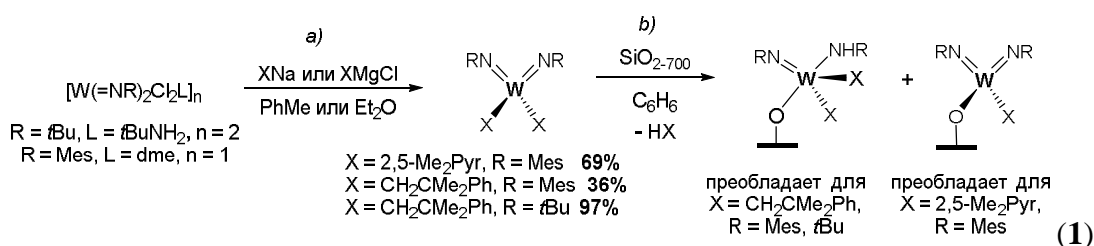
БУШКОВ Николай Сергеевич

аспирант 2 года

лаборатория **Металлоорганических соединений, №101**

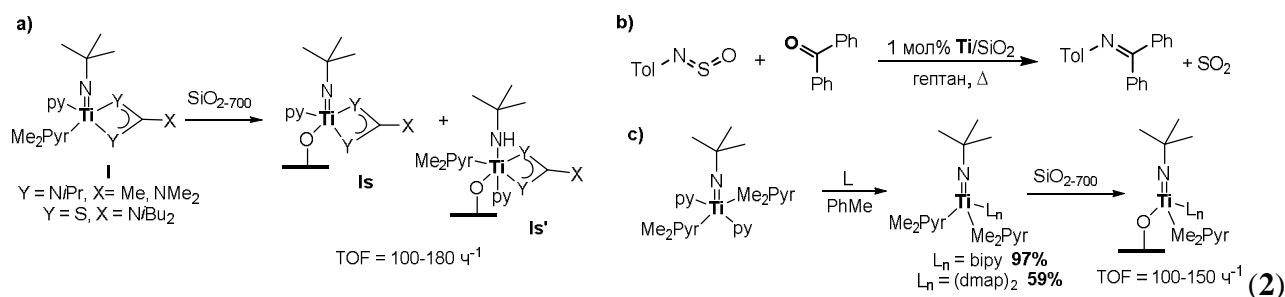
В рамках исследования реакций оксо-имидного гетерометатезиса, проводимого в нашей группе, ключевыми объектами являются гетерогенизированные металлокомплексные катализаторы с сайтами унифицированного строения, получаемые методами «Металло-органической химии на поверхности». Основными задачами данного отчетного периода являлись: а) получение поверхностных имидов вольфрама с заданной структурой (с целью их сравнения с WO₃/SiO₂); б) иммобилизация имидов титана с лигандами LX-типа (амидинаты, гуанидинаты, дитиокарбаматы) и L-лигандов (bipy, dmap и др.).

Изучение графтинга ряда полученных по Схеме 1а) молекулярных имидов вольфрама на поверхность SiO₂₋₇₀₀ показало существенную зависимость селективности хемосорбции от природы «жертвенного» лиганда: алкильные комплексы подвергались преимущественно протонированию по имидной группе, в то время как пирролидный комплекс претерпевал протонолиз с выделением пиррола (Схема 1).



Графтинг комплексов Ti с LX-лигандами (I) на SiO₂₋₇₀₀ протекает неселективно, но с преобладанием желаемых иммобилизованных имидных форм (Is) над амидными (Is') - продуктами протонирования имидного фрагмента поверхностными ≡SiOH-группами (Схема 2а). Тестирование полученных материалов в модельной реакции (Схема 2б) показало умеренные значения TOF.

Лигандный обмен в комплексе (*t*BuN=)Ti(Me₂Pyr)₂(py)₂ при действии таких *n*-донорных молекул как DMAP и bipy, позволяет с высокими выходами получить соответствующие имиды (*t*BuN=)Ti(Me₂Pyr)₂L_n. Графтинг молекулярных прекурсоров на SiO₂₋₇₀₀ происходит с образованием поверхностных форм (≡SiO)Ti(=N*t*Bu)(Me₂Pyr)L_n (Схема 2с), при этом апробация полученных материалов в катализе показала заметное снижение активности по сравнению с пиридиновым аналогом (≡SiO)Ti(=N*t*Bu)(Me₂Pyr)(py)₂.



Автор:

/Бушков Н.С.

Руководитель:

/Зарубин Д.Н.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ ИМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА

ХАСЯК Ярослав Кишиштофович
аспирант 3-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»
Содоклад к работе Бушкова Николая Сергеевича

Получение и использование имидных комплексов (комплексов с двойной связью $M=N$) переходных металлов является одним из приоритетных направлений координационной химии, в первую очередь благодаря их успешному использованию в органическом синтезе и металлокомплексном катализе, а также в качестве перспективных материалов различного целевого назначения [1]. Основным интерес представляет реакционная способность самой ненасыщенной связи $[M]=NR$, проявляемая, например, в стехиометрических и каталитических реакциях гетерометатезиса [2] (пример на рис.1). Имидо-группы также могут играть роль вспомогательных лигандов в катализаторах метатезиса или полимеризации олефинов. Кроме того, имидные комплексы используются в химическом осаждении нитридов металлов из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD). Особенно богатой реакционной способностью отличаются имиды титана, что обуславливает их широкое применение [3].

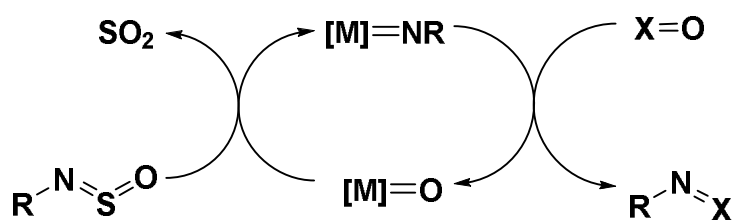


Рис.1 Каталитический цикл реакции оксо-имида гетерометатезиса.

В литературе [3,4] обобщены методы синтеза имидных комплексов титана, отличающиеся порядком введения имида-группы и остальных лигандов. В большинстве случаев более удобным является введение имида-группы на первой стадии. Так, комплексы $Ti(=NtBu)Cl_2(py)_n$ ($n = 2, 3$), получаемые в режиме one-pot из коммерчески доступных $TiCl_4$, $tBuNH_2$ и пиридина, являются ключевыми прекурсорами в химии имидов титана [3]. Преимуществами этих соединений является, во-первых, возможность дальнейшего переимидаирования первичными аминами для получения комплексов с другими заместителями на имида-азоте, и, во-вторых, разнообразие лигандов X- и LX-типа, которые можно ввести в комплекс путём замещения хлоридных лигандов.

Поскольку имиды титана весьма активны в стехиометрических и каталитических реакциях имида-переноса, а также являются потенциальными предшественниками нитридов, химия этого класса координационных соединений имеет дальнейшие перспективы развития.

Список литературы:

- 1) K. Kawakita, B. F. Parker, Y. Kakiuchi, H. Tsurugi, K. Mashima, J. Arnold and I. A. Tonks. *Coord. Chem.* 2020, **407**, 213118.
- 2) P. A. Zhizhko, N. S. Bushkov, A. V. Pichugov, and D. N. Zarubin, *Coord. Chem.* 2021, **448**, 214112.
- 3) N. Hazari and P. Mountford, *Acc. Chem. Res.* 2005, **38**, 839-849.
- 4) A. R. Fout, U. J. Kilgore, and D. J. Mindiola, *Chem. Eur. J.* 2007, **13**, 9428-9440.

Автор:

Основной докладчик:

Хасяк Я.К.

Бушков Н.С.

16.03.2023

ТЕТРАГИДРОФЛУОРЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ: СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

ХАРИТОНОВ Владимир Борисович

аспирант 1-ого года

лаборатория **Пи-комплексов переходных металлов, №102**

Полусэндвичевые комплексы родия – одни из самых распространенных катализаторов в органической химии [1]. Как правило в роли пи-координированного лиганда в них выступает циклопентадиенильный анион, стабилизирующий каталитически активную частицу. Вместо циклопентадиенильного фрагмента могут быть использованы его изоLOBALЬНЫЕ аналоги, например, инденил анион [2]. В силу наличия «инденильного эффекта» (повышенной гаптотропной лабильности аниона) инденильные комплексы имеют повышенную реакционную способность. Однако этот эффект часто приводит к ослаблению связи металл–инденил, что ограничивает каталитическое применение инденильных комплексов [3]. Проблема слабого связывания может быть решена путем использования полиалкилированных инденов, но их синтез, как правило, требует многостадийного синтеза.

Целью настоящей работы являлся поиск простых синтетических подходов к алкилзамещенным инденильным комплексам родия для дальнейшего использования в катализе. В качестве замещенного индена нами было предложено использовать 1,2,3,4-тетрагидрофлуорен, который может быть получен в одну стадию из коммерчески доступного флуорена. Тетрагидрофлуоренильные комплексы родия были протестированы в различных каталитических реакциях (Схема 1) [4,5]. Установлено, что данные комплексы имеют существенно больший каталитический потенциал по сравнению с аналогичными комплексами, содержащими незамещенный инденильный лиганд.

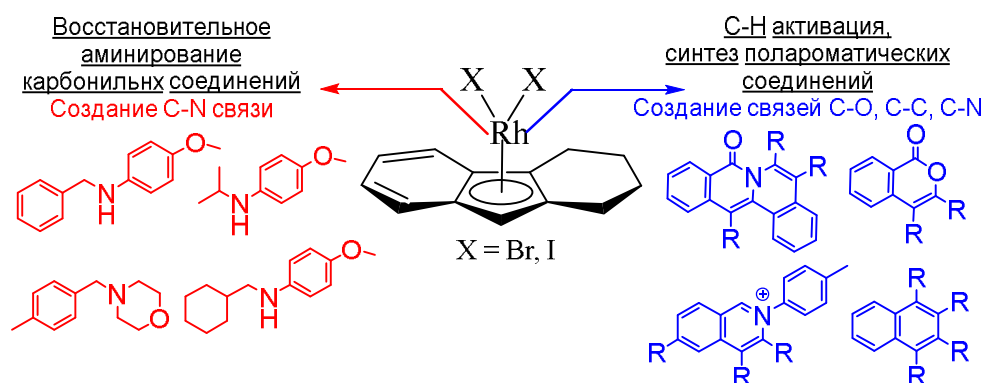


Схема 1. Исследованные каталитические процессы.

Ссылки

- [1] V. B. Kharitonov, D. V. Muratov, D. A. Loginov *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 471, 214744
 [2] V. B. Kharitonov, D. V. Muratov, D. A. Loginov *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 399, 213027
 [3] 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
 [4] V. B. Kharitonov, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Loginov *Synthesis-Stuttgart*, **2022**, 54, 22, 5119-5127
 [5] V. B. Kharitonov, S. A. Runikhina, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Chusov, D. Loginov *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 10903

Автор:

Харитонов В.Б.

Руководитель:

Логинов Д.А.
02.03.2023

ИЗОЛОБАЛЬНЫЕ АНАЛОГИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-АНИОНА И ИХ РОДИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

ШАКУРОВ Иван Иванович

аспирант 1-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения», 1.4.3 «Органическая химия»

Содоклад к работе Харитонов Владимира Борисовича

В современной химии гомогенного катализа широко распространены металлорганические комплексы, в частности комплексы металлов 9-ой группы (кобальта, родия и иридия) из-за их высокой каталитической активности. Как правило, из-за своей доступности и сильной связи с атомами металла, в роли стабилизирующего лиганда в них выступает циклопентадиенил-анион (далее Cp). Модифицируя стабилизирующий лиганд можно влиять на регио- и стереоселективность каталитических процессов[a]. Помимо функционализации циклопентадиенильного лиганда его можно заменить на изолобальный аналог, что открывает новые пути для каталитических реакций [рис.1].

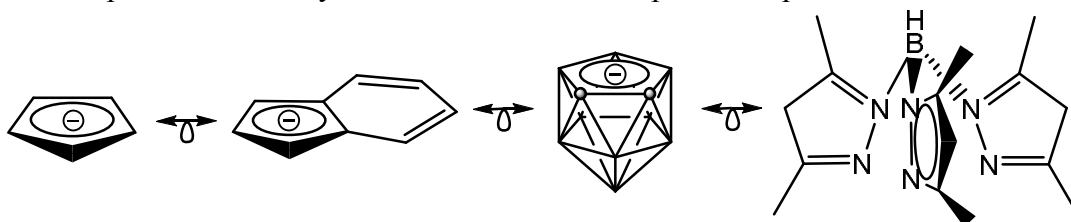


Рис. 1 Циклопентадиенил и изолобальный ему лиганды.

На рисунке представлены 4 типа изолобальных циклопентадиенил-аниону структурных фрагмента: инденильный [b], карболлидный [d] и трис(пиразолил)боратный [c]. Не смотря на ряд преимуществ по сравнению с Cp, природа данных лигандов накладывает ограничения на применимость их комплексов в катализе. Например, особенностью инденильных и трис(пиразолил)боратных анионов является повышенная структурная лабильность. За счет гибкости стабилизирующего лиганда облегчено образование свободного координационного центра на атоме металла. Данное свойство определяет повышенную химическую активность комплексов, но приводит к снижению прочности связи родий-лиганд, что ограничивает их каталитический потенциал. Перспективным классом лигандов являются карболлид-анионы. Комплексы родия с карболлидными лигандами очень схожи с комплексами CpRh. Тем не менее, при проведении реакций при высокой температуре, карболлидный лиганд может претерпевать структурные изменения, приводящие к падению каталитической активности.

Список литературы:

- V. B. Kharitonov, D. V. Muratov, D. A. Loginov. Coord. Chem. Rev., 2022, 471, 214744.
- V. B. Kharitonov, D. V. Muratov, D. A. Loginov, Coord. Chem. Rev., 2019, 399, 213027.
- V. B. Kharitonov, V. S. Ostrovskii, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Chusov, D. A. Loginov, J. of Organomet. Chem., 2020, 925, 121468.
- M. M. Vinogradov, D. A. Loginov, J. of Organomet. Chem. 2020, 910, 121135.

Автор:

Основной докладчик:

Шакуров И.И. 13.03.2023

Харитонов В.Б. 13.03.2023

СМЕНА ПАРАДИГМЫ: СОВМЕЩЕНИЕ КИСЛОТ ЛЬЮИСА И БРЕНСТЕДА В ОДНОМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЕ

МИЛОВИДОВ Павел Дмитриевич

аспирант 1-го года

лаборатория Асимметрического катализа, №116

Ранее был разработан ряд катализаторов **1-4**, представляющих собой хиральные октаэдрические катионные комплексы Co(III) на основе (*R,R*)- или (*S,S*)-1,2-диаминоциклогексана (*Cy*) и (*R,R*)- или (*S,S*)-1,2-дифенилэтилендиамина (*dPh*) и замещенных салициловых альдегидов (Рисунок 1). Эти системы эффективно катализировали асимметрические трансформации, выступая в качестве доноров водородных связей (или кислот Бренстеда) за счет наличия координированных по иону металла аминогрупп.

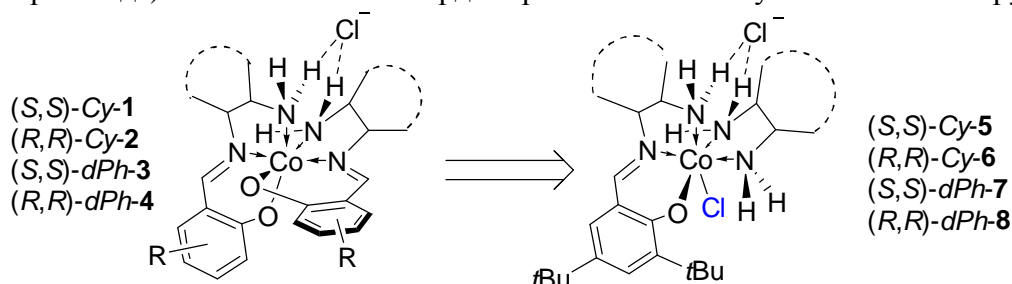


Рис. 1. Структуры октаэдрических комплексов Co(III).

В ходе сборки комплексов **1-4** было обнаружено образование не описанных ранее кобальтовых(III) комплексов **5-8**, где в качестве лиганда выступает свободный диамин, а в апикальном положении находится анион хлора. Следовательно, можно ожидать, что в случае диссоциации координированного по металлу аниона, комплекс может выступать в качестве кислоты Льюиса.

Поэтому, целью данной работы является разработка нового поколения катализаторов, которые наряду с Бренстедовским кислотным центром будут иметь преимущество в виде дополнительного Льюисовского каталитического центра, то есть система будет являться бифункциональной. Для достижения высоких выходов комплексов была оптимизирована методика синтеза. Полученные комплексы были полностью охарактеризованы, включая X-ray анализ. Каталитическая активность и стереодифференцирующая способность комплексов была оценена в реакциях цианосилилирования и восстановления карбонильных соединений (Рисунок 2).

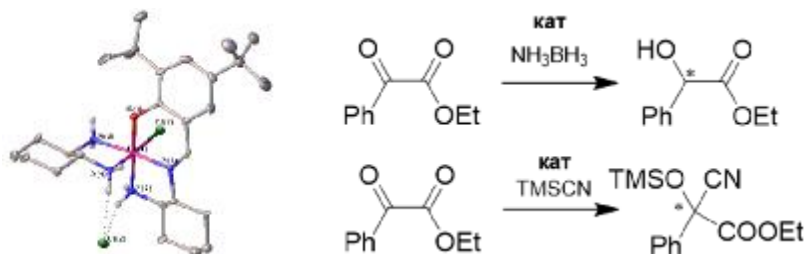


Рис. 2. Оценка каталитической активности в асимметрических реакциях.

Автор: _____

П.Д. Миловидов

Руководители: _____

к.х.н., с.н.с. В.А.Ларионов

к.х.н. А.Т. Цалоев

01.03.2023

ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ И ПРИМЕРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА (III) КАК КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА / БРЕНСТЕДА

БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна

аспирант 1-го года

1.4.3. Органическая химия

Содоклад к работе Миловидова Павла Дмитриевича

Поиск и применение новых асимметрических катализаторов, в которых ион металла не участвует в каталитическом процессе, а используется только для формирования хирального каркаса и активации функциональных групп лиганда, является быстро развивающейся областью исследования.^[1] Катализ, осуществляемый через сферу активированного органического лиганда, фактически, представляет собой комбинацию катализа переходными металлами и органокатализа.

Металл-темплатные доноры водородной связи на основе кобальта (III) представляют собой комплексы, в которых ион металла, являясь кислотой Льюиса, активирует каталитическую способность лигандов, увеличивая кислотность Бренстеда присутствующих функциональных групп. Такие катионные комплексы, благодаря наличию более выраженной донорной способности водородной связи в лигандах, способны координировать введенный противоион, образуя тандемную каталитическую систему в сфере лиганда. Например, введение фторид-ионов в качестве противоионов позволяет осуществлять нуклеофильную активацию кремниевого центра триметилсилилцианида, увеличивая скорость и выход реакции цианосилилирования бензальдегида (Рисунок 1а).^[2] Ввод хиральных лигандов в координационную сферу металла, варьирование противоионов комплекса позволяет осуществлять контроль реакционной способности и стереоселективности широкого спектра реакций.^[3]

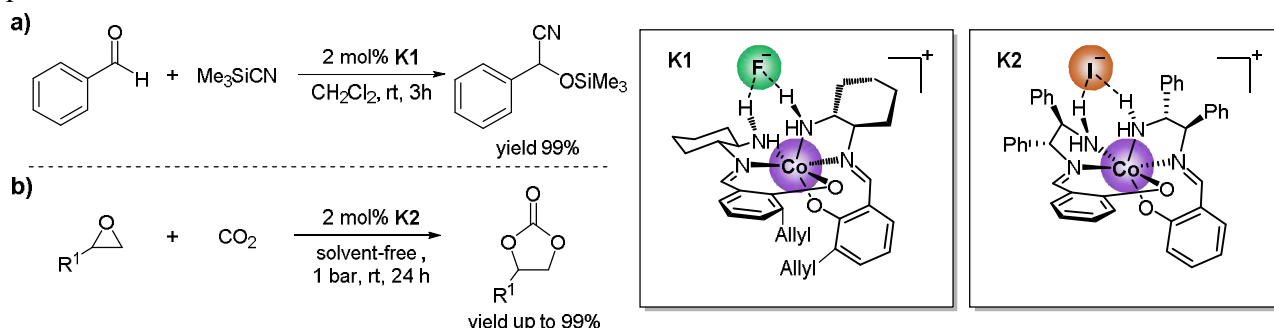


Рисунок 1. Применение металл-темплатных доноров водородной связи на основе кобальта (III) в реакциях **a)** цианосилилирования и **b)** синтеза карбонатов.

Хиральные комплексы кобальта (III) на основе 1,2-дифенилэтилендиамина и замещенных салициловых альдегидов способны эффективно катализировать реакцию циклоприсоединения, что было продемонстрировано на примере реакции синтеза циклических карбонатов в мягких условиях (Рисунок 1б).^[4]

Список литературы

- [1] Y. A. Rulev, V. A. Larionov, A. V. Lokutova, M. A. Moskalenko, O. L. Lependina, V. I. Maleev, M. North and Y. N. Belokon, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 216–222.
- [2] Y. N. Belokon, V. A. Larionov, A. F. Mkrtchyan, V. N. Khrustalev, A. Nijland, A. S. Saghyan, I. A. Godovikov, A. S. Peregudov, K. K. Babievsky, N. S. Ikonnikov and V. I. Maleev, *Russ. Chem. Bull.*, 2012, **61**, 2252–2260.
- [3] V. A. Larionov, B. L. Feringa and Y. N. Belokon, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 9715–9740.
- [4] M. A. Emelyanov, A. A. Lisov, M. G. Medvedev, V. I. Maleev and V. A. Larionov, *Asian J. Org. Chem.* 2022, **11**.

Автор:

/Балалаева А.И.

Основной докладчик:

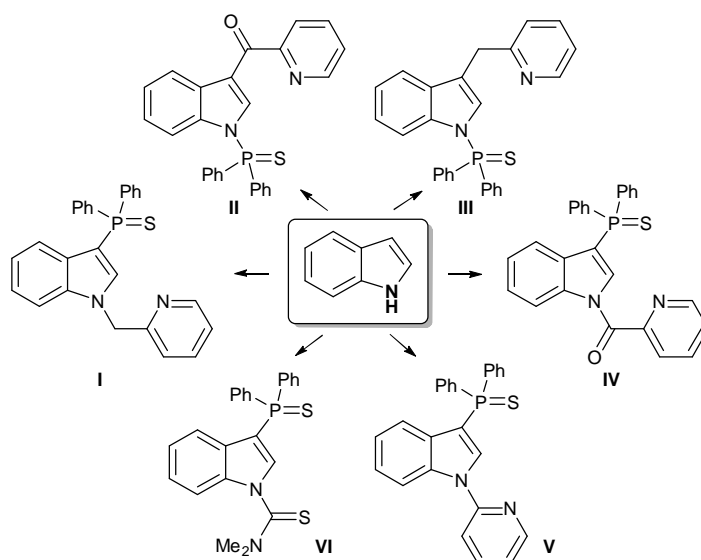
/Миловидов П.Д
16.03.2023

ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II) С ИНДОЛЬНЫМ ОСТОВОМ: СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

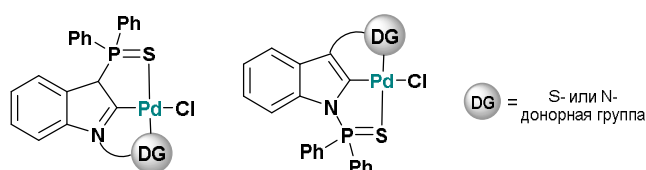
СПИРИДОНОВ Александр Анатольевич

выпускник специалитета РХТУ им. Д. И. Менделеева
лаборатория **Фосфорорганических соединений, №112**

В настоящее время в ряду металлоорганических и координационных соединений переходных металлов ведется интенсивный поиск новых противоопухолевых препаратов. Особое внимание уделяется комплексам пинцерного типа, в которых наличие легко модифицируемого тридентатного лигандного каркаса обеспечивает возможность тонкой настройки свойств всей системы. Описано лишь несколько примеров подобных металлациклов, где в качестве остова использованы гетероароматические фармакофорные фрагменты. В связи с этим нами был осуществлен синтез серии несимметричных пинцерных лигандов с индольным остовом, содержащих различные заместители.



Прямым циклопалладированием новых лигандов были получены соответствующие пинцерные комплексы Pd(II).



Первичная оценка цитотоксичности полученных соединений, проведенная в НМИЦ онкологии им. Н. Н. Блохина, на клетках трех опухолевых линий человека (рак молочной железы (MCF7), рак простаты (PC3) и рак толстой кишки (HCT116)) показала высокую активность металлокомплексов, в отличие от лигандов. Наиболее активные комплексы на основе лигандов **I** и **III** оказались сопоставимы по цитотоксичности с клинически используемым препаратом – цисплатином, что делает перспективным дальнейший поиск новых потенциальных противоопухолевых препаратов на основе пинцерных комплексов палладия с тиофосфорилированными индольными лигандами.

1. D. V. Aleksanyan, A. A. Spiridonov, S. G. Churusova, E. Yu. Rybalkina, A. A. Danshina, A. S. Peregudov, Z. S. Klemenkova, V. A. Kozlov, *Inorg. Chim. Acta*, 2023, **548**, 121369.

Автор:

Руководитель:

02.03.2023

А. А. Спиридонов

Д. В. Алексанян

БИДЕНТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Mn(I): ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛАМИН-БОРАНА

ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна

аспирантка 3-го года

лаборатория Гидридов металлов, № 119

Несмотря на широкое применение комплексов марганца (I) в процессах гидрирования/дегидрирования различных органических соединений, на данный момент в литературе существует очень мало эффективных каталитических систем на основе марганца для получения водорода из амин-боранов [2]. Недавно в нашей лаборатории при изучении процессов переноса гидрид-иона на комплексах $(L-L')Mn(CO)_3H$ ($L, L' = Ph_2PCH_2PPh_2$ (dppm), $Ph_2PCH_2(NHC)$ (P-NHC), $(NHC)CH_2(NHC)$ (bisNHC), $NHC = N$ -гетероциклический карбен), было обнаружено, что образующиеся формально 16-электронные катионные комплексы $[(L-L')Mn(CO)_3]^+$ [3] проявляют каталитическую активность в дегидрировании диметиламин-борана (Me_2NHBH_3).

Таким образом, цель данной работы заключалась в создании эффективной системы каталитического дегидрирования амин-боранов в мягких условиях комплексами марганца со сравнительно простым лигандным окружением. Оптимизация условий и детальное исследование механизма реакции дегидрирования диметиламин-борана позволили достигнуть полной конверсий субстрата даже при очень маленьких загрузках катализатора (0.005 мол.%, Схема 1) с использованием стабильного на воздухе и устойчивого к влаге прекатализатора $(bisNHC)Mn(CO)_3Br$, что сравнимо с катализом комплексами благородных металлов и самыми активными системами на основе 3d металлов.

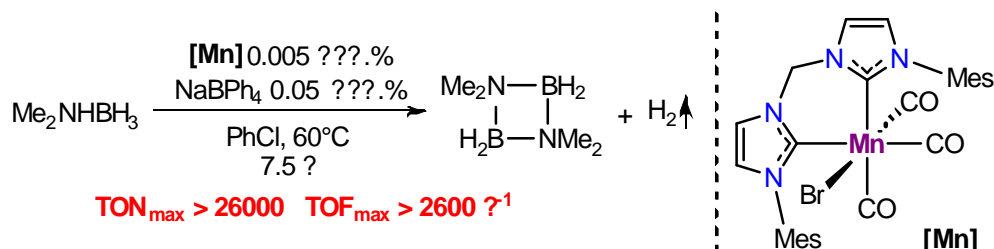


Схема 1

Список публикаций:

1. 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.
2. Gulyaeva E. S. et al. Towards ligand simplification in manganese-catalyzed hydrogenation and hydrosilylation processes // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – V. 458. – P. 214421.
3. Osipova, E. S., Gulyaeva, E.S. et al. *Fac-to-mer* isomerization triggers hydride transfer from Mn(I) complex *fac*-[(dppm)Mn(CO)₃H] // *Chemical Communications*. – 2022. – V. 58. – P. 5017-5020.

Автор:

Руководитель:

(Гуляева Е.С.)

(Филиппов О.А.)

(Осипова Е.С.)

02.03.2023

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ АМИН-БОРАНОВ КОМПЛЕКСАМИ 3-d МЕТАЛЛОВ

САРАЧЕНО Даниэле

аспирант 2-го года

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Гуляевой Екатерины Сергеевны

Водородная энергетика, использующая водород в качестве альтернативного углеводородному топливу носителя энергии, может стать решением одной из социально-экономических задач ближайшего будущего по устойчивому снабжению энергией потребителей. Поскольку водород представляет собой лёгкое газообразное вещество и образует взрывоопасную смесь с воздухом даже в малых концентрациях, вопрос разработки систем для безопасного хранения и транспортировки водорода высокой чистоты является актуальным для развития водородной энергетики [1]. Например, в качестве систем хранения водорода могут быть использованы амин-бораны ($R^1_xNH_{(3-x)}BH_{(3-y)}R^2_y$; $R^1, R^2 = \text{Alkyl, Ph}$), представляющие собой неорганические аналоги углеводов. Эти стабильные на воздухе химические соединения обладают высокой гравиметрической плотностью водорода (до 19,5 масс. % H_2) и способны дегидрироваться в мягких условиях ($< 100^\circ C$) с выделением водорода высокой чистоты [2].

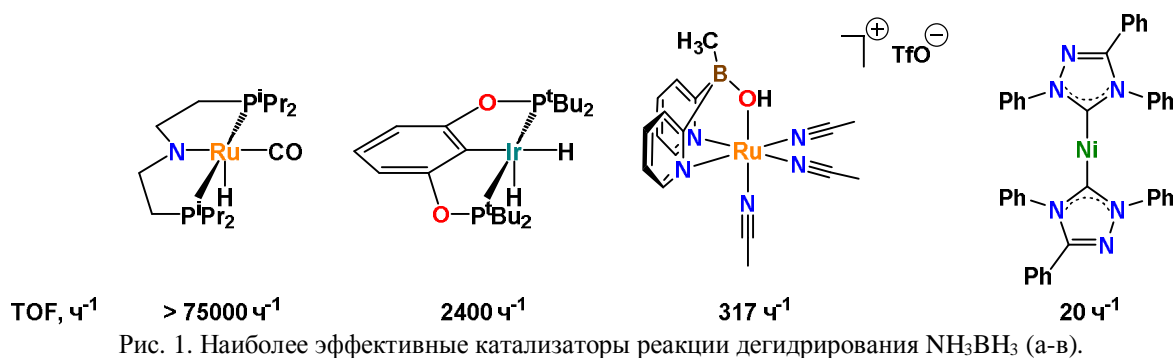


Рис. 1. Наиболее эффективные катализаторы реакции дегидрирования NH_3BH_3 (а-в).

Каталитическое дегидрирование амин-боранов в присутствии комплексов переходных металлов даёт возможность контролировать условия реакции и количество получаемого водорода. На данный момент наиболее распространёнными катализаторами этого процесса являются комплексы переходных металлов, большая часть которых основана на металлах платиновой группы (Рис. 1) [3]. В связи с чем, разработка альтернативных вариантов с использованием более дешёвых и менее токсичных 3d металлов (Sc, Ti, Cr, Mn, Zn, Fe, Co, Ni) представляет значительный экономический и экологический интерес. В рамках данного доклада был собран и обобщён материал о наиболее эффективных каталитических системах дегидрирования амин-боранов (NH_3BH_3 , Me_2NHBH_3) на основе 3d металлов в сравнении с системами использующих комплексы благородных металлов.

- [1] Marder T. B. Will we soon be fueling our automobiles with ammonia–borane? //Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – Т. 46. – №. 43. – С. 8116-8118.
- [2] Golub I. E. et al. dihydrogen bond intermediated alcoholysis of dimethylamine–borane in nonaqueous media //The Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Т. 119. – №. 16. – С. 3853-3868.
- [3] Rossin A., Peruzzini M. Ammonia–borane and amine–borane dehydrogenation mediated by complex metal hydrides //Chemical reviews. – 2016. – Т. 116. – №. 15. – С. 8848-8872.

Автор:

Основной докладчик:

(Д. Сарачено), 16.03.2023

(Е.С. Гуляева), 16.03.2023

СИНТЕЗ ИЗОКУМАРИН-ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОХИНОЛИНИЕВЫХ КАТИОНОВ С ПОМОЩЬЮ КАСКАДНОЙ РОДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ СН АКТИВАЦИИ/АННЕЛИРОВАНИЯ

АРСЕНОВ Михаил Анатольевич

аспирант 2-го года

лаборатория **Пи-комплексов переходных металлов, №102**

Ранее нами было показано, что изокумарины являются перспективным блоком для создания OLED устройств вследствие высокой стабильности и наличия эффекта, индуцированного агрегацией излучения (AIE) [1,2]. Обычно изокумарины рассматриваются как акцепторный блок при построении донорно-акцепторных люминофоров. Напротив, в данной работе впервые было предложено использовать изокумарины как донорную группу, а положительно заряженные изохинолиновые производные как акцептор.

Изокумарин-замещенные изохинолиНИЕВЫЕ катионы были синтезированы при помощи каскадной родий-катализируемой СН активации (Рисунок 1). Преимущество данного подхода заключается в том, что он осуществляется *one-pot* и основан на использовании легкодоступных исходных соединений: ароматических альдегидов, аминокислот и ацетиленов. Однако, направление реакции строго зависит от донорно-акцепторных свойств вступающих во взаимодействие субстратов. Например, в зависимости от заместителей в альдегиде вместо изохинолиНИЕВЫЕ фрагмента также могут образовываться имины инденонов или амин-замещенные индены.

В докладе также будут обсуждаться фотофизические свойства синтезированных соединений.

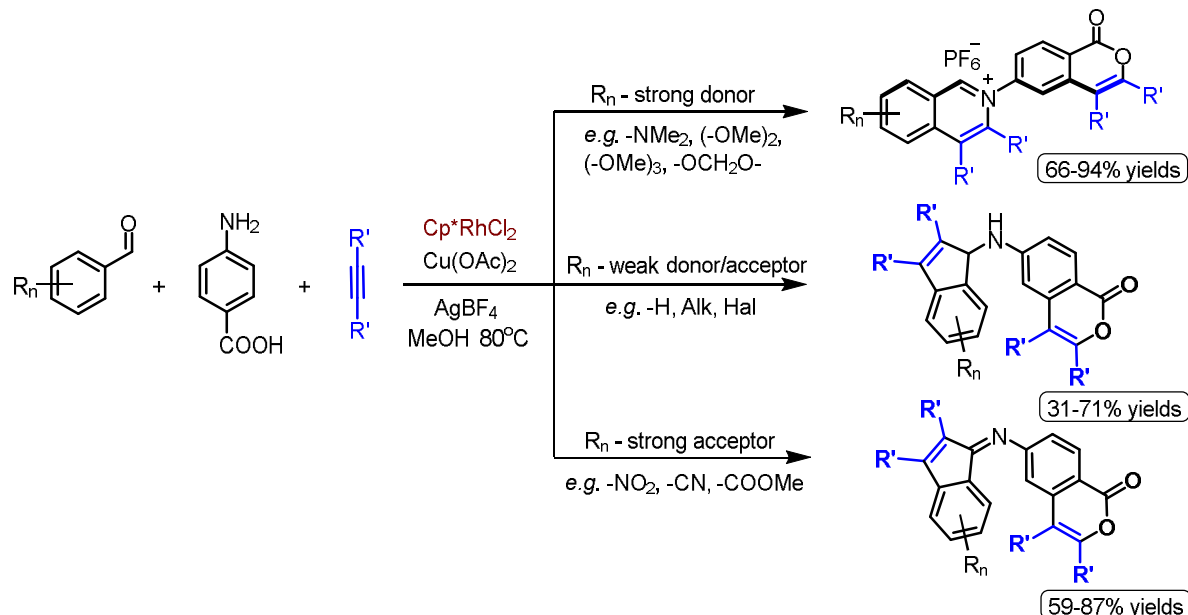


Рисунок 1.

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.
 [2] M.A. Arsenov, Y. V. Fedorov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, D. A. Loginov, *Dyes and Pigments*, **2022**, 206, 110653.

Автор: _____

Арсенов М.А.

Руководитель: _____

Логинов Д.А.

02.03.2023

КЛЮЧЕВЫЕ СТАДИИ РОДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ С-Н АКТИВАЦИИ

БОТЕЗАТУ Анатолий

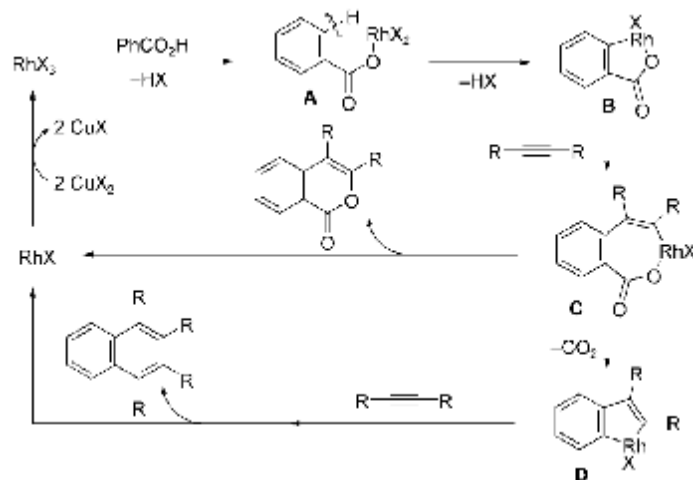
аспирант 1-го года

1.4.3 «Органическая химия», 1.4.4 «Физическая химия»

Содоклад к работе Арсенова Михаила Анатольевича

Одним из основных подходов к повышению региоселективности реакций С-Н активации, катализируемых комплексами родия(III), является использование эффекта координации функциональной группы субстрата (карбоксильной, гидроксо, иминной, амидной и др.) с металлическим центром катализатора [1]. Данный метод привлекает значительный интерес исследователей, поскольку позволяет из относительно простых и доступных молекул в одну стадию получать гетероатомные полиароматические соединения с высокой эффективностью и атом-экономичностью. Подобные соединения широко используются в качестве фотоактивных материалов при разработке OLED устройств [2].

Схема 1. Механизм окислительного сочетания бензойной кислоты с алкинами [1].



На схеме 1 представлен механизм получения производного изокумарина из бензойной кислоты. Каталитический цикл состоит из трех ключевых стадий, первой из которых является координация комплекса родия по карбоксильной группе (A), с последующей С-Н активацией *ortho*- положения субстрата (B). Дальнейшее встраивание молекулы алкина приводит к образованию семичленного циклического интермедиата (C). На последнем этапе происходит восстановительное элиминирование с образованием изокумарина и одновременной регенерацией каталитически активной частицы в присутствии окислителя.

Направление отдельных стадий каталитического цикла определяется множеством факторов, включая природу лиганда катализатора, структуру субстрата и условия реакции, что может приводить к реализации ее альтернативных путей (D) [3]. Оптимизация данных параметров позволяет максимизировать эффективность реакции в зависимости от поставленных исследователем задач.

Список литературы:

1. T. Satoh, M. Miura, *Chem. A Eu. J.*, 2010, **16**, 11212–11222.
2. M. A. Arsenov, D. A. Loginov, *INEOS OPEN*, 2021, **4**, 133–139.
3. I. Funes-Ardoiz, F. Maseras, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 2764–2767.

Автор:

Основной докладчик:

Ботезату А.

Арсенов М.А.

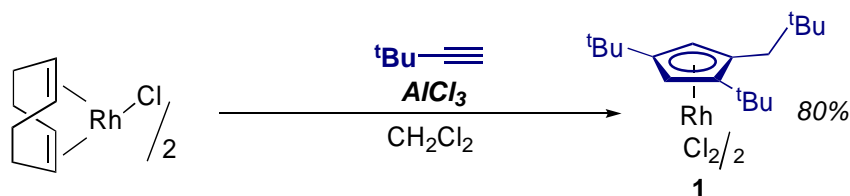
СИНТЕЗ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ ИЗ ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТИЛЕНА

КОЛОС Андрей Владимирович

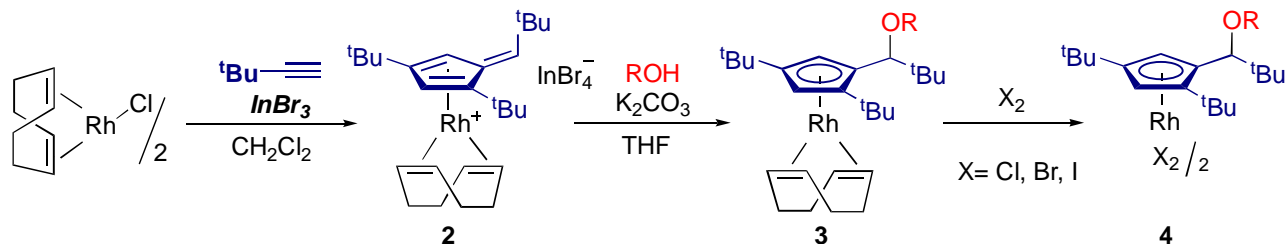
аспирант 2-го года

Лаборатория **Функциональных элементоорганических соединений, №133**

Циклопентадиенильные комплексы родия широко применяются для каталитических превращений. Ранее в нашей лаборатории был получен катализатор **1** позволяющий получать изохинолиноны с выдающейся селективностью. Целью нашей работы стала оптимизация синтеза катализатора и модификация его структуры. Мы обнаружили, что реакция $[(cod)RhCl]_2$ с трет-бутилацетиленом в присутствии $AlCl_3$ позволяет получить катализатор **1** всего в одну стадию с выходом 80% вместо описанного ранее трехстадийного синтеза (См. тезисы содоклада).



Использование вместо $AlCl_3$ кислоты Льюиса не склонной к гидролизу ($InBr_3$) позволяет остановить реакцию на стадии промежуточного фульвенового комплекса **2**. Присоединение спиртов и воды к комплексу **2** приводит к образованию функциональных циклопентадиенильных производных **3**. Используя различные спирты, удается значительно менять стерическое экранирование атома родия лигандом, тем самым контролировать каталитическую активность. Комплексы родия **3** реагируют с галогенами с образованием либо димерных 18-электронных, либо мономерных 16-электронных продуктов **4**.



В результате исследования был разработан удобный подход к синтезу родиевых катализаторов с замещенными циклопентадиенильными лигандами.

Список публикаций

- 1 A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina and D. S. Perekalin, *Organometallics*, 2022, **41**, 3038–3043.
- 2 A. V. Kolos and D. S. Perekalin, *Mendeleev Commun.*, 2021, **31**, 1–7.
- 3 A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, B. Sundararaju and D. S. Perekalin, *Organometallics*, 2021, **40**, 3712–3719.
- 4 R. A. Pototskiy, A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina and D. S. Perekalin, *European J. Org. Chem.*, 2020, **2020**, 6019–6025.

Автор

А.В. Колос

Руководитель

д.х.н. Д.С. Перекалин

02.03.2023

КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ С ОБЪЕМНЫМ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ, ПОСТРОЕННЫМ ИЗ ТРЁХ МОЛЕКУЛ ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТИЛЕНА

КОЗЛОВ Андрей Сергеевич

аспирант 3-го года

1.4.3 «Органическая химия»

Содоклад к работе Колоса Андрея Владимировича

Катализируемые Rh(III) реакции СН-активации являются важным методом синтеза различных соединений, в том числе лекарственных препаратов и флюорофоров. Однако контроль над хемо- и региоселективностью СН-активации представляет собой непростую задачу. В этой связи становится актуальной разработка новых селективных катализаторов.

Недавно в лаборатории функциональных элементоорганических соединений №133 были получены комплексы **3** с объёмным циклопентадиенильным лигандом (схема 1). Синтез этого катализатора проводят в три стадии. Сначала из коммерчески доступного $[(cod)RhCl]_2$ получают фульвеновый комплекс **1** путем [2+2+1] циклотримеризации трет-бутилацетилена в координационной сфере родия в присутствии серебра(I). Присоединение к фульвеновому комплексу гидрида приводит к образованию циклопентадиенильного комплекса **2**, который на следующей стадии окисляют галогенами до комплекса Rh(III) **3**. Следует отметить, что такой циклопентадиенильный лиганд планарно хирален, поэтому комплексы **3** образуются в виде рацемической смеси. Рацематы могут быть разделены на индивидуальные энантиомеры перекристаллизацией аддуктов иодидного производного **3** с (*S*)-пролином и последующей обработке иодоводородом. Таким образом становится возможным использование данного катализатора в асимметрическом синтезе.

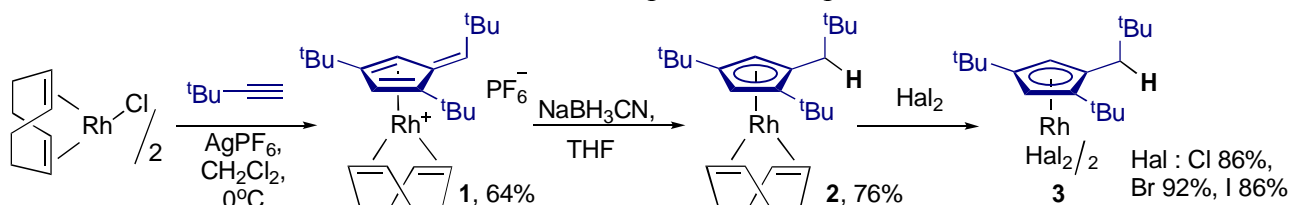


Схема 1. Получение соединений состава $[(C_5H_2^tBu_2CH_2^tBu)RhHal_2]_2$.

Комплексы **3** были применены в синтезе дигидроизохинолонов из арилгидроксамовых кислот и олефинов. В отличие от $[Cp^*RhCl]_2$, приводящего к образованию смеси 3- и 4-замещённых дигидроизохинолонов, в присутствии **3** происходит селективное образование 4-замещённых дигидроизохинолонов (Схема 2).

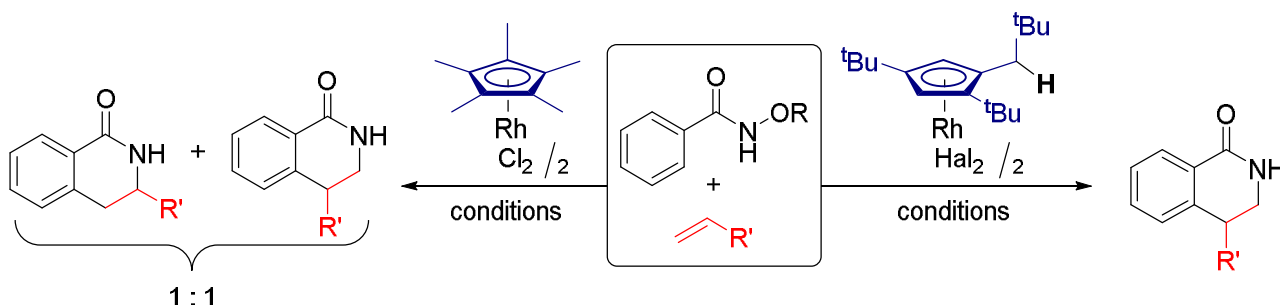


Схема 2. Применение **3** для синтеза 4-замещённых дигидроизохинолонов.

Список литературы:

1. E. A. Trifonova, N. M. Ankudinov *et al* *Angew. Chemie Int. Ed.* 2018, 57, 7714–7718.
2. E. A. Trifonova, N. M. Ankudinov *et al* *Chem. - A Eur. J.* 2018, 24, 16570–16575.

Автор:

Основной докладчик:

/Козлов А.С.

/Колос А.В.

16.03.2023

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АМИДИНОВ НА ОСНОВЕ НИДО-КАРБОРАНА

БОГДАНОВА Екатерина Васильевна

аспирант 3-го года

лаборатория Аллюминий- и борорганических соединений, №104

Полусэндвичевые комплексы переходных металлов на основе *нидо*-карборана, представляют интерес в качестве потенциальных катализаторов в некоторых важных процессах, таких как полимеризация метилметакрилата, реакции переноса карбена и др. В связи с этим за отчетный период были получены и изучены комплексы родия и рутения **1-5**.

Полусэндвичевый комплекс родия **1** получен на основе амидинового производного *нидо*-карборана 10-PrNHC(Et)=HN-7,8-C₂B₉H₁₁. Координация дикарболлидного лиганда с металлом происходит по η⁵-типу [1].

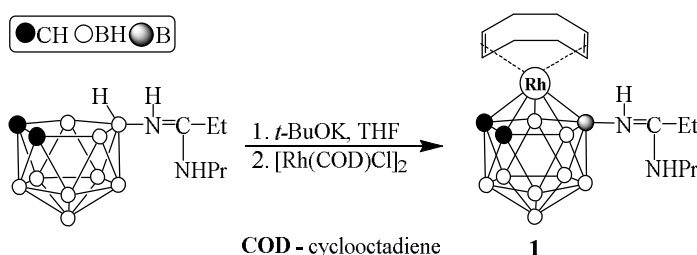


Схема 1. Получение родиевого комплекса **1**.

В результате взаимодействия карбораниламида 10-MeO(CH₂)₂NHC(Et)=HN-7,8-C₂B₉H₁₁ с трифенилфосфиновым комплексом хлорида рутения(II) [Ru(PPh₃)₃Cl₂] получен комплекс **2**, который оказался неустойчив при выделении. Но при последующем добавлении к реакционной смеси бидентантных фосфиновых лигандов была получена и выделена серия комплексов **3-5**. Для описанных рутениевых комплексов **2-5** помимо η⁵-координации с дикарболлидным дианионом, также наблюдается координация бокового заместителя с металлом-комплексобразователем.

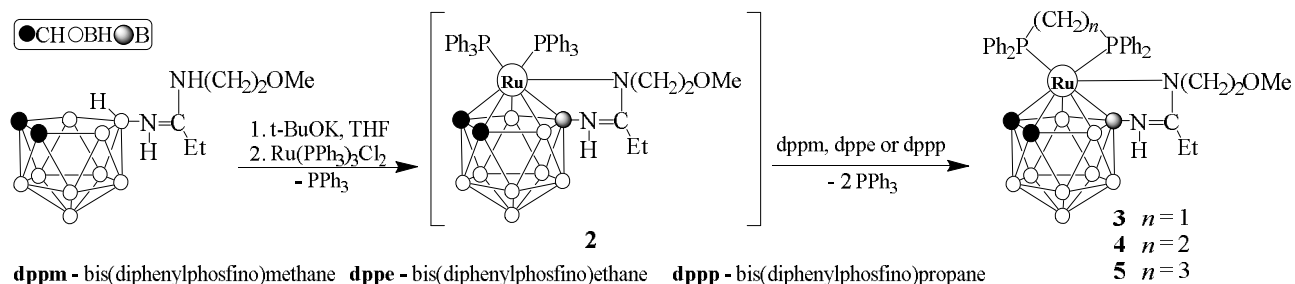


Схема 2. Получение фосфиновых комплексов рутения с *нидо*-карборановым лигандом.

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

Список литературы

[1] M. Y. Stogniy, E. V. Bogdanova, S. A. Anufriev, I. B. Sivaev, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2022, **67**(10), 1537–1544.

Автор:

Богданова Е.В.

Руководители:

Сиваев И.Б.

Стогний М.Ю.

АМИДИНЫ В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ

СТАЦЕНКО Татьяна Геннадьевна

аспирант 2-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Богдановой Екатерины Васильевны

Амидины – азотистые производные карбоновых кислот общей формулы $R_1C(=NR_2)NR_3R_4$ (рис. 1). Они сочетают свойства азометиноподобной двойной связи $C=N$ с амидоподобной одинарной связью $C-N$, имеющей некоторый характер частичной двойной связи.

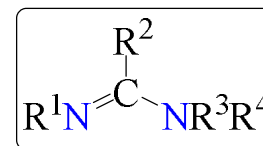


Рисунок 1. Амидин.

Производные амидина находят широкое применение в катализе, в качестве лигандов. Координация атома металла может происходить как по одному, так и по двум атомам азота (рис. 2). Амидиновый фрагмент достаточно лабилен, что позволяет стабилизировать металл в отсутствие других донорных лигандов [1].

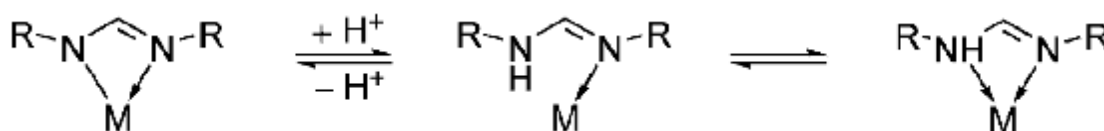
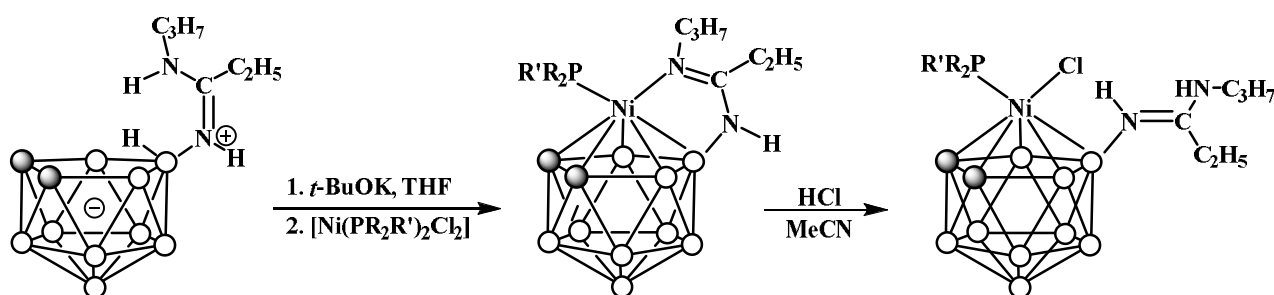


Рисунок 2. Варианты координации амидинового фрагмента с атомом металла.

Отдельное внимание стоит уделить амидинам, полученным на основе *нидо*-карборана, который сам может выступать в качестве лиганда. В этом случае могут образовываться металлокомплексы, содержащие два разных типа координации с атомом металла (κ и η^5) [2]. В таких комплексах в κ -координации с металлом участвует один из атомов азота амидинового фрагмента, а открытая пентагональная грань *нидо*-карборана дает η^5 -координацию [3-4]. Кроме того, под действием различных реагентов можно обратимо разорвать κ -координирование с атомом азота (рис. 3) [3].

Рисунок 3. Получение металлокомплексов на основе *нидо*-карборансодержащих амидинов.

Список литературы:

1. Bertogg A. and Togni A. *Organometallics* **2006**, 25, 622-630.
2. Stogniy M. Y. et al. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2020**, 909, 121111.
3. Stogniy M. Y. et al. *Dalton Transactions*. **2021**, 50(14), 4967-4975.
4. Stogniy M. Y. et al. *Crystals*. **2021**, 11(3), 306.

Автор:

Основной докладчик:

/Т.Г. Стаценко/ 16.03.23

/Е.В. Богданова/ 16.03.23

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ГИДРИДОВ

МАРГАНЦА ПРИ ПЕРЕНОСЕ ПРОТОНА И ГИДРИД-ИОНА

КОВАЛЕНКО Сергей Александрович

выпускник специалитета РХТУ им. Менделеева ВХК РАН

лаборатория Гидридов металлов, №119

В современном гомогенном катализе чаще всего используются благородные металлы, однако в последнее время активно ведется поиск альтернатив на основе 3d-металлов. Использование комплексов марганца в реакциях (де)гидрирования началось сравнительно недавно, и было показано, что они не уступают в эффективности, а иногда и превосходят их аналоги на основе железа, кобальта и др.

Важнейшими стадиями таких реакций являются процессы переноса ионов водорода (H^+/H^-) с образованием нековалентно связанных аддуктов и гидридов металлов в качестве интермедиатов. Целью работы было исследование способности серии гидридных трикарбонильных комплексов марганца $(CO)_5-nMnL_nH$ выступать в качестве доноров протона и гидрид-иона (схема 1).

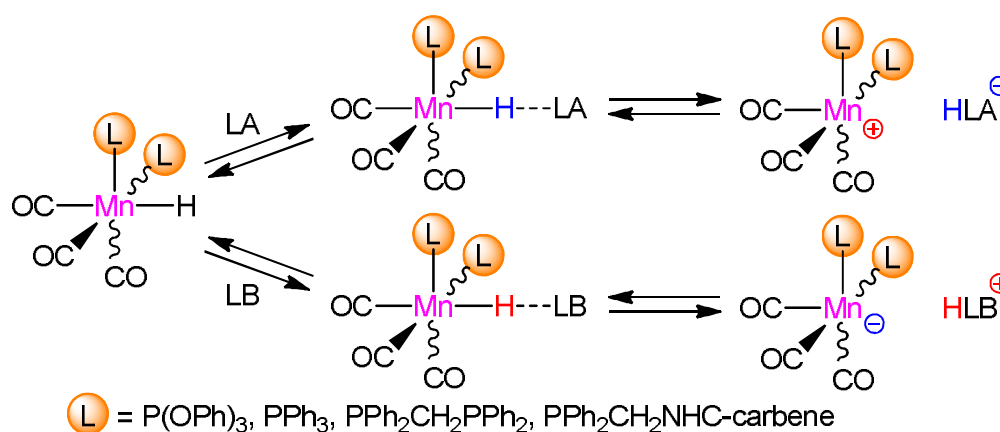


Схема 1.

Взаимодействие гидридов марганца с кислотами и основаниями Льюиса различной силы и природы было исследовано с помощью ИК (ν_{CO}) и ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P) спектроскопии в широком диапазоне температур (160-298 К). Полученные спектральные данные позволили рассчитать термодинамические и кинетические параметры процессов переноса протона и гидрид-иона. Для гидридных комплексов с бидентатными лигандами на примере *fac*-(dppm) $Mn(CO)_3H$ было показано, что механизм переноса гидрид-иона включает образование меридиональных изомеров, обладающих более высокой гидридностью [1].

Список публикаций:

1. E. S. Osipova, E. S. Gulyaeva, N. V. Kireev, S. A. Kovalenko, C. Bijani, Y. Canac, D. A. Valyaev, O. A. Filippov, N. V. Belkova, E. S. Shubina. *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 5017.

Автор:

(Коваленко С.А.)

Руководитель:

(Осипова Е.С.)

02.03.2023

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗИДОКУМАРИНОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МЕТОК НА ПРИМЕРЕ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

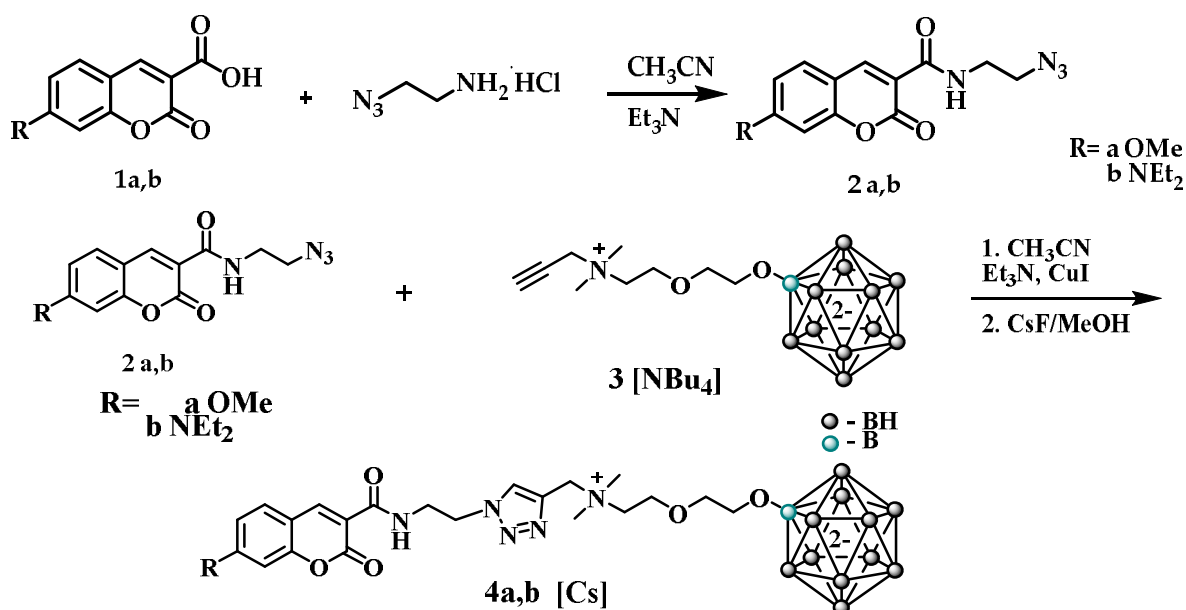
СЕРДЮКОВ Александр Андреевич

Выпускник магистратуры РГУ-МИРЭА

лаборатория **Алюминий- и борорганических соединений, №104**

Кумарины являются важным классом натуральных продуктов, которые проявляют различные биологические активности, такие как антипролиферативные, противораковые, анти-НСV, анти-ВИЧ, анти-альцгеймеровские, противомаларийные, антибактериальные и противотуберкулезные. деятельности. Известно, что наряду с биологической активностью кумарины обладают уникальными флуоресцентными свойствами, особенно замещенные электронодонорной группой в положении С-7 и электроноакцепторной группой в положении С-3 кумаринового фрагмента.

Синтезированы новые флуоресцентные 7-метокси- и 7-(диэтиламино)-кумарины, модифицированные азидогруппой в боковой цепи. Изучены их фотофизические свойства и особенности структур монокристаллов. Для демонстрации возможности флуоресцентного мечения были синтезированы конъюгаты полученных кумаринов с клозо-додекаборатным производным, содержащим терминальную тройную связь, реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения с использованием CuI в качестве катализатора.



Автор:

Руководители:

_____ А.А. Сердюков

_____ Ю.Н. Ласькова

02.03.2023

ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ЛИГАНДОВ

КУТУМОВ Сергей Петрович

аспирант 4-го года

лаборатория **Функциональных соединений элементов IV-й группы, № 134**

В последние годы объектом интенсивных исследований в области пористых материалов стали аналоги цеолитов на основе органических соединений – водородно-связанные каркасные полимеры (НОФ-ы – Hydrogen-bonded Organic Framework) и координационные металл-органические каркасные полимеры (МОФ-ы – Metal Organic Framework). Их ключевыми особенностями являются потенциально высокая удельная поверхность и возможность настройки их свойств, исходя из структуры строительных блоков – органических полифункциональных лигандов (в случае и НОФ-ов, и МОФ-ов) и металлических узлов (в случае МОФ-ов), которые представляют собой ионы или кластеры металлов. С помощью комбинирования различных блоков можно изменять и совершенствовать: размер и геометрию пор; каталитические, газоразделительные и др. свойства; термостойкость; химическую стабильность; гидрофобность и т.д. К настоящему времени сотни органических лигандов – как простых бифункциональных (к примеру, терефталевая кислота), так и более сложных, несущих несколько (три и более) связывающих функциональных групп (синтез которых представляет трудную, как правило, 5-8 стадийную задачу) – были предложены для синтеза МОФ-ов. Однако, лиганды на основе кремнийорганических соединений, в частности функционализированных органосилоксанов, до недавнего времени почти не рассматривались в таком качестве. Одной из основных причин этого являлась проблема функционализации органосилоксанов. В последние годы были разработаны методы, которые открыли доступ к таким структурам. Кремнийорганические лиганды обладают рядом преимуществ по сравнению с карбоцепными аналогами, например, более высокой термостойкостью и гидрофобностью, а также более простыми синтетическими путями к получению сложных полифункциональных лигандов.

В рамках данной работы предложен ряд стереорегулярных циклических карбоксифенилсилоксанов (**8-12**) в качестве ключевых строительных блоков для сборки как НОФ-ов, так и МОФ-ов. Карбоксифенилсилоксаны **8-12** получены жидкофазным аэробным окислением из соответствующих стереорегулярных толилсилоксанов **3-7**. Стереоселективность получения *цис*-тетра(толил)циклотетрасилоксанов **6,7** обеспечивалась использованием известной методики гидролитической конденсации три(алкокси)силанов **2**, в то время как для селективного получения *транс*-тетра(*пара*-толил)циклотетрасилоксана **3** и окта(*пара*-толил)циклотетрасилоксана **5** был предложен новый оригинальный метод (Схема **1, А**) [1]. Таким образом, кремнийорганические лиганды **8-12** для НОФ-ов и МОФ-ов получены из коммерчески доступных алкоксисиланов в 2-3 синтетические стадии.

Использование комплекса физико-химических методов анализа: ИК-спектрометрии, масс-спектрометрии, элементного анализа, гель-проникающей хроматографии, рентгено-структурного анализа (РСА), 1D и 2D ЯМР спектроскопии на ^1H -, ^{13}C - и ^{29}Si -ядрах – позволило охарактеризовать полученные соединения (**3-12**). Карбоксифенилсилоксаны **8,11,12** в кристаллическом состоянии способны формировать 1D, 2D и 3D НОФ-ы, что было подтверждено с помощью РСА. Методами ТГА/ДСК была доказана высокая термостойкость как надмолекулярной (т.е. НОФ-ов, образующихся из **8,11,12**; до 250 °С), так и молекулярной (до 400 °С) структуры соединений **8,11,12** (Схема **1, А**).

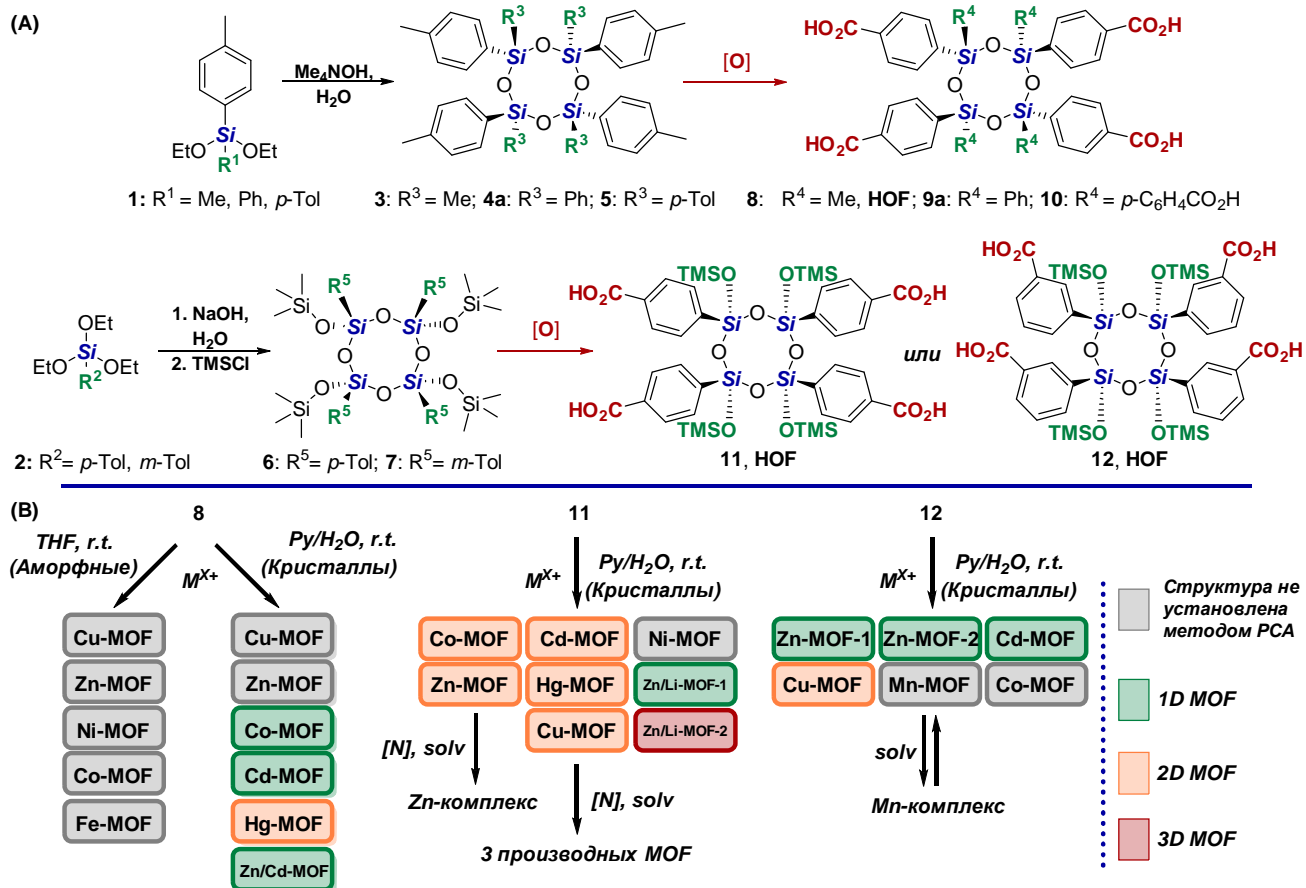


Схема 1

Разработаны способы получения кристаллических и аморфных MOF-ов из кремнийорганических лигандов **8,11,12** и солей переходных металлов в относительно мягких условиях (при 25 °С, 1 атм.), по сравнению с классическими сольво-термическими (>100 °С, >1 атм.) методами (Схема 1, В). С использованием PCA установлено строение ряда полученных кристаллических MOF-ов и их производных (Схема 1, В). Из лиганда **8** образуются, главным образом, цепные 1D MOF-ы, в то время как из лиганда **11** – слоистые 2D MOF-ы. Лиганд **12** имеет склонность к формированию как 1D MOF-ов, так и слоистых 2D MOF-ов и гибридных 1D HOF-MOF-материалов, в структуре которых присутствуют как водородные, так и координационные связи. В разработанных условиях получен также 3D MOF на основе лиганда **11** и гетерометаллического цинк-литиевого кластера. Исследована стабильность полученных MOF-ов при действии органических кислот, ряда азотистых оснований и/или растворителей различной природы, которая определяется природой компонентов и структурой каркасов. Кристаллические и аморфные MOF-ы, проявившие высокую устойчивость к замене растворителя, активировались в сверхкритическом CO₂ и характеризовались методами ТГА и низкотемпературной адсорбции азота. Большинство активированных MOF-ов обладают высокой термостойкостью (~300-400 °С) и гидрофобностью, при этом часть из них обладает умеренной удельной поверхностью ($S_{\text{ВЕТ}}$ ~100-150 м²/г).

Список публикаций

1. Goncharova I.K., Kutumov S.P., Novikov R.A., Shiryaeva T.Y., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Arzumanyan A.V. *J. Organomet. Chem.*, **2022**, 978, 122482.

Автор:

Руководитель:

Кутумов С.П.

с.н.с., к.х.н. Арзуманян А.В.

02.03.23

РЕЦИКЛИЗУЕМАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ГЕТЕРОФАЗНОГО ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ШИРЯЕВА Татьяна Юрьевна

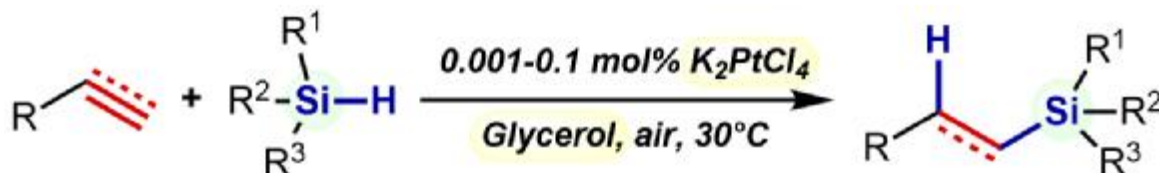
аспирант 1-го года

группа **Функциональных соединений элементов IV группы, №134**

Гидросилилирование представляет собой реакцию присоединения Si–H-фрагмента по кратной C=C-связи. Данная реакция является наиболее крупномасштабным примером применения гомогенного катализа в промышленности и одним из основных методов получения кремнийорганических соединений.

В настоящее время гидросилилирование чаще всего проводят в присутствии гомогенных катализаторов на основе платиновых комплексов. Несмотря на высокую активность этих катализаторов, их высокая стоимость, образование коллоидной платины и проблема ее отделения от продуктов приводят к ряду научно-технических, экономических и экологических проблем. Одним из путей их решения является переход к рециклизуемым гетерогенным или гетерофазным (бифазным) катализаторам.

Данная работа посвящена исследованию и разработке новых рециклизуемых катализаторов для гетерофазного гидросилилирования. Предложена двухкомпонентная каталитическая система, состоящая из коммерчески доступного платинового предкатализатора (K_2PtCl_4), а также дешевого и “зеленого” растворителя – глицерина, получаемая их смешением при комнатной температуре. Данная каталитическая система может быть многократно использована (более 50 раз), давая количественные выходы продукта.



R - alkyl, aryl

R¹, R², R³ - alkyl, aryl, O[Si]

Схема 1. Pt-катализируемое гетерофазное гидросилилирование

Реакции протекают с высокой скоростью (от 5 мин на один цикл) при комнатной температуре и низкой загрузке катализатора (0.001-0.1 mol% Pt). Подход применим к широкому ряду ненасыщенных соединений – интернальным или терминальным алкенам и алкинам, а также алкил-, фенил- и силокси-содержащим гидросиланам. В большинстве случаев реакция протекает с высокой *анти*-Марковниковской селективностью, давая высокие выходы (до 95-99%). Продукт может быть отделен от каталитической системы простой декантацией. Метод является масштабируемым до граммовых количеств.

Автор:

Руководитель:

Ширяева Т.Ю.

с.н.с., к.х.н. Арзуманян А.В.

02.03.2023

[M]-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич
аспирант 3-го года

1.4.7 «Химия высокомолекулярных соединений»
Содоклад к работе Ширяевой Татьяны Юрьевны

Функционализированные кремнийорганические соединения и полимеры находят широкое применение практически во всех отраслях промышленности. Материалы на их основе обладают такими свойствами как термическая стойкость, морозостойкость, высокие изоляционные характеристики, устойчивость к ультрафиолетовому излучению и биологическая инертность [1].

Одним из основных путей модификации кремнийорганических соединений является каталитическое гидросилилирование замещённых олефинов. В промышленности, как правило, данная реакция осуществляется в присутствии гомогенных катализаторов на основе Pt в среде органических растворителей [2]. Однако существуют (а также активно разрабатываются) и другие способы проведения данного процесса (Схема 1).

Гомогенный катализ (Pt)	Гомогенный катализ (не Pt)	Гетерогенный катализ	Гетерофазный катализ
$Pt_2(dvtms)_3$ в ксилоле (к. Карстедта); H_2PtCl_6 в ИПС (к. Спайера); [Pt] в октаноле (к. Ламоро); NHC-Pt (к. Марко).	Катализаторы на основе 3d металлов; Катализаторы на основе Rh или Ir.	Металлы на твёрдом пористом носителе; На полимерном носителе с лигандами.	Системы с ионными жидкостями; Системы без ионных жидкостей.

Схема 1. Способы осуществления катализа реакции гидросилилирования

Несмотря на высокую каталитическую активность гомогенных платиновых катализаторов, они применимы лишь для ограниченного ряда субстратов, могут дезактивироваться примесями, часто содержащимися в реагентах, а также имеют высокую стоимость [2]. Кроме того, в условиях гомогенного катализа невозможно отделение катализатора от реакционной массы и её повторное использование. Поэтому в настоящее время остро стоит вопрос разработки других каталитических систем, более эффективных, дешёвых и экологичных. Основные направления: создание катализаторов на основе переходных металлов 3d-ряда (Fe, Co, Ni) [3], а также переход на гетерогенные [4] и гетерофазные катализаторы, позволяющие отделять продукты реакции от катализатора [5].

Список литературы:

1. H.H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner, *Silicones in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000, pp. 675-708.
2. B. Marciniak, *Hydrosilylation*, Springer, Dordrecht, 2009, 408 P.
3. J. V. Obligacion, P.J. Chirik, *Nat. Rev. Chem.* 2018, **2**, 15–34.
4. L.D. Almeida, H. Wang, K. Junge, X. Cui, M. Beller, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2021, **60**, 550–565.
5. C. Xu, B. Huang, T. Yan, M. Cai, *Green Chem.* 2018, **20**, 391–397.

Автор

И.Н. Крижановский 16.03.2023

Основной докладчик

Т.Ю. Ширяева 16.03.2023

СИНТЕЗ И АНТИПРОЛИФЕРАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ КОНЬЮГАТОВ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА С АКРИДИНОМ

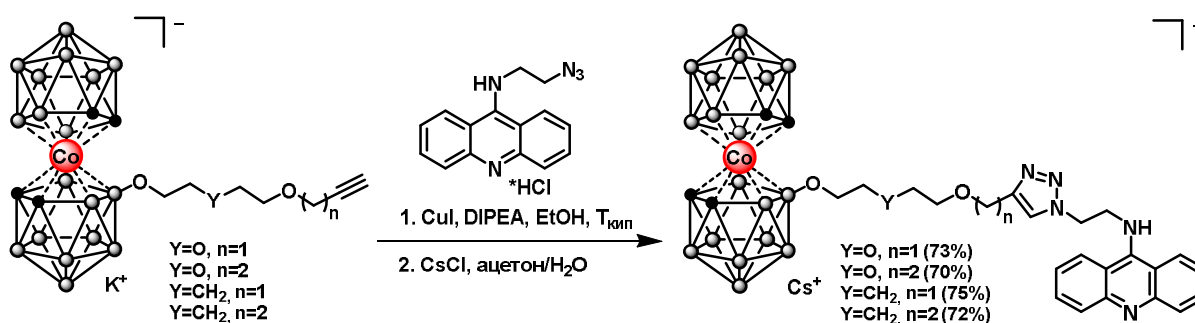
ДУДАРОВА Надежда Вадимовна

аспирант 3-го года

лаборатория Аллюминий- и борорганических соединений, №104

Бор-нейтронозахватная терапия рака (БНЗТ) – перспективный и развивающийся способ лечения онкологических заболеваний, который предполагает селективное накопление большого количества атомов бора в раковой клетке. Установлено, что успешность БНЗТ критически зависит от внутриклеточного накопления ^{10}B -содержащего препарата и усиливается, когда он локализуется в ядре клетки, где высокое облучение имеет большую вероятность повреждения ДНК. В этом отношении перспективными агентами для доставки атомов бора являются ДНК-связывающие агенты (ДНК-интеркаляторы), которые могут селективно проникать в ядро клетки. Среди большого количества таких соединений производные 9-аминоакридина представляют собой достаточно интересную группу гетероциклических соединений, которые характеризуются уникальным полуплоскостным и гидрофобным каркасом, который взаимодействует с различными биомолекулярными мишенями и могут селективно накапливаться в ядрах клеток и других клеточных органоидах, содержащих нуклеиновые кислоты. Таким образом, весьма перспективными в этом отношении представляются борсодержащие производные акридина, которые предполагается использовать в качестве потенциальных БНЗТ-агентов.

В представленной работе по Cu(I)-катализируемой реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения алкинов к азидам был получен ряд конъюгатов полиэдрических гидридов бора с 9-замещенным акридином, сравнительная антипролиферативная активность которых была изучена совместно с сотрудниками Химического факультета МГУ.



Автор:

Н.В. Дударова

Руководители:

проф., д.х.н. В.И. Брегадзе

к.х.н. А.А. Друзина

02.03.2023

АКРИДИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна

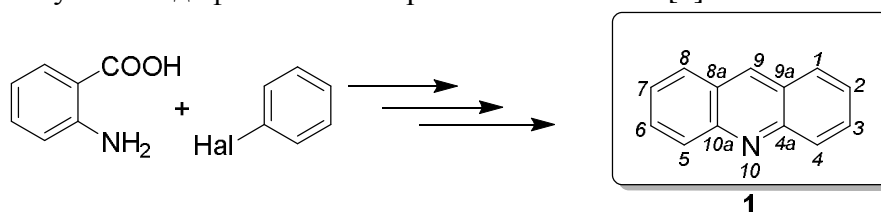
аспирант 3-го года

1.4.3 «Органическая химия»

Содоклад к работе Дударовой Надежды Вадимовны

Акридин **1** – одно из наиболее изученных *N*-содержащих гетероциклических соединений, нашедшее широкое применение в медицине и промышленности. В частности, производные акридина используются как пигменты и красители, являются антибактериальными, антималярийными, противоопухолевыми и противовирусными агентами [1], а также обладают свойствами ингибиторов коррозии [2]. Кроме того, акридины используются в качестве флуоресцентных материалов для визуализации биомолекул и в лазерных технологиях [3].

Существует несколько методов получения акридина и его производных, среди которых наиболее оптимальным является метод Ульмана – конденсация первичного амина с ароматическим галогенидом в присутствии сильной минеральной кислоты с последующей циклизацией промежуточной дифениламинокарбоновой кислоты [2].



Плоская циклическая структура акридинов с замкнутой цепью сопряженных связей позволяет им взаимодействовать с различными биомолекулами, а также действовать как интеркаляторы ДНК. Наличие таких уникальных биологических свойств делает молекулу акридина важным фармакофором. Однако, до сих пор существуют проблемы, ограничивающие использование акридинов в качестве биологически активных соединений – возможны побочные реакции, резистентность и низкая биодоступность [4]. В связи с этим, одним из важных и перспективных направлений, представляющих научный и практический интерес, является получение различных производных акридина как методами прямой функционализации, так и путём конъюгирования с различными биомолекулами. Среди прочих, чаще всего модификации подвергается положение С(9) акридинового кольца [5], что связано с наличием наибольшего дефицита электронной плотности, который делает его весьма реакционноспособным для нуклеофильных реакций.

В данной работе будут рассмотрены основные подходы к синтезу производных акридина и методы их функционализации, приводящие к получению нашедших применение на практике лекарственных средств.

Список литературы

1. J. Chiron, J.-P. Galy, *Synthesis*, 2004, **3**, 313-325.
2. L. K. M. O. Goni, M. A. J. Mazumder, D. B. Tripathy, M. A. Quraishi, *Materials*, 2022, **15**, 7560.
3. M. Gensicka-Kowalewska, G. Cholewinski, K. Dzierzbicka, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 15776-15804.
4. Д. В. Казак, Е. А. Дикусар, С. Г. Стёпин, *Вестник фармации*, 2021, **1**, 65-85.
5. M. Kozurkova, D. Sabolova, P. Kristian, *J. Appl. Toxicol.*, 2020, **41**, 175-189.

Автор:

Зеленцова М.В.

Основной докладчик:

Дударова Н.В.

16.03.2023

ГИДРИРОВАНИЕ КЕТОНОВ ИЗОПРОПАНОЛОМ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ИМИНОФОСФОНАМИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ РОДИЯ(III)

НЕКРАСОВ Роман Игоревич

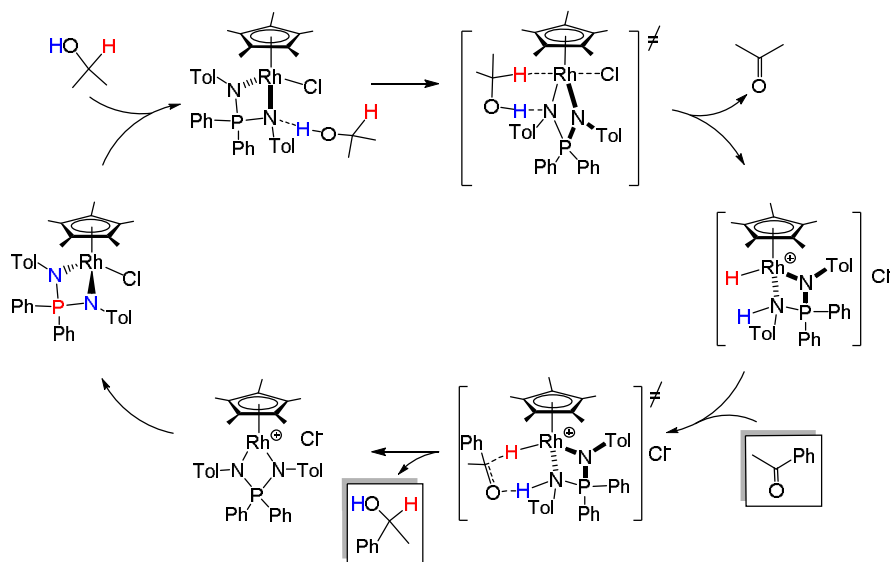
аспирант 2-го года

лаборатория **Металлоорганических соединений**, №101

Гидрирование является одним из важнейших процессов в органическом синтезе, при этом для проведения восстановления активно используются как водород, так и другие восстановительные агенты (муравьиная кислота, изопропиловый спирт и т.д.). Обычно катализаторами этого превращения выступают соединения переходных металлов.

Ранее в нашей группе была получена серия 18- и 16-электронных иминофосфонамидных (NPN) комплексов родия(III), структурно близким к комплексам Нойори-Икарья, являющихся активными катализаторами гидрирования карбонильных соединений изопропанолом. Повышенная основность атомов азота в 18 \bar{e} NPN-комплексах позволяет предположить их перспективность в этом процессе.

В каталитическом гидрировании кетонов изопропанолом наибольшую активность проявляют 18 \bar{e} NPN-комплексы родия [Cr^{*}RhCl(NPN)]. Были изучены кетоны различного строения, а также влияние добавок других противоионов и спиртов, установлены порядок по катализатору и субстрату и температурная зависимость скорости восстановления. Для установления скорость-определяющих стадий процесса был определен кинетический изотопный эффект при использовании изопропанола различной степени дейтерированности. На основании модельных и кинетических экспериментов был предложен механизм гидрирования.



Список публикаций:

1. R. Nekrasov, T. Peganova, I. Fedyanin, *et al. Inorg. Chem.* **2022**, 61, 40, 16081–16092

Автор

Некрасов Р.И.

Руководитель

к.х.н., с.н.с. Кальсин А.М.

02.03.2023

ХЭОС

КОМПЛЕКСЫ ПОЗДНИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА ВОДОРОДА

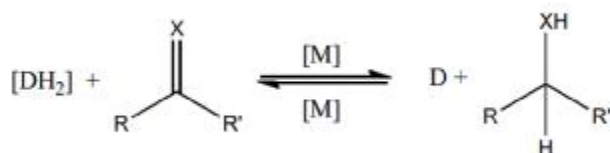
ТИЩЕНКО Никита Андреевич

аспирант 3-го года

1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

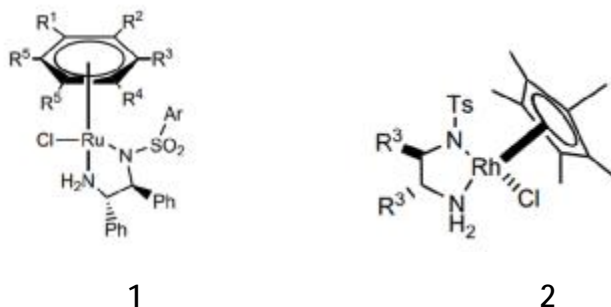
Содоклад к работе Некрасова Романа Игоревича

Гидрирование с переносом атома водорода, или трансферное гидрирование (ТН), представляет собой процесс восстановления, в котором участвуют доноры водорода, отличные от молекулярного H_2 . Впервые восстановление кетонов и альдегидов до соответствующих спиртов при помощи изопропанола было описано Меервейном, Пондорфом и Верлеем, в качестве катализаторов ими использовались алкоксиды алюминия и титана. В настоящее время подавляющим большинством катализаторов этого процесса являются соединения поздних переходных металлов, таких как рутений, иридий и родий, содержащие различные N, P, O, C, S-донорные лиганды.



X = O; NR

Важным аспектом применения трансферного гидрирования является возможность получения хиральных продуктов восстановления (амины и спирты) с высокой энантиоселективностью. Наиболее известными катализаторами асимметрического трансферного гидрирования (АТН) являются комплексы $(\eta^6\text{-arene})RuCl(N\text{-арилсульфонил-DPEN})$, разработанные Нойори и Икария (1 и 2).



Изучение каталитических систем на основе поздних переходных металлов активно продолжается. В частности, недавно синтезированные в Лаборатории металлоорганических соединений $18e^-$ и $16e^-$ пентаметилциклопентадиенильные комплексы родия(III) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)RhX(NPN)]$ являются изоструктурными и изоэлектронными аналогами комплексов Нойори и Икария, поэтому могут быть перспективными катализаторами в реакции восстановления кетонов.

Список используемой литературы:

1. R. I. Nekrasov, T. A. Peganova, I. V. Fedyanin, E. I. Gutsul, O. A. Filipov, N. V. Belkova and A. M. Kalsin *Inorg. Chem.*, 2022, 61, 40, 16081–16092.
2. Dong Wang and Dider Astruc *Chem. Rev.*, 2015, 115, 13, 6621–6686.

Автор:

Основной докладчик:

Н.А. Тищенко

Р.И. Некрасов

16.03.2023

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПЯТИЧЛЕННЫХ МЕТАЛЛАЦИКЛОКУМУЛЕНОВ. ПРОТОЛИЗ ЦИРКОНАЦИКЛОКУМУЛЕНОВОГО КОМПЛЕКСА И ЕГО РЕАКЦИЯ С БЕНЗОФЕНОНОМ

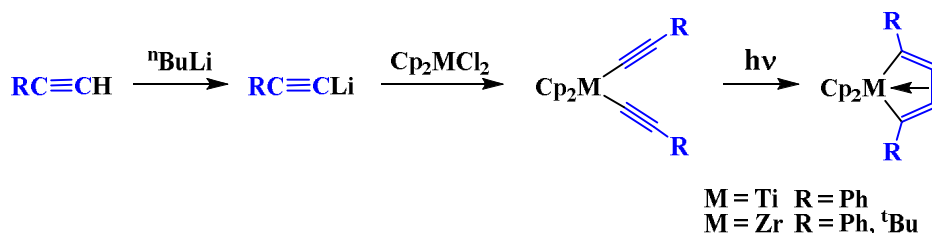
ФРОЛОВ Михаил Алексеевич

аспирант 1-го года

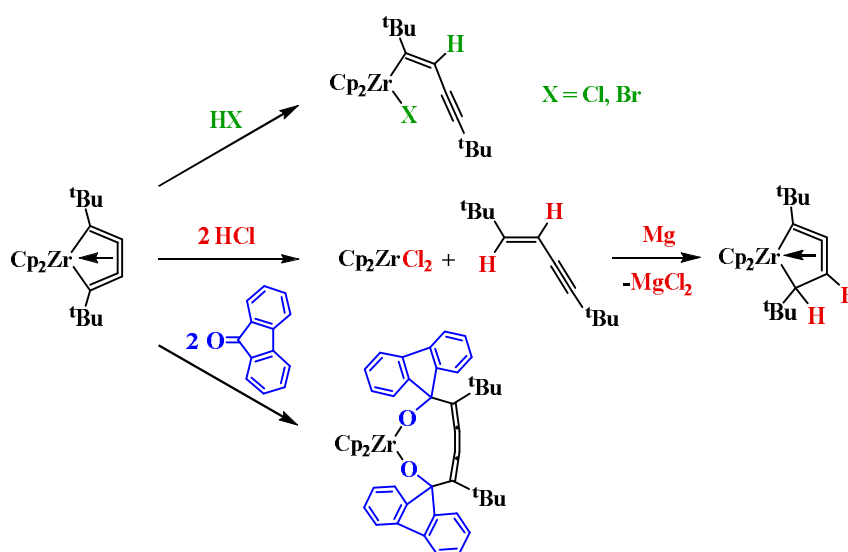
Лаборатория металлокомплексной активации малых молекул, №106

В последние десятилетия возникло новое направление элементоорганической химии – химия напряженных металлациклических систем. Одними из самых ярких представителей таких напряжённых циклов являются пятичленные металлациклокумуленовые комплексы металлов 4 группы. Несмотря на наличие в цикле этих соединений трёх кумулированных двойных связей, предполагающих необычное строение и уникальную реакционную способность, методы их синтеза и химические свойства к настоящему моменту недостаточно исследованы.

Большинство методов получения пятичленных металлациклокумуленов основывается на взаимодействии активных форм металлоценов с диацетиленами. Одной из целей диссертационного исследования является разработка новых методов синтеза таких комплексов, исходя из более дешевых и коммерчески доступных реагентов. В результате проведенной работы нами разработан простой метод получения пятичленных металлациклокумуленов $Cp_2M(\eta^4-RC_4R)$ исходя из Cp_2MCl_2 и монозамещенного ацетилена при фотовозбуждении диацетиленидов титаноценов и цирконоценов.



Другой целью работы является исследование химических свойств металлациклокумуленов. В отчетный период нами изучен протолиз цирконациклокумуленового комплекса $Cp_2Zr(\eta^4-{}^tBuC_4{}^tBu)$, а так же его взаимодействие с 9-флуореноном.



Автор:

Руководители:

Фролов М.А.
д.х.н. Бурлаков В.В.
к.х.н. Андреев М.В.
02.03.2023

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СТРОЕНИЕ ПЯТИЧЛЕННЫХ МЕТАЛЛАЦИКЛОКУМУЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОЦЕНОВ 4-ГРУППЫ

ЩУКИНА Анна Алексеевна

аспирант 3-го года

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Фролова Михаила Алексеевича

Металлациклокумулены представляют собой напряженные металлоциклические системы, содержащие три двойных связи в составе цикла, что обуславливает уникальное строение и интересные химические свойства данных соединений. Для получения пятичленных металлоциклокумуленов в основном используют реакции ацетиленов с высоко реакционноспособными металлоценовыми частицами Cp_2M ($M = Ti, Zr, Hf$), генерируемыми различными методами (Схема 1). Они включают взаимодействие с диацетиленами через: восстановление дихлорида металлоцена Mg или Li [1], реакции ацетиленового комплекса металлоцена [2], через реактив Негиши. А также из диацетиленов при катализе кислотами Льюиса [3] или под действием УФ-излучения.

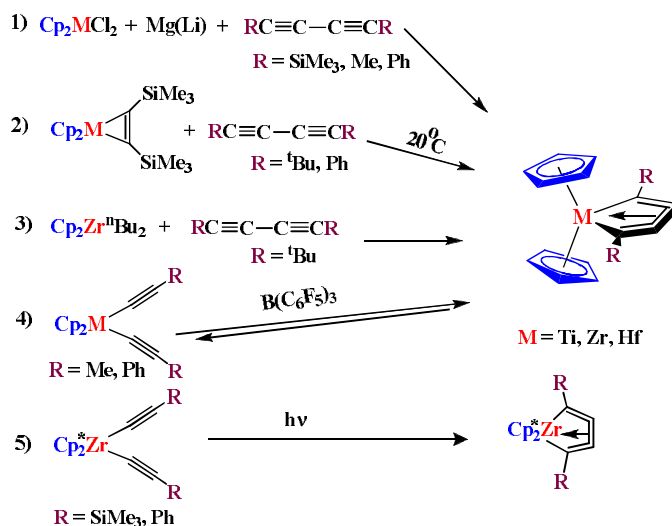


Схема 1. Получение пятичленных металлоциклокумуленов

При рассмотрении строения пятичленных металлоциклокумуленов следует отметить, что уникальная стабильность пятичленных ненасыщенных металлоциклов обусловлена взаимодействием двойной связи с атомом металла [4]. Показано [5], что структура металлоцикла описывается с помощью двух резонансных форм. При этом существует ароматичность в плоскости циклокумуленов, которая охватывает весь металлоцикл и подчиняется правилу $(4n + 2)$ [6].

Список литературы:

1. P.M. Pellny, F.G. Kirchbauer, V.V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg and U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 81-90.
2. V.V. Burlakov, A. Ohff, C. Lefeber, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe and U. Rosenthal, *Chem. Ber.*, 1995, **128**, 967-971.
3. P. Spies, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, S. Grimme and C. Mück-Lichtenfeld, *Organometallics*, 2005, **24**, 4742-4746.
4. S. Roy, U. Rosenthal and E.D. Jemmis, *Accounts of Chemical Research*, 2014, **47**, 2917-2930.
5. K.Ch. Lam and Zh. Lin, *Organometallics*, 2003, **22**, 3466-3470.
6. R.R. Aysin and S.S. Bukalov, *Organometallics*, 2021, **40**, 938-947.

Автор:

Основной докладчик:

Щукина А.А., 15.03.23

Фролов М.А., 15.03.23

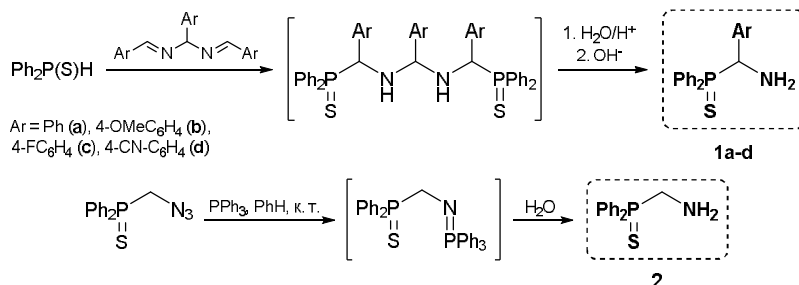
(АМИНОАЛКИЛ)ФОСФИНСУЛЬФИДЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ЛИГАНДОВ ПИНЦЕРНОГО ТИПА

КОНОВАЛОВ Александр Васильевич

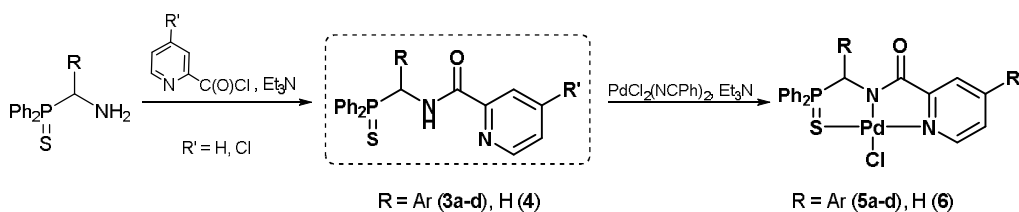
выпускник специалитета РХТУ им. Д. И. Менделеева
лаборатория **Фосфорорганических соединений, №112**

Пинцерные комплексы с тридентатным моноанионным, легко модифицируемым каркасом являются объектами исследования во многих областях химии, включая катализ, органический синтез и медицинскую химию. В последнее время в ряду комплексов пинцерного типа все больше внимания уделяется производным на основе неклассических *N*-металлированных систем ряда функционально замещенных амидов карбоновых кислот со вспомогательными донорными группировками как в кислотной, так и в аминной компоненте. Преимуществами таких лигандов является возможность получения целой библиотеки новых лигандов путем модульной сборки легкодоступных базовых блоков, а также легкость металлирования центральной амидной группы. Основной целью данной работы являлся синтез новых лигандов пинцерного типа на основе амидов карбоновых кислот, где в качестве аминокомпоненты выступают (аминоалкил)фосфинсульфиды, и изучение их комплексообразующих свойств.

Для получения ключевых тиофосфорилированных аминов, ранее не описанных в литературе, были разработаны специальные методы, основанные на гидролизе: продуктов присоединения дифенилфосфинсульфида к гидробензамиду и его замещенным производным (соединения **1a–d**) или фосфазопроизводного, полученного по реакции Штаудингера при взаимодействии (азидометил)дифенилфосфинсульфида с PPh_3 (соединение **2**).



Ацилированием аминов **1**, **2** хлорангидридами незамещенной и 4-хлорпиколиновых кислот, были синтезированы новые представители неклассических пинцерных лигандов с центральным амидным фрагментом. Функционализированные амиды **3**, **4** легко подвергались прямому циклопалладированию в мягких условиях, приводя к комплексам Pd(II) пинцерного типа **5**, **6** с высокими выходами.



Исследование цитотоксичности полученных палладоциклов на клетках нескольких опухолевых линий человека выявило высокую активность большинства комплексов, для которых значения IC_{50} попадали в низкий микромолярный диапазон.

1. D. V. Aleksanyan, A. V. Konovalov, S. G. Churusova, E. Yu. Rybalkina, A. S. Peregudov, S. A. Aksenova, Z. S. Klemenkova, V. A. Kozlov, *Pharmaceutics*, 2023 (в печати).

Автор:
Руководитель:
02.03.23

А. В. Коновалов
С. Г. Чурусова

***Секция
«Высокомолекулярные соединения»***

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ В-ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОРАНКАРБОСИЛАНОВЫХ И КАРБОРАНКАРБОСИЛАНСИЛОКСАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ

МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна

Аспирант 4-ого года

Лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Дендримеры – специфический класс высокомолекулярных соединений, молекулы которых представляют собой высокоупорядоченные, гиперразветвленные, регулярные структуры, характеризующиеся близкой к идеальной монодисперсностью и большим разнообразием возможных функциональных групп. Особый интерес представляют карбосилановые дендримеры. Данные макромолекулы кинетически и термодинамически стабильны благодаря низкой полярности и высокой прочности связи Si–C. С этой точки зрения карбосилановые дендримеры представляются идеальными каркасами для создания новых гибридных структур.

Изучение зависимости свойств дендримеров от их внешней оболочки позволяет на примере структур типа «карбосилановое ядро – оболочка» установить взаимосвязь «структура – свойство». На данный момент опубликовано большое количество работ, посвященных синтезу карбосилановых дендримеров, содержащих различные группы на периферии. Особый интерес представляет введение на периферию дендримеров таких элементоорганических структур, как полиэдрические карбораны.

Таким образом, цель данной работы – изучение влияния введения бор-замещенных полиэдрических карборанов в структуру карбосилановых дендримеров в качестве внешней оболочки на свойства дендримеров на примере карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций.

Для реализации поставленной задачи и получения карборансодержащих дендримеров с различной структурой карборанильной оболочки были выбраны два синтетических подхода: реакция радикально инициируемого гидротиилирования и реакция каталитического гидросилилирования. Так, использование реакции гидротиилирования аллильных групп карбосилановых дендримеров высокорекционноспособным 9-меркапто-*m*-карбораном (рис. 1) позволяет быстро и региоселективно вводить большое количество полиэдрических карборанов, не испытывая при этом каких-либо пространственных затруднений и позволяет получать гибридные дендримеры типа «гибкое ядро – жесткая оболочка».

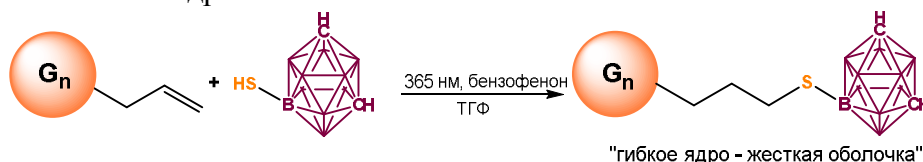


Рисунок 1. Схема получения карборанкарбосиловых дендримеров

Таким образом, был получен гомологический ряд бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров, представляющих собой белые аморфные порошки. Методами вискозиметрии в растворе и динамического светорассеяния были определены гидродинамические параметры полученных соединений. Также методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии были

ВМС

определены термические свойства дендримеров, проведены исследования реологического поведения расплавов дендримеров.

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. Проведение такой модификации было реализовано с помощью реакции гидросилилирования аллильных групп карбосилановых дендримеров 1,1,3,3-тетраметил-1(3-(9-*м*-карборанил)пропил)дисилоксаном в присутствии катализатора Карстеда (рис. 2).

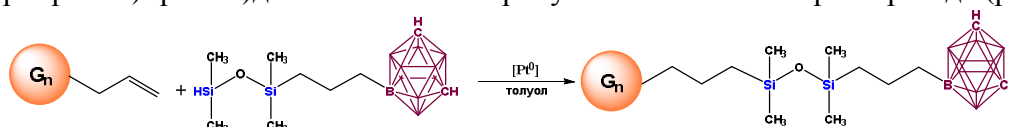


Рисунок 2. Схема получения карборанкарбосилансилоксановых дендримеров

Таким образом был получен гомологический ряд бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров, представляющих собой вязкие прозрачные жидкости. Полученные дендримеры также были исследованы комплексом методов физико-химического анализа. Установлено, что изменение типа внешней карборанильной оболочки приводит к кардинальному изменению теплофизических характеристик, а также реологического поведения исследуемых дендримеров.

С практической точки зрения такие карборансодержащие дендримеры представляют интерес в качестве наполнителей для создания «молекулярных композитов». В рамках данного направления исследований был синтезирован ряд поликарборансилоксанов с различным содержанием карборанильных фрагментов в структуре (рис. 3).

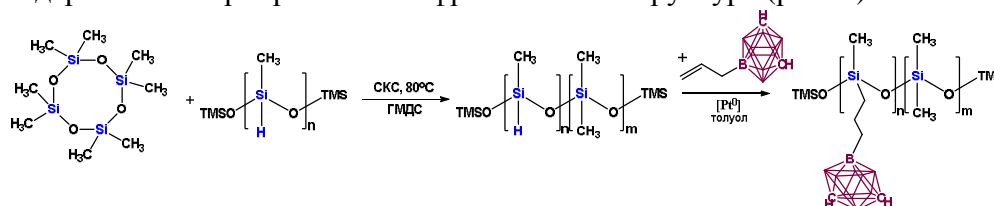


Рисунок 3. Схема получения карборансилоксановых полимеров

Полученные полимеры были использованы в качестве матриц для формирования карборансодержащих «молекулярных композитов».

Список публикаций

- [1] E.O. Minyaylo et al. Boron-substituted carborane-carbosilane dendrimers: synthesis and properties. *React. Funct. Polym.* **2020**. Vol. 157. P. 104746
- [2] E.O. 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
- [3] E.O. Minyaylo et al. Synthesis of mono- and polyfunctional organosilicon derivatives of polyhedral carboranes for the preparation of hybrid polymer materials. *New J. Chem.*, **2022**. Vol. 46. P. 11143-11148
- [4] E.O. Minyaylo et al. The CH-functionalization of B-substituted organosilicon derivatives of polyhedral carboranes as a way to obtain new materials. *Mend. Comm.*, **2023**. Vol. 33. P. 47–49

Автор:

Руководители:

Миняйло Е.О.

к.х.н., зав. лаб. № 304 Анисимов А.А.

к.х.н., с.н.с. Ольшевская В.А.

02.03.2023

КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОЛОВ В СРЕДЕ АММИАКА – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

ЕРШОВА Татьяна Олеговна

аспирант 4-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Полифенилсилсесквиоксаны (ПФСС) – класс кремнийорганических соединений с общей формулой $\text{PhSiO}_{1,5}$, который обладает комплексом уникальных физико-химических свойств, таких как высокая термическая и радиационная стабильность, хорошие механические свойства, высокий показатель преломления, а также способность к растворению в широком круге органических растворителей. Благодаря сочетанию данных свойств, ПФСС применяются в различных областях науки и техники. Часто, с целью придания новых свойств материалам, ПФСС включаются в состав композитов и сополимеров. Также они находят широкое применение в качестве защитных, гидрофобных и жаростойких покрытий, а хорошие оптические свойства делают их перспективными материалами для оптоэлектроники.

Наиболее изученными представителями ПФСС являются полифенилсилсесквиоксаны лестничного строения (л-ПФСС). Впервые л-ПФСС были получены в 1960 году Brown et al. путем высокотемпературной полимеризации продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана. Данный метод является классическим и имеет главное достоинство – возможность получения полимеров с высокой молекулярной массой (~1000 kDa). Также, большой вклад в изучение л-ПФСС внесли работы К.А. Андрианова, которым было опубликовано большое количество статей, посвященных разработке методов синтеза и исследованию свойств л-ПФСС. Однако, недостатки представленных методов, такие как многостадийность процесса, использование большого количества растворителей и катализаторов, а также проведение реакции в жестких условиях, накладывают на них ограничения.

В последние годы, различными группами ученых было предложено большое количество альтернативных методов получения полимеров данного класса, однако, несмотря на более мягкие условия процесса, они все равно являются многостадийными, требуют использования растворителей и катализаторов, а также с их помощью нельзя получить полимеры с высокой молекулярной массой. Еще один существенный недостаток вышеперечисленных методов заключается в том, что полученные л-ПФСС являются хрупкими, что в свою очередь исключает возможность их использования в современном материаловедении. Таким образом, в настоящее время, поиск нового и эффективного метода синтеза высокомолекулярных л-ПФСС безусловно является актуальной задачей.

Целью данной работы являлась разработка универсального метода синтеза высокомолекулярных л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака.

На первом этапе работы нами было проведено исследование конденсации фенилсодержащих силанолов в среде аммиака на модельных соединениях, содержащих 1, 2 и 3 силанольные группы (Рис.1). Было установлено, что при конденсации трифенилсиланола с высоким выходом образуется гексафенилдисилоксан (98%). Конденсация дифенилсиландиола и тетрафенилдисилоксандиола приводит к образованию октафенилциклотетрасилоксана (98% и 96% соответственно). Из фенилсилантриола был получен олигомерный фенилсилсесквиоксан (95%). Все полученные соединения были полностью охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа.

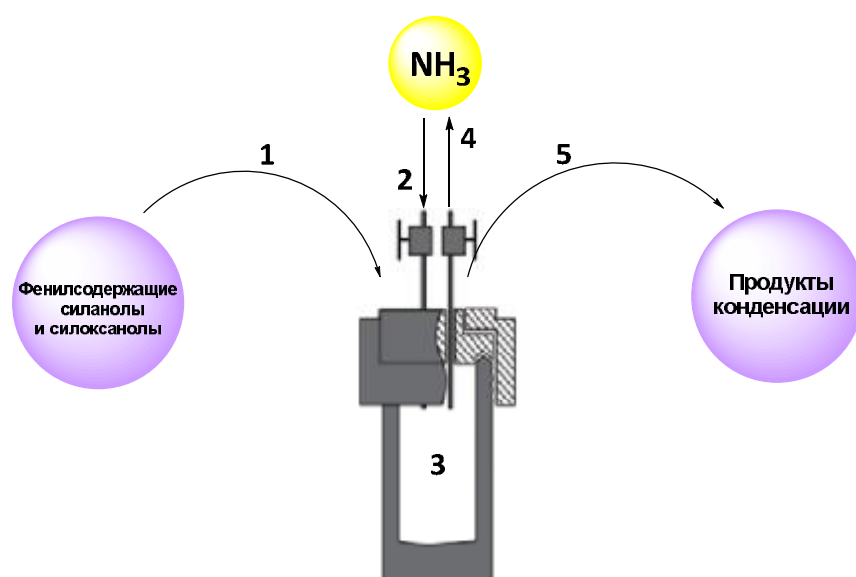


Рис.1. Общая схема конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака.

Далее мы перешли к конденсации более сложных систем, и в качестве исходного мономера нами был выбран *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол. В ходе работы было изучено влияние концентрации мономера, продолжительности синтеза, температуры, остаточных силанольных групп, а также наличия воды в системе на структуру образующихся соединений. Также были определены оптимальные условия (температура и время проведения реакции) конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака для получения растворимых, высокомолекулярных л-ПФСС, способных образовывать прозрачные, прочные пленки. Главным отличием л-ПФСС, полученных в среде аммиака от л-ПФСС, полученных иными методами, является их меньшая хрупкость, что в сочетании с хорошими механическими ($E = 1700$ МПа, $\sigma_p = 44$ МПа, $\varepsilon_p = 2$ %) и термическими характеристиками ($T_d^{5\%}$ более 500°C на воздухе и в аргоне) делает их перспективными объектами для использования в материаловедении.

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.

Еще одним важным результатом работы была разработка методов количественного рецикла аммиака и переработки л-ПФСС до исходного мономера (выход 75 %), что делает разработанный нами метод полностью соответствующим принципам «зеленой» химии.

Список публикаций:

- [1] T.O. Ershova et al. *Polymers* **2021**, 13, 4452.
 [2] T.O. Ershova et al. *Chem. Eng. Sci.* **2022**, 247, 116916.

Автор:

Руководитель:

Ершова Т.О.

Зав. лаб. №304, к.х.н. Анисимов А.А.

02.03.2023 г.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

ВОРОЖЕЙКИНА *Алеся Витальевна*

аспирант 3-го года

лаборатория **Физической химии полимеров, №311**

Имидазолсодержащие полимеры, благодаря основным свойствам, а также способности координироваться с атомами металлов, часто используются в качестве рециклируемых катализаторов органических реакций. Так, сополимеры N-винилимидазола (ВИ) с N-винилкапролактамом (ВКЛ) (СП) ускоряют присоединение различных нуклеофилов к акцепторам Михаэля, ацелирование спиртов, тиолов и аминов. Представляют интерес и комплексы ВИ-содержащих полимеров с ионами меди, которые могут рассматриваться как синтетические аналоги фермента тирозиназы.

Цель настоящей работы состоит в получении эффективного и способного к рециклизации катализатора на основе комплексов СП с ионами меди Cu(I). Для достижения этой цели необходимо решить три задачи: 1) найти оптимальные условия получения СП; 2) изучить каталитическую активность и возможность повторного использования комплексов СП с Cu(I); 3) исследовать комплексы СП с Cu(I).

В отчетный период продолжено изучение свободнорадикальной сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе. Установлено постоянство состава СП вплоть до полного исчерпания ВИ в реакционной смеси. Одной из причин наблюдаемых закономерностей может быть постоянство соотношений концентраций ВКЛ и ВИ в активной зоне реакции.

Морфология и структура полученных комплексов СП с Cu(I) изучена методами СЭМ, СЭМ-ЭДС, элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФЭС. Установлено, что в комплексах Cu(I) имеет координационное число 4.

Исследование каталитической активности, показало, что максимальный выход в реакции азид-алкинового циклоприсоединения обеспечивают комплексы СП, содержащие 25 и 60 мол. % звеньев ВИ, а способность к рециклизации демонстрирует комплекс на основе СП с 25 мол. % ВИ (Cu/PVI25) (Рис 1).

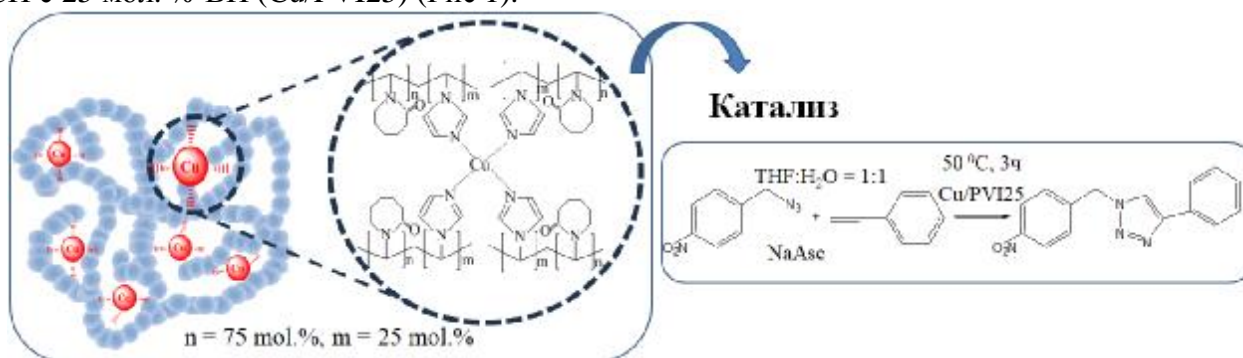


Рис.1. Схема реакции азид-алкинового циклоприсоединения в присутствии Cu/PVI25

[1] Mitrofanov A.Y., Muraskina A.V., Barabanova A.I., Vorozheikina A.V., Zubavichus Y.V., Khokhlov A.R., Beletskaya I.P. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023 (*Принята к публикации*)

[2] Вышиванная О.В., Пархоменко Е.Р., Барабанова А.И., Ворожейкина А.В., Благодатских И.В. // *Высокомол. соед. (А)*, 2023 (*Принята к публикации*).

[3] Ворожейкина А.В., Барабанова А.И., Благодатских И.В., Перегудов А.С., Хохлов А.Р. // *Вестник ТвГУ. Сер.: Химия*, 2023 (*Принята к публикации*).

Автор:

Ворожейкина А.В.

Руководитель:

Барабанова А.И.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В КАТАЛИЗЕ

КАЛГАНОВА Наталья Владимировна

аспирант 2-го года

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Ворожейкиной Алеси Витальевны

Наличие *N*-донорных атомов в молекуле имидазола обуславливает её способность координироваться с атомами/ионами металлов с образованием комплексов. Не исключением являются и имидазолсодержащие полимеры. Они связывают металлы в полимерной матрице, формируя полости с каталитически активными центрами. Подобно металлоферментам данные комплексы характеризуются высокой каталитической активностью, но обладают значительно большей стабильностью и могут быть выделены из реакционной смеси и использованы повторно. Вместе с тем, процесс получения комплексов имидазолсодержащих полимеров (M-PVI) и использование в гетерогенном катализе исключает токсичные, взрывоопасные и дорогостоящие органические растворители. Всё это делает M-PVI перспективными катализаторами для многих каталитических процессов. В частности, комплексы на основе палладия с сополимерами *N*-винилимидазола (Pd-PVI) с *N*-винилкапролактамом или *N*-изопропил-акриламидом используются в качестве катализаторов реакций Мизороки-Хека, Сузуки-Мияура и цианирования арилгалогенидов [1 – 3]. Комплекс Pd-PVI (0.8 – 40 mol ppm) демонстрирует высокую каталитическую активность при арилировании и алкенировании аллильных сложных эфиров и карбонатов с TON 20000 – 1250000 [4], что практически недостижимо для классических гетерогенных катализаторов. Комплексы имидазолсодержащих полимеров с ионами меди (II), синтетические аналоги тирозиназы, катализируют реакции окисления и присоединения [5, 6]. Наряду с рутениевым полимерным катализатором (Ru-PVI) они показывают высокую эффективность в азид-алкиновом циклоприсоединении [7].

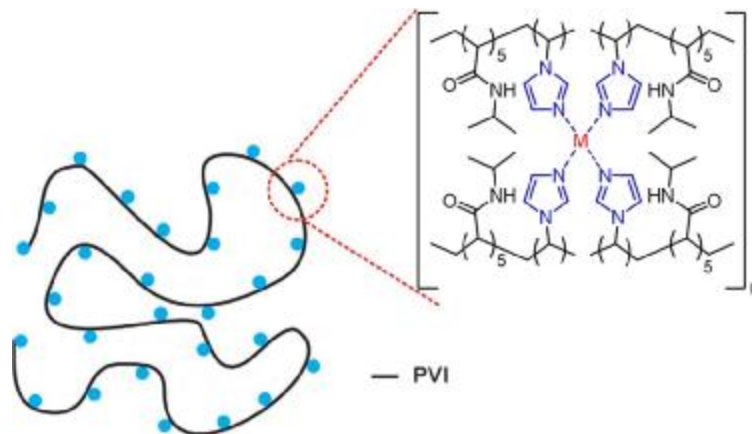


Рис. 1. Комплексы имидазолсодержащих полимеров M-PVI (M = Pd(II), Pd(0), Cu(II), Ru(III))

Список используемой литературы:

1. Sato T. et al. *ChemCatChem.*, 2015, **7**(14), 2141–2148.
2. Sarkar S. M., Uozumi Y., Yamada Y. M. *Angew. Chem.*, 2011, **123**(40), 9609–9613.
3. Beletskaya I. P. et al. *Russ. J. Org. Chem.*, 2010, **46**, 157–161.
4. Sarkar S. M., Uozumi Y., Yamada Y. M. *Angew. Chem.*, 2011, **123**(40), 9609–9613.
5. Wang H. et al. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, **125**(5), 3730–3736.
6. Yamada Y. M. A., Sarkar S. M., Uozumi Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(22), 9285–9290.
7. Gupta A. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**(9), 2375–2382.

Автор:

Н. В. Калганова

16.03.2023

Основной докладчик:

А. В. Ворожейкина

16.03.2023

Структурный переход от кластеров к фибриллам в коллоидных гелях на основе нанокристаллической целлюлозы

Голубков Сергей Сергеевич

аспирант 2-го года

лаборатория **Физической Химии Полимеров**

Коллоидные гели на основе наночастиц востребованы для применения в биомедицине, косметической и пищевой промышленности. Их механические свойства, размер и форму пор, скорость формирования можно регулировать соотношением компонентов. Было показано, что коллоидные гели на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) вследствие ее анизотропной формы имеют фибриллярную структуру, в то время как коллоидные гели на основе изотропных наночастиц (НЧ), например, латексов, имеют кластерную структуру. В данной работе исследуется структурный переход от фибриллярных структур к кластерам в гелях на основе анизотропных и изотропных НЧ.

В качестве анизотропной компоненты были использована НКЦ, полученная кислотным гидролизом, а в качестве изотропных НЧ положительно и отрицательно заряженные латексы на основе 1Н,1Н,5Н-октафторпентил метакрилата (Flu). Получена диаграмма состояния коллоидной системы на основе латекса и НКЦ для общей концентрации 5-10 масс. % и соотношения НКЦ/латекс в диапазоне от 0,25 до 2. Показано, что образуется устойчивый гель в области отношений НКЦ/латекс от 0,25 до 2.0 при общей концентрации от 7,5 до 10 масс. % и при НКЦ/латекс 0,25 при общей концентрации 5 масс. % (Рис. 1А).

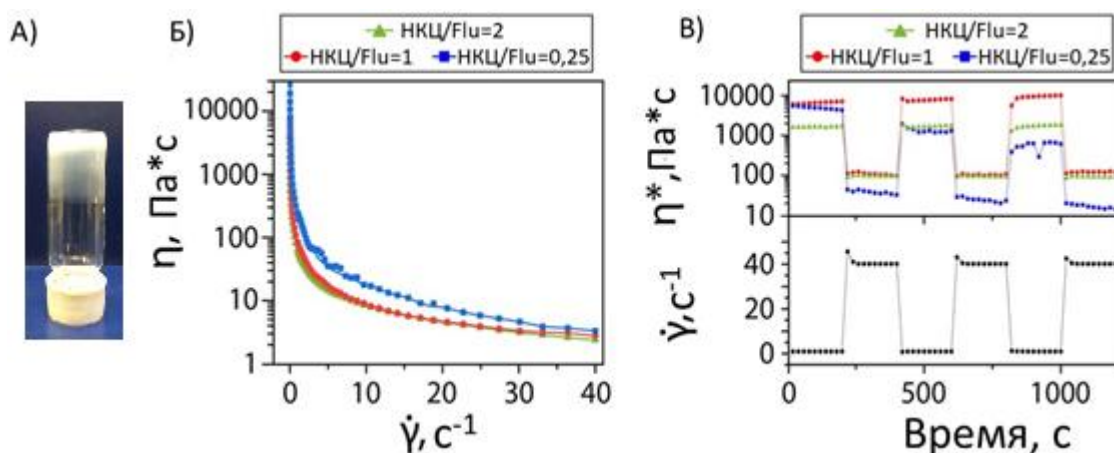


Рисунок 1. А) Флип-тест геля из НКЦ и латекса в соотношении НКЦ/латекс 0,25. Б) Зависимость вязкости от скорости сдвига для гелей НКЦ/латекс с разным соотношением. В) Восстановление систем после нагрузки для гелей с различным соотношением компонентов.

Все изученные гели обладали тиксотропными свойствами (рис. 1Б), однако скорость восстановления для каждой системы была разной и зависела от соотношения НКЦ и латексной компоненты (рис. 1В). Структура гелей согласно данным сканирующей электронной микроскопии была фибриллярной для геля с соотношением НКЦ/латекс равным 2.0 и нефибриллярной для геля с преобладанием латексных частиц. Для гелей определялась фрактальная размерность различными методами, включая малоугловое рентгеновское рассеяние с использованием Курчатовского источника синхротронного излучения (КИСИ).

Автор:

Руководитель:

2.03.2023

С.С. Голубков

к.х.н, с.н.с., А. И. Барабанова

ВНУТРЕННЯЯ СТРУКТУРА КОЛЛОИДНЫХ ГЕЛЕЙ РАЗНОГО СОСТАВА*НЕКРАСОВ Роман Игоревич*

аспирант 2-го года

*1.4.8 – Химия элементоорганических соединений**Содоклад к работе Голубкова Сергея Сергеевича*

Коллоидные гели – это структурированные системы, состоящие из частиц, образующих непрерывную трёхмерную сетку, и дисперсионной среды, которая заполняет пустоты в образованном каркасе. Наличие трёхмерного полимерного каркаса (сетки, матрицы) придаёт гелям механические свойства твёрдых тел: отсутствие текучести, способность сохранять форму, прочность и способность к деформации (пластичность и упругость). В то же время под воздействием различных факторов (температура, излучение, сдвиговое усилие) они могут проявлять свойства жидкости, при этом возвращаясь в исходное состояние при прекращении воздействия. Благодаря этим свойствам такие материалы имеют коммерческое значение и академический интерес.

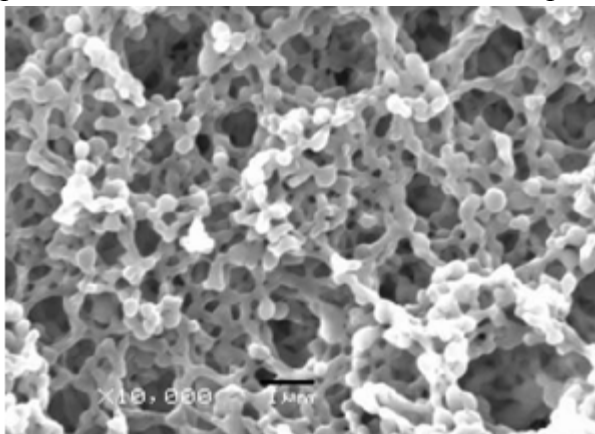


Рисунок 1. СЭМ-изображение внутренней структуры коллоидного геля

Формирование геля начинается с образования фрактальной структуры, роста фрактальных агрегатов, пока они не начнут сталкиваться друг с другом и сцепляться между собой. Процесс перехода золя в гель рассматривается как перколяционный переход, когда между отдельными изолированными частицами (кластерами) или агрегатами частиц происходит образование мостиков и формирование бесконечного агрегата (кластера).

Основной характеристикой коллоидных гелей является фрактальная размерность геля. С помощью этой характеристики можно определить характер агрегации частиц в образце: диффузионно-ограниченное агрегатообразование или реакционно-ограниченное.

Список литературы:

1. Zaccone, A. *et al. J. Chem. Phys.*, **2013**, *138*, 104908.
2. Wu, H. *et al. Particology*, **2014**, *14*, 1-11.
3. Esposito, C *et al. J. of Cont. Release*, **2018**, *271*, 1-20.

Автор**Основной докладчик**

Некрасов Р. И.

Голубков С. С.

16.03.2023

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЗАРЯЖЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

СТАЦЕНКО Татьяна Геннадьевна

Аспирант 2-го года

ИФВ РАН

Трехмерная (3D) печать – это метод аддитивного производства, где материал (чернила), осаждается на подложке посредством управления компьютерной численной обработки. Создание новых чернил для 3D печати перспективно для разработки индивидуальных и неповторимых структур сложной архитектуры в различных областях науки и техники. Данная работа направлена на разработку новых чернил для 3D печати на основе латексных наночастиц (НЧ) для создания актюаторов.

За отчетный период было исследовано влияние температуры стеклования ($T_{ст}$) на состояние коллоидной системы из противоположно заряженных латексов. Формирование кластеров и сетей было изучено для положительно и отрицательно заряженных поли(этилметакрилатных) (p(EtMa)) и сшитых N,N'-метиленабисакриламидом (МВАА) (0.5, 1, 5 вес.%) поли(винилацетатных) (p(VAc)) латексных НЧ (рис. 1а). Показано, что твердые НЧ ($T < T_{ст}$) собирались во фрактальные кластеры, которые впоследствии самоорганизовывались в коллоидный гель, в то время как мягкие НЧ ($T > T_{ст}$) образовывали плотные осаждающиеся агрегаты (рис. 1б).

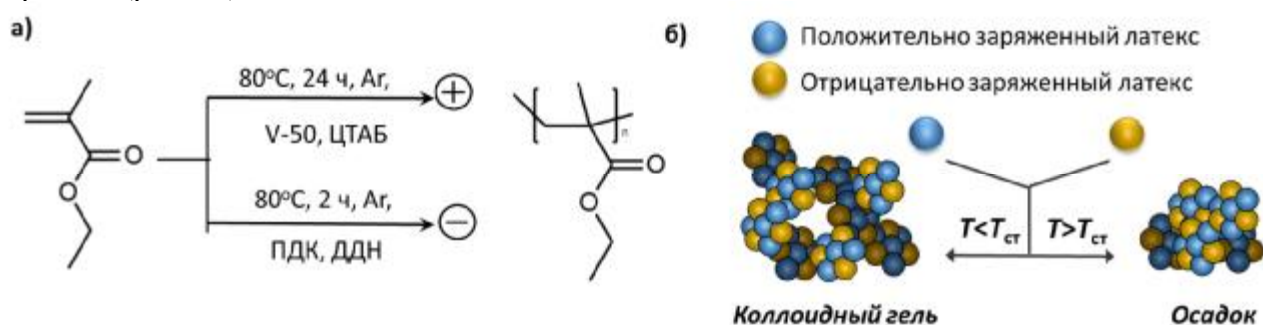


Рисунок 1 – а) - схема синтеза эмульсионной полимеризации p(EtMa) с использованием инициаторов (V-50 - 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид, ПДК - пероксодисульфат калия) и поверхностно-активных веществ (ЦТАБ - цетилтриметиламмония бромид, ДДН - додецилсульфат натрия), б) - схема смешивания противоположно заряженных НЧ при температуре ниже и выше $T_{ст}$

Другим направлением работы за отчетный период была модификация имеющегося в продаже принтера с технологией моделирования методом наплавления (FDM) для реализации экструзионной печати гидрогелей. Были оптимизированы два типа печати полимерных гидрогелей: капельный и филаментный режимы, указаны пригодные для печати реологические диапазоны для каждого метода [1].

[1] Koltsov, S.I., Statsenko, T.G., Morozova, S.M., Modification of Commercial 3D Fused Deposition Modeling Printer for Extrusion Printing of Hydrogels // Polymers, 2022. – Т.14, – Р. 5539

[2] Sofia M. Morozova, Tatiana G. Statsenko, et al. & Eugenia Kumacheva, Colloidal clusters and networks formed by oppositely charged particles with varying stiffness // PNAS – 2023 (Отправлено в журнал)

Подпись докладчика:

/Т.Г. Стаценко/

Подпись руководителя(ей):

/Зав.лаб., д.х.н. С.А. Лермонтов/

/с.н.с., к.х.н. С.М. Морозова/

2.03.2023

БИРЮКОВ Клим Олегович

аспирант 2-го года

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Стаценко Татьяны Геннадьевны

Способность структурировать функциональные полимеры в различных масштабах важна для многих областей исследований, включая клеточную биологию, тканевую инженерию и медицину, а также в разработке материалов для оптики и электроники [1]. Трехмерная (3D) печать — это метод аддитивного производства, при котором материал или так называемые «чернила» наносятся на подложку посредством обработки с числовым программным управлением. Существует множество различных методов 3D-печати, основанных на стереолитографии, лазерном спекании, струйной печати и моделировании методом наплавления (FDM - *Fused Deposition Modeling*) (рис. 1а). Экструзионная 3D-печать (рис. 1б) является подвидом технологии FDM и заключается в послойном выдавливании чернил (гелевых, вязких жидкостей), где фиксация формы конечного материала происходит самопроизвольно или при внешних раздражителях после контакта с субстратом. Преимуществами экструзионной печати являются: 1) получение материалов сложной геометрии, что особенно востребовано при изготовлении имплантатов 2) проведение точного распределения компонентов в материале как в виде рисунка или с градиентным распределением, 3) достижение выравнивания наночастиц в процессе печати в условиях напряжения сдвига или внешнего поля, 4) инкапсуляция клеток для имитации физиологической среды.

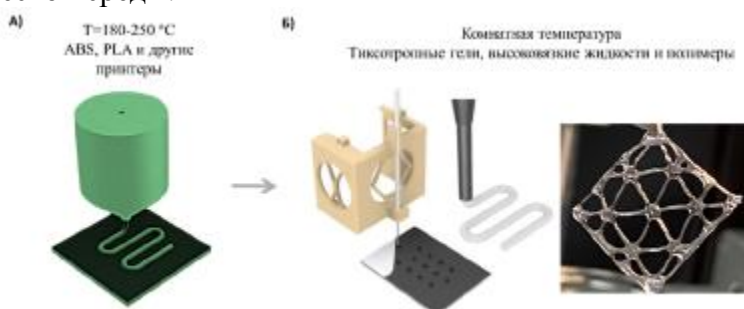


Рисунок 1 – (а) – схема работы коммерчески доступных FDM-принтеров (ABS – термопласт на основе сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола; PLA – термопласт на основе полилактида; (б) – схема модификации принтера для двух типов экструзионной 3D-печати полимерных гидрогелей: капельный и филаментный [2]

Для экструзионной печати в качестве чернил используются тиксотропные гели или вязкие жидкости. Благодаря способности материала к разжижению при сдвиге и быстрому восстановлению вязкости после напряжения сдвига открываются большие перспективы для 3D-печати материалов сложной архитектуры. Удобной моделью для изучения взаимосвязи структура (заданная модель, паттерн) – свойство (чернила) для разработки чернил с требуемыми свойствами являются латексные НЧ. Авторами [3] было обнаружено, что разноименно заряженные латексные наночастицы (НЧ), полученные эмульсионной полимеризацией, способны формировать нанокolloидный гель. Основным преимуществом латексных НЧ является высокая вариативность таких систем, позволяющая легко управлять параметрами системы, влияющими на свойства будущих напечатанных паттернов и функциональность системы.

Список литературы:

1. Nie Z., Kumacheva E. *Nat. mat.* **2008**, 7(4), 277-290.
2. S. I. Koltsov, T. G. Statsenko, S. M. Morozova. *Polymers.* **2022**, 14(24), 5539.
3. Morozova, S.M., Statsenko, T.G., et al. & Kumacheva, E. *Adv. Fun. Mat.* **2021**, 31(52), 2105470

Силоксаны, содержащие мезоионные заместители.

Шакуров Иван Иванович

аспирант 1-го года обучения

Лаборатория **Кремнийорганических соединений** №304.

Кремнийорганические полимеры и материалы на их основе широко применяются в различных отраслях промышленности (строительной, авиационной, космической и т.д.). Наиболее интересными для получения являются полиорганосилоксаны (ПОС), содержащие в своем составе функциональные гетероциклические заместители, придающие ПОС уникальные характеристики, не свойственные традиционным полиорганосилоксанам, и расширяющие использование материалов на основе таких ПОС в медицине, оптике и электронике. Удобным способом введения таких заместителей является реакция гидросилилирования.

Полиорганосилоксаны, содержащие в своей структуре мезоионные гетероциклические фрагменты, мало изучены. Сидноны и сиднонимины- являются наиболее важными и изученными представителями класса мезоионных гетероциклических соединений. Они имеют уникальное электронное строение, необычные физико-химические свойства и обладают широким спектром биологической активности. Введение сильно полярных (мезоионных) гетероциклических фрагментов в полиорганосилоксанах должно существенно повысить уровень межцепного взаимодействия в них, улучшая тем самым физико-механические характеристики материалов получаемых на основе таких полимеров (диэлектрические характеристики, адгезионные свойства, модуль упругости, оптические свойства и т.д.) и придать им биологически-активные свойства.

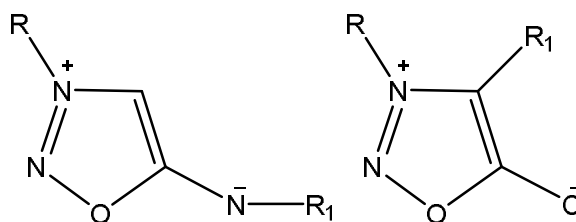


Рисунок 1. – Общая формула сиднонов и сиднониминнов.

Основной задачей первого года аспирантуры является синтез мезоионных соединений, содержащих заместители с кратными связями для дальнейшего вовлечения этих соединений в реакцию гидросилилирования.

Автор:

Шакуров И.И.

Руководитель:

к.х.н., с.н.с. Гранкина Е. С. 02.03.2023

СИЛОКСАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛЯРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

ФРОЛОВ Михаил Алексеевич

Аспирант 1-го года

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

Содоклад к работе Шакурова Ивана Ивановича

Полисилоксаны представляют собой обширный класс соединений, находящие множество практических применений ввиду широкого диапазона рабочих температур, биологической инертности, устойчивости ультрафиолетовому излучению. Наиболее распространенными являются полидиметилсилоксаны (далее ПДМС). Связь Si-O обладает высокой энергией и подвижностью, что обуславливает уникальный набор физико-химических свойств. Из-за особенности строения, ПДМС обладают слабым межмолекулярным взаимодействием, что приводит к невысоким физико-механическим характеристикам силоксановых эластомерных материалов. Для решения этих проблем используются различные подходы, в основе которых лежит введение в ПДМС заместителей, способных к диполь-дипольному взаимодействию (сложноэфирные, нитрильные, мезоионные), образующих водородные связи между цепями (карбокисильные, аминные) или проявляющих специфические взаимодействия, такие как π - π стекнинг (арильные). Также такие заместители могут придавать новые, необычные свойства полиорганосилоксанам.

Одним из основных методов модификации полисилоксанов является каталитическое гидросилилирование, в ходе которого происходит присоединение кремнийгидридной группы к кратной связи алкена с образованием новой связи Si-C [1]. Для субстратов, содержащих фрагменты OH, COOH, NH₂, реакция осложняется ингибированием катализатора или образованием побочных продуктов, что преодолевается с помощью использования защитных групп. Другим способом модификации полисилоксанов является радикальное гидротиилирование, в результате которого к винильной группе силоксана присоединяется тиол (Схема 1) [2].

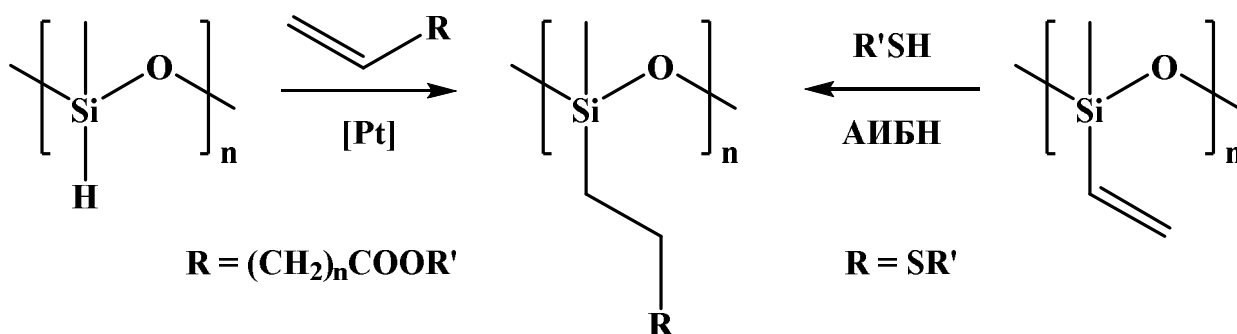


Схема 1. Модификация ПДМС гидросилированием и гидротиилированием

Список литературы:

- 1) L. Cheng, Q. Liu, A. Zhang, L. Yang and Y. Lin, *J. Macromol. Sci. A*, 2014, **51**, 16-26.
- 2) Ścibiorek M., Gladkova N. K., Chojnowski J., *Polym Bull*, 2000, **44**, 77-384.

Автор:

Фролов М. А., 15.03.2023

Основной докладчик:

Шакуров И. И., 15.03.2023

ОРИЕНТАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ АМФИФИЛЬНЫХ P-GRAFT-N МАКРОМОЛЕКУЛ

ШУЛЬДЯКОВ Глеб Александрович

Студент магистратуры 2-го года обучения

лаборатория **Компьютерного моделирования макромолекул, №327**

Амфифильные молекулы содержат в своем составе лиофильные и лиофобные группы и способны к образованию мицелл различной формы. Теоретически изучена самосборка в разбавленных растворах амфифильных гомополимеров и амфифильных гребнеобразных сополимеров с растворимыми (P) основными цепями и боковыми гидрофобными (H) группами-подвесками. Амфифильные макромолекулы описывались в рамках двухчастичной P-Graft-H модели.¹ Было рассмотрено влияние ориентационной подвижности (Рис. 1) и частоты f регулярной пришивки (Рис. 2) боковых H групп-подвесок на вид диаграмм состояний разбавленного раствора. Показано, что одним из возможных механизмов образования сложных надмолекулярных структур является слияние отдельных мицелл из-за ориентационно-индуцированного притяжения.²



Рисунок 1. Диаграммы состояния без учета (левая) и с учетом (правая) и влияния ориентационной подвижности боковых групп.

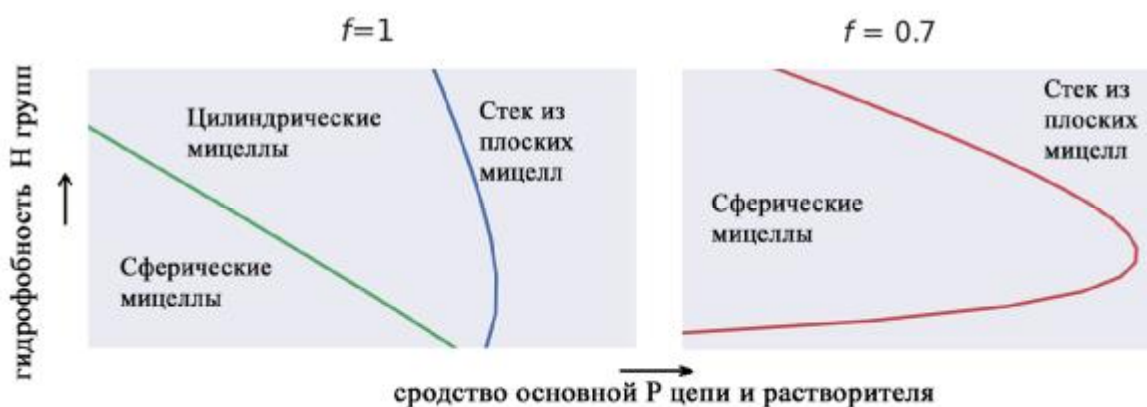


Рисунок 2. Влияние частоты пришивки боковых групп на вид диаграммы состояния.

Список публикаций:

1. V. V. Vasilevskaya, P. G. Khalatur, A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, 2003, **36**, 10103–10111.
2. A. I. Buglakov, D. E. Larin, V. V. Vasilevskaya, *Polymer*, 2021, **232**, 124160.

Автор:

Г. А. Шульдяков

Руководитель:

Д. Е. Ларин

02.03.2023

КООРДИНАЦИОННО-СШИТЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Ким Элеонора Егоровна

Аспирант 4 года

Лаборатория Кремнийорганических соединений, №304

В настоящее время взаимодействие между металлами и лигандами применяется не только в сферах неорганической и металлорганической химии, но также широко используется для получения новых супрамолекулярных систем, таких как металл-органические каркасные структуры, координационные полимеры и др. Сферы их применения могут включать катализ, органическую электронику, разработку лекарственных средств, сенсоров и т.д. Особую роль координационная химия играет в области разработки новых «умных» материалов, обладающих способностью к самозалечиванию, памятью формы и другими характеристиками. Важным аспектом в получении таких систем является синтез новых лигандов и изучение комплексов на их основе. Химия кремнийорганических соединений открывает целый ряд возможностей для их синтеза и модификации. В качестве лигандов в данной работе были выбраны β -дикетоны в силу их распространенности, универсальности, простоты синтеза и наличия комплекса ценных свойств.

Таким образом, целью данного диссертационного исследования является разработка координационных соединений различной архитектуры на основе кремнийорганических лигандов, изучение их строения и свойств.

Схематическое строение объектов исследования представлено на рис. 1. Было продемонстрировано, что, варьируя строением производного дибензоилметана за счет увеличения кремнийорганического спейсера или прививки лиганда к полисилоксановой цепи, наблюдается переход от мономерных к циклическим или полимерным структурам, обладающих рядом ценных свойств.

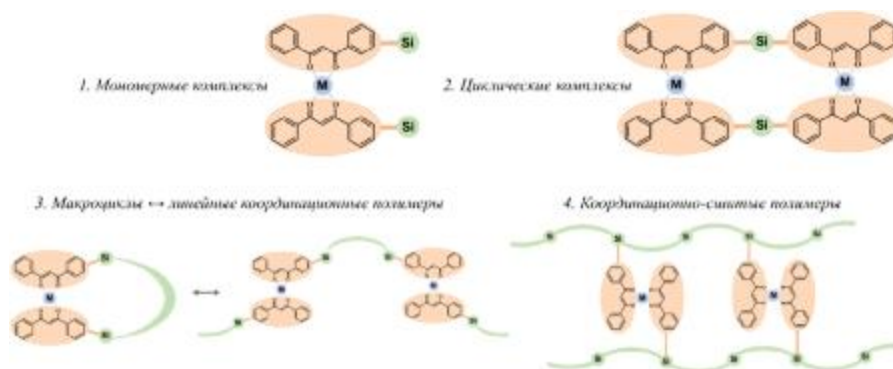


Рис. 1.

Мономерные комплексы были получены на основе соединений 1 и 2 (рис. 2) и ацетатов различных металлов (Zn, Ni, и др.). С помощью методов динамического светорассеяния и атомно-силовой микроскопии было установлено образование комплексами агрегатов размером около 160 нм. В дальнейшем, склонность к агрегированию была обнаружена и у более сложных систем.

На основе бис- β -дикетона 3 были получены комплексы циклической (при использовании ионов двухвалентных металлов) и геликатной (при использовании ионов трехвалентных металлов) структуры. Строение комплексов было подтверждено методом РСА, а анализ термических свойств показал, что соединения имеют высокую термическую стабильность.

При переходе к бис- β -дикетонам с более длинными силоксановыми спейсерами (соединения 4-5) оказалось, что полученные комплексы могут переходить из формы макроциклов в линейные координационные полимеры под воздействием внешних условий.

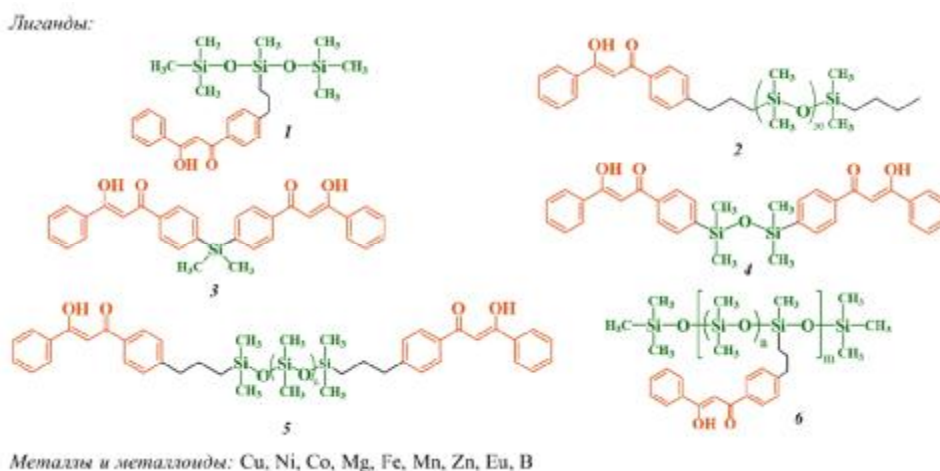


Рис. 2.

Взаимодействие соединения 6 с ионами металлов приводит к образованию полимерных сеток, узлы шивки которых представляют собой комплекс лиганд-металл. Некоторые примеры данных материалов представлены на рис. 3. Были получены полимерные материалы на основе солей переходных металлов, изучена их реология, кинетика гелеобразования, механические, термические свойства. Измерены контактные углы смачивания, фазовое разделение полученных систем проанализировано с помощью широкоугольного и малоугольного рентгеновского рассеяния. Морфология была исследована методами СЭМ, ПЭМ и АСМ. Также была продемонстрирована возможность использования в качестве источников ионов металлов органометаллосилоксанов, которые являются более совместимыми с полимерной матрицей, а также выступают в роли наполнителя, улучшающего механические характеристики материалов. Материалы, полученные на основе органоевропийсилоксанов, проявляют 12-кратное увеличение интенсивности люминесценции в присутствии паров аммиака, что открывает перспективы их применения в качестве сенсоров. Также данные материалы обладают способностью к самозалечиванию, скорость которого увеличивается при термической обработке образцов.



Рис.3.

В рамках работы была получена библиотека координационных соединений различной архитектуры на основе кремнийорганических лигандов. Все полученные соединения полностью охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов исследования.

Список публикаций

- [1] E.E. Kim, Yu.N. Kononevich, A.D. Volodin, D.A. Khanin, A.A. Korlyukov, A.M. Muzafarov, *J. Organomet. Chem.*, 2020, **929**, p. 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, *React. Funct. Polym.*, 2021, **164**, p. 104896
- [3] E.E. Kim, Yu.N. Kononevich, Yu.S. Dyuzhikova, D.S. Ionov, D.A. Khanin, G.G. Nikiforova, O.I. Shchegolikhina, V.G. Vasil'ev, A.M. Muzafarov, *Polymers.*, 2022, **14**, p. 2554

Автор:

Руководители:

Ким Э.Е.
к.фарм.н. Кононевич Ю.Н.
акад. Музафаров А.М.
02.03.2023

Биосовместимые гидрогели для 3D печати

БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна

аспирант 2-года

ИФВ РАН

Биосовместимые гидрогели, перспективные для 3D печати и способные изменять свои свойства под воздействием внешних стимулов (температура, магнитное поле, pH и тд), представляют интерес для медицины в качестве имплантов и клеточных скаффолдов, поскольку гидрогели по механическим свойствам схожи с биологическими тканями.

Целью работы отчетного периода являлось завершение разработки чернил для экструзионной 3D печати на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) и поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ), а также разработка чернил на основе привитого ПНИПАМ к НКЦ.

Показано, что физический гель ПНИПАМ/НКЦ обладает фибриллярной структурой, термочувствительной прозрачностью и биосовместимостью с эпидермальными клетками человека (A-431) (рис.1а, верх) [1]. Полученные гидрогели были термочувствительными и могли обратимо изменять свою прозрачность от полупрозрачной (25°C) до непрозрачной (37°C), а также были пригодны для экструзионной 3D печати (рис. 1а, низ)

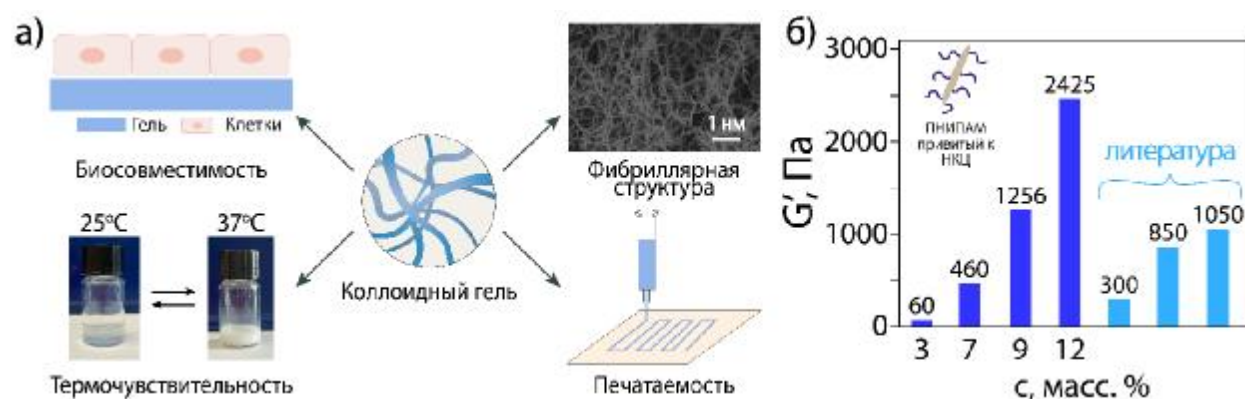


Рисунок 1 – а) свойства физического геля, б) сравнение значений модуля хранения (G') для различных концентраций геля привитого ПНИПАМ к НКЦ и значениями для серого вещества мозга.

Вторая система была получена привитием ПНИПАМ (синтезированного из мономера полимеризацией с обратимой передачи цепи (ОПЦ) с молекулярной массой 35 000 Да и узким молекулярно-массовым распределением) к НКЦ (рис. 1б). Полимер способен образовывать тиксотропные гели при температуре $>35^\circ\text{C}$ при концентрации 2–5 вес.% и обладает биосовместимостью с эндотелиоцитами (клетками мозга). Концентрация геля была подобрана для соответствия его реологических свойств параметрам серого вещества мозга.

Таким образом, оба разработанных гидрогеля близки по структуре и механическим свойствам к биологическим тканям, следовательно, могут быть использованы для биомедицинских применений.

1. Belyaeva A.A., Tretyakov I.V., Kireynov A.V., Nashchekina Y.A., Solodilov V.I., Korzhikova-Vlakh E.G., Morozova S.M. // J. Colloid Interface Sci. 2023. V. 635. PP. 348–357.

Автор
Руководители

Беляева А. А.
к.х.н. Морозова С. М.
д.х.н. Лермонтов С.А.
02.03.23

СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

КОЛОС Андрей Владимирович

Аспирант 2-го года

1.4.8. «Химия элементарноорганических соединений»

Содоклад к работе Беляевой Анастасии Александровны

Повышенный интерес для различных применений вызывают стимул-чувствительные полимеры, обладающие возможностью изменять свои свойства под воздействием внешних факторов, таких как температура, pH, электрическое и магнитное поле, УФ-свет и др [1]. В результате воздействия на материал возможен различный отклик: изменение микроструктуры, растворимости, а также золь-гель переход. Важнейшими характеристиками полимера для применения в медицине должны быть стабильность, биоразлагаемость и биосовместимость, а также отсутствие токсичности, канцерогенности.

pH-чувствительные полимеры содержат в составе кислотные или основные группы, способные отдавать или принимать протон. Представителями такого класса полимеров является полиакриловая и полиметакриловая кислоты, которые в ответ на изменение pH подвергаются ионизации. Другим примером является хитозан, растворимый в кислом растворе и претерпевающий фазовое расслоение в области pH, близкой к нейтральной, за счет депротонирования аминогруппы, приводящего к гелеобразованию. Однако, такой гель нуждается в дополнительных сшивающих агентах, чтобы зафиксировать форму.

Наибольший интерес для биомедицины вызывают термочувствительные полимеры, поскольку чаще всего они проявляют фазовый золь-гель переход вблизи температуры тела, что можно использовать в системах доставки лекарств, для ранозаживления и др. Наиболее часто используемые термочувствительные полимеры включают поли(N - изопропилакриламид), поли(N - винилкапролактан), производные фосфазена, плуроники, тетроники, производные полисахаридов [2].

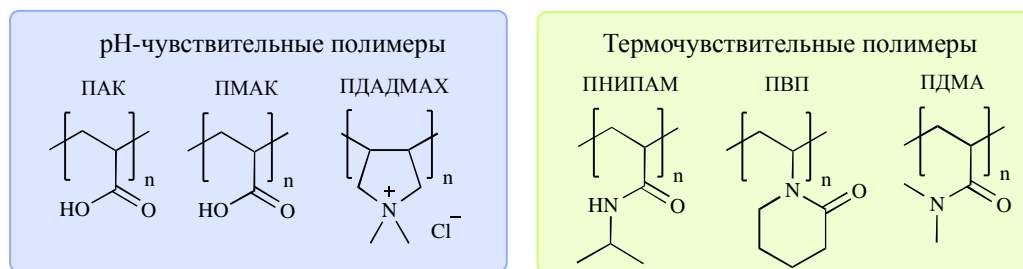


Схема 1. Представители pH-чувствительных и термочувствительных полимеров.

Популярным термочувствительным полимером является поли(N - изопропилакриламид), который демонстрирует низкую критическую температуру растворения при 32 °С, которая может быть сдвинута до температуры тела путем включения в состав поверхностно-активных веществ или добавок [3].

Список литературы:

[1] James H. P. et al. *Acta Pharmaceutica Sinica B*. 2014. 4. 120-127.

[2] A. M. Ribeiro and T. H. S. Flores-Sahagun, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 2020, **69**, 979–989.

[3] H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, 1992, **17**, 163–249.

Автор:

Основной докладчик:

А.В. Колос

А.А. Беляева

ВМС

**ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА
И ЕГО БИОСОВМЕСТИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В СЛАБОКИСЛОЙ И
СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ**

ТИЩЕНКО Никита Андреевич
аспирант 3-го года
Лаборатория **физической химии полимеров**

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) из биосовместимых макромолекул к настоящему времени находят применение в различных областях, таких как: создание систем очистки воды, экологически безопасных структурообразователей почв, в области наномедицины в качестве систем доставки биологически активных веществ и генетического материала.

Среди биополимеров природного происхождения особое внимание в качестве одного из компонентов ПЭК для создания наноконтейнеров биомедицинского назначения занимает хитозан. Основной причиной такого внимания является широкий спектр его уникальных свойств, таких как: биосовместимость, биodeградируемость, антиоксидантная и антикоагулянтная активность, мукоадгезивность,

В данной работе впервые методом статического и динамического рассеяния света (СРС-ДРС) и изотермического калориметрического титрования (ИКТ) проведено исследование взаимодействия растворимого в широкой области рН частично реацетилированного хитозана (РА-ХИ) с КМЦ в диапазоне рН от 6 до 8.5. Показано, что в интервале рН 6 – 8 происходит образование ПЭК, при переходе к более щелочной среде исследованная пара полиэлектролитов теряет способность к комплексообразованию. Выявлена зависимость наблюдаемой энтальпии взаимодействия от энтальпии ионизации буфера, которая свидетельствует об участии переноса протонов с буферного вещества на хитозан и дополнительной ионизации хитозана в процессе связывания полиэлектролитов. Такое явление впервые обнаружено в смеси слабого полиоснования хитозана и слабой карбоксил-содержащей поликислоты.

Показана возможность образования растворимых нестехиометрических ПЭК при непосредственном смешении компонентов в слабощелочной среде (рН 7.4). Исследование состава и структуры ПЭК показало, что частицы представляют собой мицеллы типа ядро – корона с радиусом инерции $R_g \approx 140$ нм и фактором асимметрии (R_g/R_h) 0.6 ~ 0.7.

Автор:

Тищенко Н.А

Руководитель:

Благодатских И.В. 28.02.2023

ЕСЬКОВА Марина Александровна

аспирант 3-го года

1.4.4. Физическая химия

Содоклад к работе Тищенко Никиты Андреевича

Интерполиэлектродитные комплексы (ИПЭК) относятся к особому семейству полимерных соединений, образующихся в результате кооперативных электростатических взаимодействий между поликатионами (ПК) и полианионами (ПА). В зависимости от соотношения зарядов и степени полимеризации исходных полиэлектролитов (ПЭ) могут быть получены нестехиометрические (НПЭК) водорастворимые или стехиометрические (СПЭК) нерастворимые ИПЭК, демонстрирующие низкую набухаемость в воде.

Простой и универсальный способ получения ПЭК состоит в непосредственном смешении водных растворов разноименно заряженных ПЭ. Для получения НПЭК необходимо участие низкомолекулярной соли для протекания реакций обмена. Частица полученного НПЭК содержит лиофилизующий полиэлектролит (ЛПЭ) и противоположно заряженный блокирующий полиэлектролит (БПЭ) (рис. 1). Звенья ЛПЭ включены в частицу НПЭК в избыточном по отношению к звеньям БПЭ количестве.

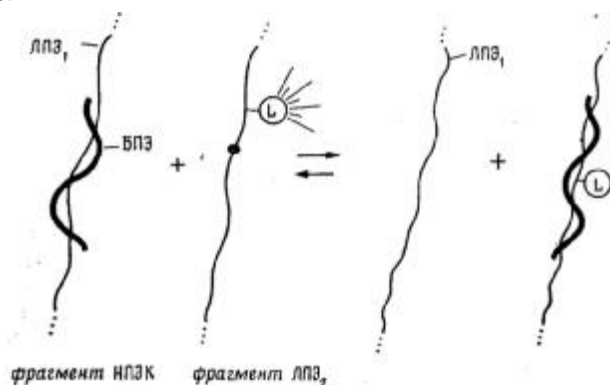


Рисунок 1. Схематическое изображение ИПР, где ЛПЭ₁ и ЛПЭ₂ конкурируют за связывание с БПЭ НПЭК

Одним из важных свойств ИПЭК является их способность вступать в интерполимерные реакции (ИПР) обмена и замещения в водных растворах. В процессе этих реакций происходит перенос макромолекул из одних частиц ИПЭК на другие. В литературе описаны главным образом ИПР в растворах НПЭК, в которых роль ЛПЭ играют ПА, а БПЭ - ПК. Перенос БПЭ на ЛПЭ той же химической природы, что и ЛПЭ, включенный в состав исходного НПЭК, называют ИПР обмена. С другой стороны, если ЛПЭ₁ и ЛПЭ₂ имеют различное химическое строение, перенос БПЭ на ЛПЭ₂ называют ИПР замещения.

Достижения в исследованиях ИПР и значительное расширение возможностей их применения связаны с широкой доступностью НПЭК, их растворимостью в воде и водных растворах солей. ИПЭК успешно используются, например, в структурообразовании почв, очистке сточных вод, а также являются перспективными системами для адресной доставки лекарственных средств в медицине.

Список используемой литературы:

1. Изумрудов В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А., *Усп. Хим.*, 1991, 60, № 7, 1570-1595.
2. Izumrudov V. A., Mussabayeva Kh. B., Kassymova Zh. S., Klivenko A. N., Orazzhanova L. K., *Rus. Chem. Rev.*, 2019, 88, № 10, 1046.
3. Kabanov V. A., *Rus. Chem. Rev.*, 2005, 74, № 1, 3.

Автор:

Основной докладчик:

М.А. Еськова

Н.А. Тищенко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич

аспирант 1-го года

лаборатория **Физической химии полимеров, №311**

Традиционные солнечные фотоэлементы (СЭ) на основе кристаллического кремния и тонкопленочные СЭ (на основе аморфного кремния и многокомпонентных полупроводников групп $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$) за более чем 30 лет исследований уже практически достигли своего предела эффективности в 28,6% и 23,6% соответственно. В связи с высокой токсичностью и сложностью производства традиционных СЭ, постоянно ведутся поиски новых материалов, лишенных данных недостатков. Наиболее перспективными в области солнечной энергетики являются органические и гибридные (органонеорганические) перовскитные СЭ. Однако данные СЭ имеют ряд недостатков, а именно, низкая эффективность и стабильность. Одним из методов повышения эффективности и стабильности является разработка новых сопряженных полимеров и низкомолекулярных соединений, которые содержат как донорные, так и акцепторные части в своей молекулярной структуре, что является целью данной работы.

С этой целью нами получены новые низкомолекулярные соединения **1** и **2** и ряд новых полимеров на основе пирилендиимида **P1** – **P6** (Рис. 1).

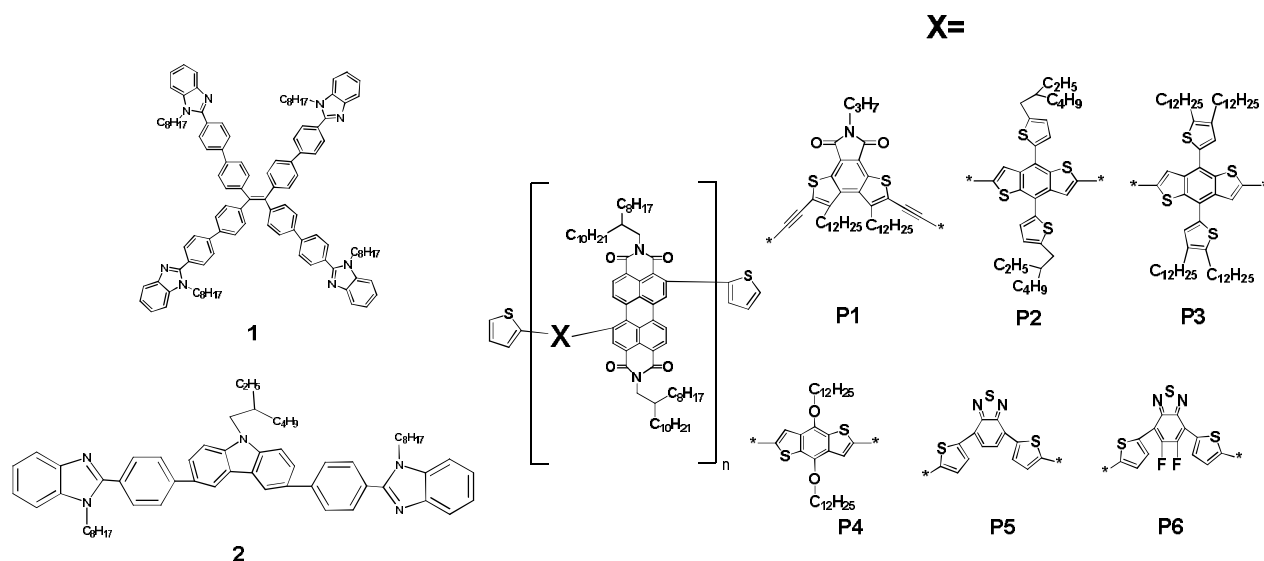


Рисунок 1. Структуры соединений **1-2, P1-P6.**

Все новые соединения охарактеризованы спектроскопией ЯМР 1H , элементным анализом, спектроскопией поглощения в УФ и видимой областях и циклической вольтамперометрией.

Автор:

Руководитель:

(А.Н. Галиуллин)

(д.х.н. С.А. Куклин)

02.03.2023

Фотохимические и фотоэлектронные способы преобразования солнечной энергии*АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич**аспирант 2 года**1.4.4. – Физическая химия*

Содоклад к работе Галиуллина Альберта Наилевича

В настоящее время преобразование солнечной энергии при помощи фотоэлементов является перспективной альтернативой сжиганию углеводородов. Наиболее распространёнными фотоэлектрическими элементами являются полупроводники, принцип работы которых состоит в том, что при облучении светом появляются носители тока – электроны и дырки. Наиболее разработанные полупроводниковые фотоэлементы на сегодня – кремниевые, которые достигли коэффициента полезного действия 25 – 27%. Самые эффективные СФЭ основаны на многослойных наноструктурах из полупроводников группы $A^{III}B^V$ на основе арсенида галлия и его твердых растворов [1].

Альтернативой неорганическим фотоэлементам могут стать органические, однако характерной особенностью органических полупроводников является низкая эффективность генерации свободных зарядов при поглощении кванта света, поскольку низшим возбужденным состояниям необходима дополнительная энергия на диссоциацию электрон-дырка, которая находится в диапазоне 0.2 – 1 эВ для различных органических полупроводников. Эффективной генерации зарядов за счет диссоциации возбужденного состояния можно достичь на границе двух органических полупроводников (гетеропереходе), выполняющих функции донора и акцептора. Затем разделенные заряды должны двигаться к соответствующим электродам. Используя этот принцип Танг в 1986 г. продемонстрировал двухслойный органический фотоэлемент на основе фталоцианина с КПД около 1% [2]. Однако при таком подходе, длина диффузии возбужденного состояния в органических пленках за время его жизни достигает, порядка 10 нм. В результате достигают контакта донор-акцептор только молекулы, возбужденные в его непосредственной близости. Следовательно, вклад в фототок могут дать только фотоны, поглощенные на характерной длине диффузии экситонов вблизи плоскости гетероперехода. Другая концепция, призванная решить данную проблему, объемного гетероперехода была продемонстрирована А. Хигером в 1994 г. для полимер-фуллереновых фотоэлементов. Концепция объемного перехода подразумевает что граница донор-акцептор находится во всем объеме рабочего слоя фотоэлемента, из-за чего возбужденное состояние независимо от его положения в объеме, может достичь границы раздела полупроводников (донор-акцептор) и диссоциировать на электрон и дырку. После процесса генерации носителей зарядов, последние также должны иметь возможность двигаться по молекулам до соответствующих электродов (электроны по акцептору до катода, дырки по донору до анода), что также является одной из проблем в создании органических фотоэлементов, поскольку некоторые из зарядов могут не достичь соответствующих электродов.

Список литературы:

1. В.В. Лобанов, М.И. Терebinская, О.В. Филоненко, О.И. Ткачук. Солнечные элементы на основе органо-неорганических материалов, Поверхность, 2019, 11(26), с. 270-343.
2. Д.Ю. Парашук, А.И. Кокорин, Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии, Рос. Хим. ж., 2008, 102(6), с. 107-117.

Автор:

/Алешин Д.Ю.

Основной докладчик:

/Галиуллин А.Н.

13.03.2023

Синтез и свойства макропористых сорбентов на основе 4-винилпиридина и дивинилбензола

Гажеев Сорол Тумэнович

выпускник с РХТУ им. Менделеева ВХК РАН

лаборатория **Сtereoхимии сорбционных процессов, №314**

В настоящее время возрастает интерес к полимерным сорбентам в контексте использования их в качестве носителя катализаторов, и экстрагентов для редкоземельных и трансураниевых металлов. В число таких сорбентов входят сополимеры на основе 4-винилпиридина.

Павлова Л.А. в ИНЭОС РАН впервые получила сверхсшитый полимер на основе 4-винилпиридина путём поликонденсации соответствующего мономера и ксилендихлорида. Альтернативная двухстадийная схема синтеза которая включает получение пористого сополимера 4-винилпиридина с небольшим количеством дивинилбензола и последующей сшивкой ксилендихлоридом, выглядит перспективно, т.к. позволяет получить полимер с бипористой структурой в виде гранул.

Целью моей научной работы была разработка методики синтеза макропористых сополимеров 4-винилпиридина с бмол.% дивинилбензола. Мы протестировали следующие порогены: толуол, октан, изобутанол, циклогексан. Наилучшими порогенами оказались толуол и смесь изобутанола с октаном в соотношении 1:1, полученный полимер обладает крупными пораами с суммарным объёмом $1,71 \text{ см}^3/\text{г}$ и удельной поверхностью 6 и 9 м^2 , соответственно. Мы изучили набухание сополимеров 4-винилпиридина в зависимости от содержания дивинилбензола и стирола в следующих растворителях: вода, ацетон, толуол, диметилсульфоксид. Так для сополимера 4-винилпиридина и бмол.% дивинилбензола, в котором порогеном выступает толуол весовое набухание в воде и толуоле составило 2,02 и 1,49 г/г, соответственно. Также мы изучили сорбцию полученных сорбентов по отношению к редкоземельным металлам: Pd^{+2} , Rh^{+3} , Os^{+4} , Ir^{+4} , Pt^{+2} , Au^{+3} . Она составила от 38 до 100% из исходного раствора концентрации 100 мкг/л.

Автор:

(Гажеев С.Т.)

Руководитель:

(Попов А.Ю.), 02.03.2023

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

РЫЖКОВ Алексей Игоревич

аспирант 4-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

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

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

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

В данной работе, конвергентным синтезом, комбинацией реакций гидросилилирования и Гриньяра с аллилмагниихлоридом, были получены гидрофобные дендроны различных генераций. При этом, концевые аллильные группы каждого монодендрона были заблокированы гептаметилтрисилоксаном (рис. 1).

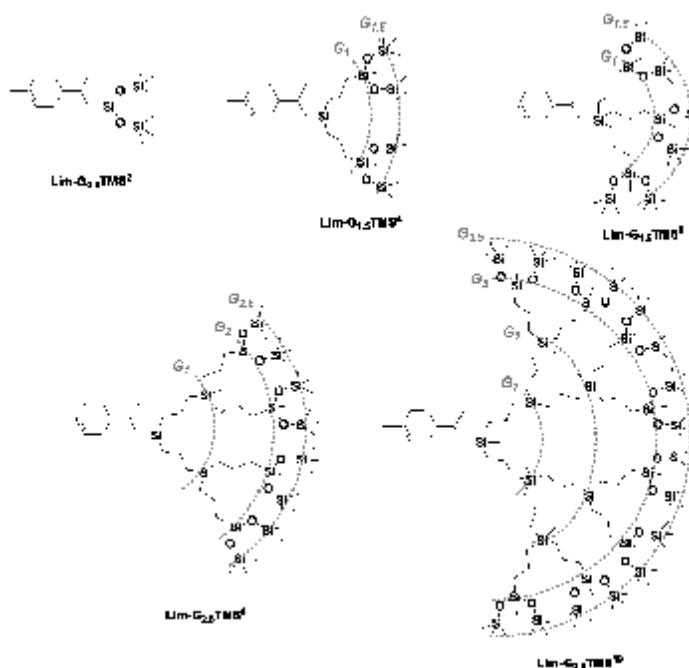


Рис. 1. Библиотека дендронов различных генераций, заблокированных гептаметилтрисилоксаном.

Полученные дендроны были функционализированы по циклогексеновой двойной связи посредством реакции эпоксидирования (рис. 2). Такие дендроны можно использовать для получения различных макромолекулярных объектов, таких как Янус-дендримеры, дендронизированные полимеры и макроинициаторы.

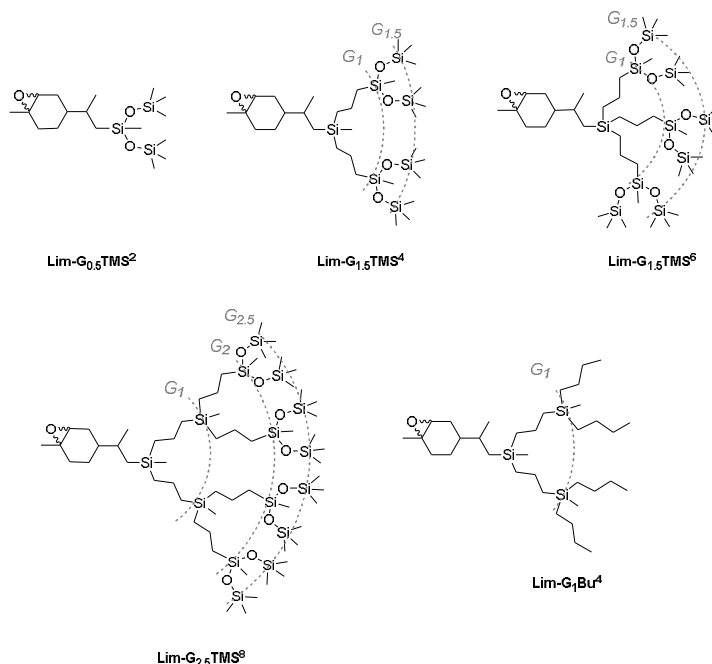


Рис. 2. Библиотека эпоксид-функциональных дендронов различных поколений.

Также, было показано, что могут быть получены дендроны с периферийными азидными группами (рис. 3). Этот подход предполагает возможность дальнейшей функционализации дендрона по реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

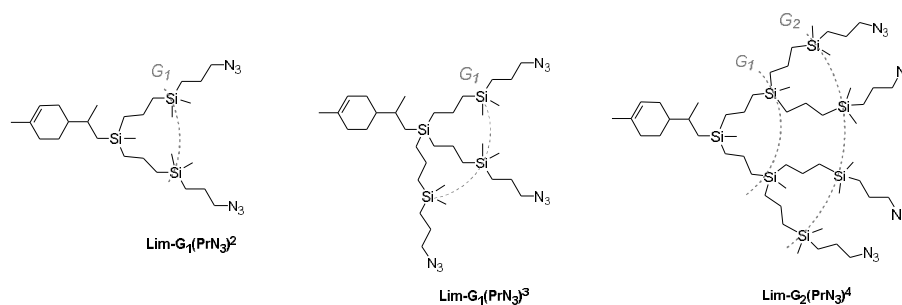


Рис. 3. Библиотека азид-функциональных дендронов различных поколений.

Список публикаций:

1. Ryzhkov A. I., Drozdov F. V., Cherkaev G. V. et al. Synthesis of Carbosilane and Carbosilane-Siloxane Dendrons Based on Limonene // *Polymers*. –2022. –V.14. –P. 3279.
2. Ryzhkov A. I., Drozdov F. V., Cherkaev G. V. et al. Approaches to the Functionalization of Organosilicon Dendrones Based on Limonene // *Applied Sciences*. –2023. –V.13. –P. 2121.

Автор: _____

Рыжков А.И.

Руководитель: _____

Музафаров А.М.

01.03.23

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ГИДРОТИОЛИРОВАНИЕ И ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ – НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ

КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич

Аспирант 3-го года

лаборатория Интеллектуальных материалов, №326

Функциональные кремнийорганические соединения нашли множество применений в самых разных областях. Например, кремнийорганические поверхностно-активные вещества, получение сшитых биоинертных материалов, обработка и функционализация поверхностей для придания специальных свойств или с целью защиты от коррозии и многое другое.

Наиболее типичными для кремнийорганики являются функциональные группы Si-H и Si-Vin. В нашей лаборатории хорошо отработаны методы синтеза функциональных кремнийорганических соединений самой разной архитектуры, причём как с одним, так и с двумя типами функциональных групп в составе одной молекулы. В качестве наиболее интересного примера таких молекул, можно привести стереорегулярные силсесквиоксановые макроциклы. Разработка удобного метода последовательной модификации таких соединений откроет путь к получению широкого ряда веществ и материалов с управляемыми свойствами.

Ранее нами была разработана оригинальная методика гидротииолирования соединений с сохранением Si-H связи [1]. В отчётном году мы расширили библиотеку соединений, полученных по реакции гидротииолирования, а также исследовали возможности и ограничения их дальнейшего гидросилилирования [2]. Следующий этап – применение данного метода для синтеза ВМС с управляемой пространственной структурой на основе стереорегулярного цикла (Рисунок 1) и полимерных щёток на основе ПДМС с разными функциональными группами (одни на концах цепи, другие распределены по длине цепи).

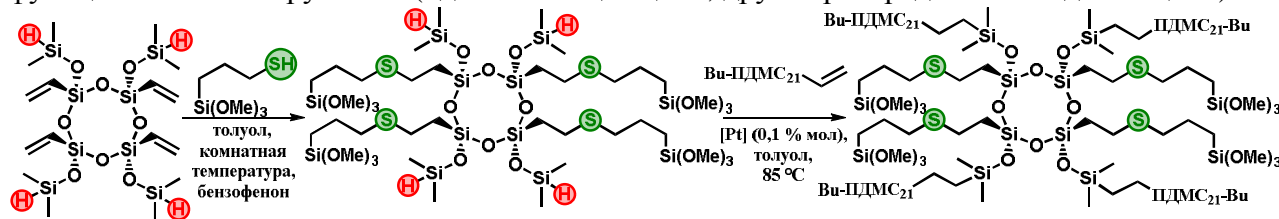


Рисунок 1. Схема синтеза ВМС с управляемой пространственной структурой

Главной целью отчётного года было завершение этапа разработки метода, публикация статьи [2] и части литературного обзора [3]. Кроме того, были наработаны полимерные исходники и получены первые ВМС, синтезированные по нашей методике.

Список литературы

[1] I. Anisimov A. A. и др. A thiol-ene click reaction with preservation of the Si-H bond: a new approach for the synthesis of functional organosilicon compounds // *New J. Chem*, 2021, **45**(13), 5764–5769.

[2] Krizhanovskiy I. и др.. Sequential hydrothiolation-hydrosilylation: a route to the creation of new organosilicon compounds with preset structures // *Reaction Chemistry & Engineering*, 2023. В печати.

[3] Krizhanovskiy I. [и др.]. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? // *Polymers*, 2022, **15**(14), 3079-3114.

Автор

Руководитель

(И.Н. Крижановский)

(М.Н. Темников)

03.03.2023

ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЛКЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

КОМАРОВА Алина Алексеевна

аспирант 4-го года

1.4.8 «Элементоорганическая химия»

Содоклад к работе Крижановского Ильи Николаевича

Гидросилилирование алкенов – один из наиболее мощных методов синтеза кремнийорганических соединений. В кремниевой промышленности и лабораторных экспериментах широко используются платиновые катализаторы Спайера и Карстедта. Полному и селективному протеканию реакции гидросилилирования под действием платиновых комплексов часто мешают некоторые особенности строения субстратов, например возможность аллильных перегруппировок или наличие функциональных групп, содержащих гетероатомы [1].

Аллильная группа в присутствии платины может образовывать π -аллильный комплекс, участвующий в побочных процессах. Например, аллилхлорид может параллельно вступать в реакцию Цудзи-Троста (рис. 1), давая множество побочных продуктов.

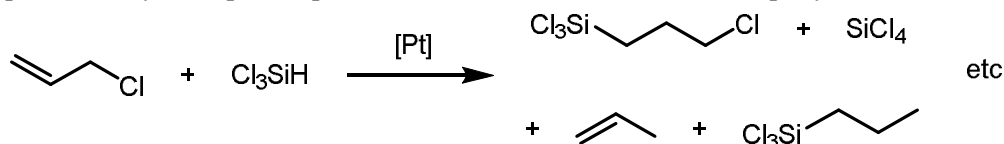


Рис.1. Побочные продукты гидросилилирования аллилхлорида.

Гетероатомные функциональные группы в алкенах, помимо запуска побочных реакций, могут блокировать каталитические центры платиновых комплексов, или вступать в побочные реакции, снижающие селективность по продукту гидросилилирования. Например, OH, NH₂ или фосфорсодержащие группы [2]. Прямое гидросилилирование таких соединений оказывается затруднено из-за наличия подвижного водорода и/или координирующей группы (рис.2). Частично эту проблему можно решить защитой соответствующей группы, что добавляет процессу лишние стадии.

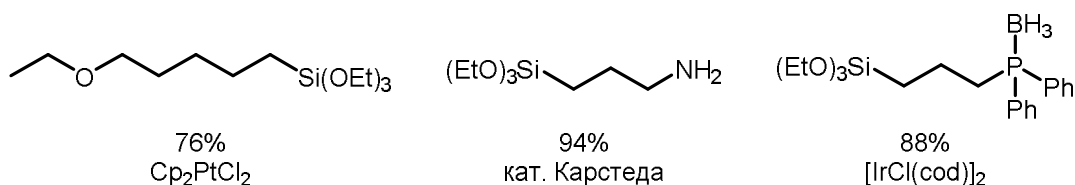


Рис.2. Продукты гидросилилирования алкенов с гетероатомными функциональными группами.

Гидросилилирование серосодержащих алкенов представляет собой отдельную задачу, поскольку такие соединения часто действуют как сильные каталитические яды. Работ, посвященных модификации алкенов с сульфидной или дисульфидной группой, достаточно мало. Поскольку реакция гидротииолирования в последнее время всё чаще используется в кремнийорганической химии, работы по гидросилилированию серосодержащих субстратов являются актуальными [3].

Список литературы:

1. Y. Naganawa, K. Inomata, K. Sato, Y. Nakajima, *Tetr. Lett.*, 2020, **61(11)**, pp.151513-151522
2. Y. Naganawa, A. Fujita, K. Sakamoto, S. Tanaka, K. Sato, and Y. Nakajima, *ACS Omega*, 2023 **8(6)**, pp. 5672-5682
3. I. Krizhanovskiy, M. Temnikov, Y. Kononevich, A. Anisimov, F. Drozdov and A. Muzafarov, *Polymers*, 2022, **14(15)**, pp. 3079-3114

Автор

Основной докладчик

А.А. Комарова

И.Н. Крижановский

16.03.2023

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ.

ХАСЯК Ярослав Кириллович

аспирант 3-го года

лаборатория Кремнийорганических соединений

Сверхразветвленные полимеры (СРП) по сравнению с известными линейными полимерами привлекают особое внимание благодаря комплексу уникальных свойств, обусловленных глобулярным строением макромолекулы и большим количеством функциональных групп: способностью к инкапсулированию, низкой вязкостью, высокой растворимостью. В то же время кремнийорганические полимеры сверхразветвленной структуры обладают термической и термоокислительной стабильностью, хорошими диэлектрическими свойствами, влагостойкостью, широким температурным диапазоном работоспособности и др.

По сравнению со своими линейными аналогами СРП имеют значительно более высокую совместимость со многими полимерными материалами. Сверхразветвленные полимеры эффективны в качестве наполнителей и модификаторов различных полимерных матриц и позволяют значительно улучшить многие технические характеристики. Функциональные сверхразветвленные полиорганосилоксаны в частности, могут быть использованы в качестве стабилизирующих матриц для получения различных типов наноразмерных частиц. Функционализированные, например, Vin- группой кремнийорганические СРП также могут быть использованы для получения прочных покрытий и пленок путем сшивания с телехеликовыми органосилоксанами.

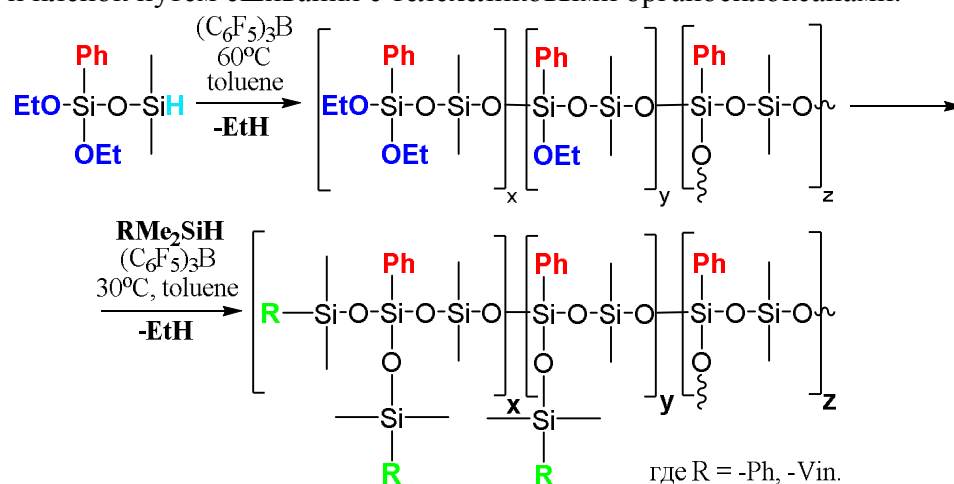


Рис. 1. Схема получения сверхразветвленных полиорганосилоксанов в условиях реакции Пирса-Рубинштейна

Сверхразветвлённые полиорганосилоксаны в нашем случае были получены гетерофункциональной поликонденсацией мономера АВ₂ типа по реакции Пирса-Рубинштейна (ПР). Ранее было установлено, что при использовании в качестве мономера PhSi(H)(OEt)₂ происходит образование линейных полимеров с низкой молекулярной массой. В то же время добавление диметилсилоксанового спейсера позволило нам получать сверхразветвленные полисилоксаны и в дальнейшем их модифицировать (Рис. 1). Полученные полимеры различной молекулярной массы были исследованы с помощью ГПХ, ТГА, ДСК и ¹H, ²⁹Si ЯМР, изучена кинетика поликонденсации, определены структурные и молекулярно-массовые характеристики СРП: сверхразветвлённая структура, степень ветвления, и молекулярно-массовые характеристики.

Автор:

Руководитель:

Хасяк Я.К.

к.х.н., с.н.с. Темников М.Н.

02.03.2023

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

ДУДАРОВА Надежда Вадимовна

аспирант 3-ого года

1.4.8 - Химия элементоорганических соединений

1.4.3 - Органическая химия

Содоклад к работе Хасяка Ярослава Кишиштофовича

Полиорганосилоксаны представляют собой группу высокомолекулярных кремнийорганических соединений. Для сверхразветвленных полиорганосилоксанов характерно плотное разветвленное и нерегулярное строение, которое обеспечивает такие свойства как высокая термостойкость, низкая температура стеклования, биоинертность и др., что позволяет использовать их в качестве компонентов покрытий и резин, полимерных добавок, а также контейнеров для переноса различных органических соединений [1].

Одним из условий получения сверхразветвленного строения полимера является наличие в одном мономере или отдельных мономерах двух типов функциональных групп **A** и **B**, которые не взаимодействуют между собой гомофункционально, но реагируют гетерофункционально в ходе поликонденсации. Существует два основных синтетических подхода к получению сверхразветвленных полиорганосилоксанов:

1. Классический однокомпонентный **AB_x**-метод по Флори [2,3]:

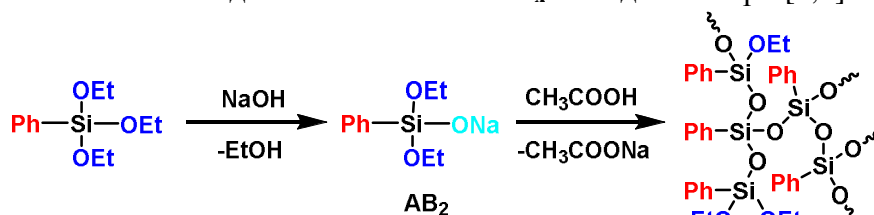


Схема 1. **AB_x**-метод (на примере **AB₂**-мономера).

2. Метод с использованием двух мономеров **A₂** + **B_x** [4]:

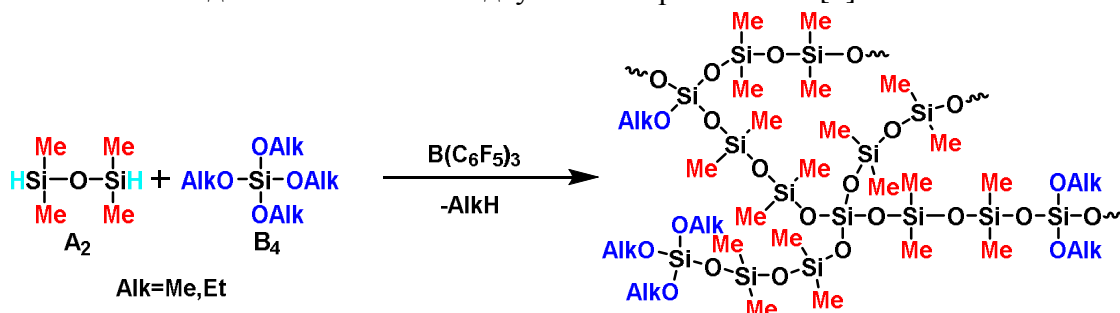


Схема 2. Метод **A₂** + **B_x** (на примере **A₂B₄**-поликонденсации).

В случае использования мономера **AB_x** процесс гелеобразования отсутствует. Преимущество двухкомпонентной системы заключается в доступности и простоте синтеза исходных мономеров.

Список литературы:

1. B. I. Voit, A. Lederer, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 5924–5973.
2. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2718-2723.
3. M. N. Temnikov, V. G. Vasil'ev, M. I. Buzin, A. M. Muzafarov, *Eur. Polym. J.*, 2020, **130**, 109676.
4. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata, *Macromolecules*, 2008, **41**, 7352-7358.

Автор:

Основной докладчик:

Н.В. Дударова

Я.К. Хасяк

16.03.2023

ВМС СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БОРФЕНИЛСИЛОКСАНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

МАНОХИНА *Елизавета Андреевна*
аспирант 3-го года
лаборатория **Кремнийорганических соединений, №304**

Фенилбороновые кислоты являются мощным инструментом для создания самособирающихся систем вследствие чувствительности к внешним условиям и возможностей реализации различных взаимодействий. Также они нашли широкое применение в качестве прекурсоров для реакций кросс-сочетаний.

В текущем году была поставлена задача изучения особенности модификации полидиметилсилоксанов производными фенилбороновых кислот и исследования физико-химических свойств полученных полимеров. Известно, что на основе фенилбороновых кислот возможно формирование высококристаллических ковалентных органических каркасов как за счет ковалентного связывания с диолами, так и склонности к самоконденсации с образованием циклического шестичленного бороксина плоской структуры. Более подробное изучение литературы, в том числе и в данной области, позволило по-новому взглянуть на полученные ранее результаты. Таким образом, после удаления защитной группы с модификатора **1** (Рис. 1), с помощью таких методов, как ^1H ЯМР и рентгеноструктурного анализа, удалось доказать существование состояния равновесия между двумя структурными формами вещества **2**: фенилбороновой кислоты и ее бороксина. Косвенным подтверждением этого также послужило то, что замена фенилборонового компонента **1** на вещество **2** в реакции гидросилилирования с использованными ранее кремнийорганическими субстратами незначительно повлияло на ее протекание. Применение данного подхода к модификации полидиметилсилоксанов (Рис. 1) привело к получению различных по структуре и свойствам полимерных материалов.

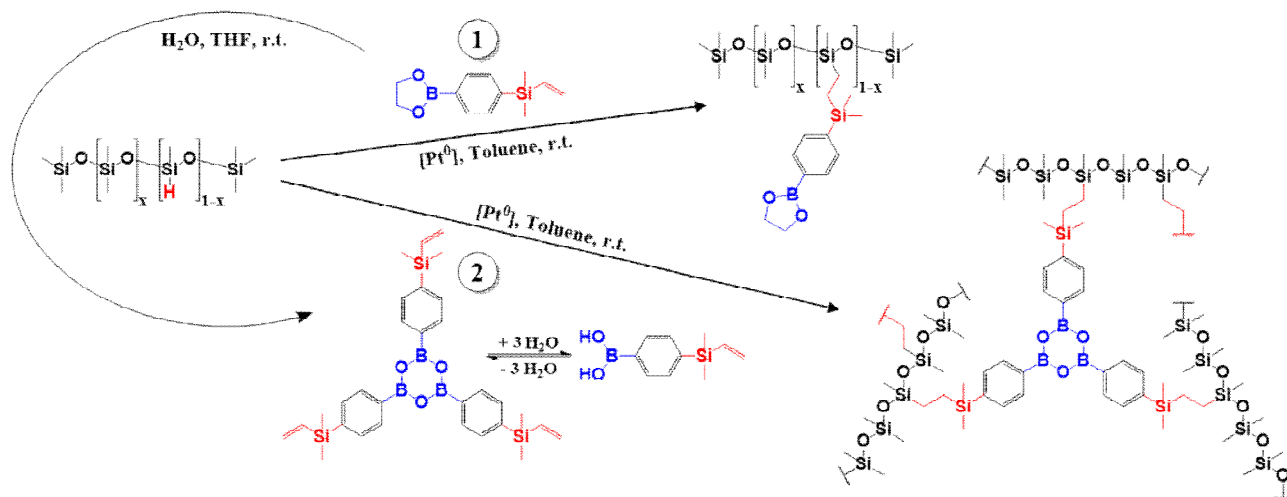


Рисунок 1 – Схема реакций гидросилилирования полидиметилсилоксанов

Список публикаций:

F. V. Drozdov, E. A. Manokhina, T. D. Vu, A. M. Muzafarov, *Polymers*. **2022**, *14* (22), 4824 – 4843.

Автор:

Манохина Е. А.

Руководитель:

Анисимов А. А., 02.03.2023

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ОРГАНОСИЛОКСАНАХ, ФУНКЦИОНИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕНИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ

ПАШАНОВА Анна Вячеславовна

Аспирант 1-го года

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Манохиной Елизаветы Андреевны

Полидиметилсилоксаны (ПДМС) представляют собой неполярные полимеры, основными свойствами которых являются высокая гибкость макромолекул, наличие слабых межмолекулярных взаимодействий, газопроницаемость, термическое и электрическое сопротивление, а также биосовместимость [а]. Одним из способов получения силиконов с фрагментами фенилбороновых кислот (SiBA) является введение функциональных групп путем прививания защищенной винилфенилбороновой кислоты к основной цепи полимера по реакции гидросилилирования с последующим снятием защитной группы. Это может значительно изменить свойства по сравнению с исходными полимерами как за счет наличия в структуре бороновой кислоты, так и за счет образования следующих типов взаимодействия: (А) донорно-акцепторная связь между бороновыми кислотами, (В) свободная бороновая кислота, (С) бороновые кислоты с водородными связями (D) донорно-акцепторная связь между бороновыми кислотами и (E) донорно-акцепторная связь между бороновой кислотой и кислородом на основной цепи ПДМС (Рис.1) [б].

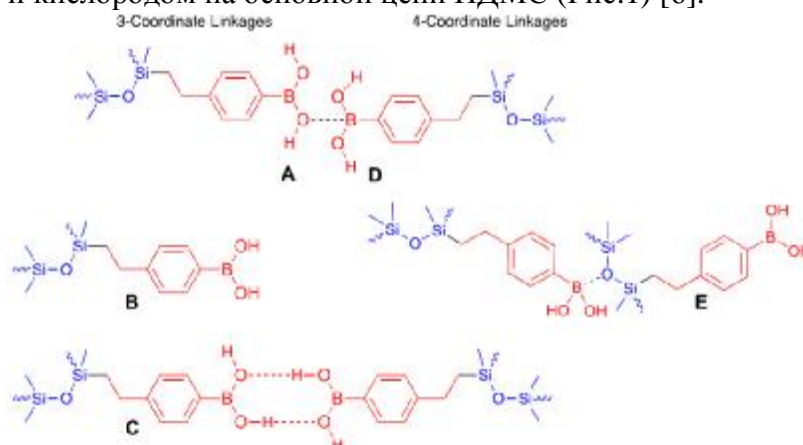


Рис. 1. Типы взаимодействий в SiBA

Производные бороновой кислоты представляют собой хорошую альтернативу традиционным органическим полимерам, особенно в химии макромолекул, где эти материалы известны своей способностью к самосборке. Органосилоксаны, содержащие в своей структуре производные фенилбороновых кислот, могут обладать уникальными реологическими и самозалечивающими свойствами. Однако, несмотря на высокий потенциал таких материалов, работ, посвященных данному направлению исследования, остается достаточно мало [в].

Список литературы

- L. Zepeda-Velazquez, B. Macphaila, M. A. Brook, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 4458-4466.
- G. Y. Foran, K. J. Harris, M. A. Brook, B. Macphail, G. R. Goward, *Macromolecules*, 2019, **52**, 1055-1064.
- F.V. Drozdov, E.A. Manokhina, T.D. Vu, A.M. Muzafarov, *Polymers*, **14**, 2022, 4824

Автор:

Пашанова А.В., 16.03.23

Основной докладчик:

Манохина Е.А., 16.03.23

РАЗВИТИЕ МИКРО- И МЕЗОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОВОЛОКОН

ВТЮРИНА *Елизавета Сергеевна*, аспирант 1-го года обучения
лаборатория Синтеза гетероциклических полимеров, №308

Высокотемпературные топливные элементы (ТЭ) на протонообменной полимерной мембране (ВТ- ПОМТЭ) представляют большой интерес в качестве замены традиционных источников тока в рамках развития водородной энергетики. Главным недостатком ВТ- ПОМТЭ является электрохимическая коррозия электродов на основе сажи в агрессивной кислотной среде полимерно-электролитного комплекса (т.е. полибензимидазольной мембраны, допированной о-фосфорной кислотой) при 150-200°C. Поэтому требуется замена сажи на более устойчивые наноструктурированные углеродные материалы, например, углеродные нановолокна (УНВ). Целью данной работы является получение самонесущих композиционных УНВ матов на основе полиакрилонитрила (ПАН), сравнение их порометрических характеристик и поиск возможностей для регулирования их микро- и мезопористой структуры.

В данном исследовании, для получения УНВ был использован метод электроспиннинга раствора ПАН с последующей температурной стабилизацией и пиролизом при различных температурах (для увеличения электропроводности и развития пористой структуры УНВ). Поверхность УНВ предположительно можно развить методом нанесения $Zn(NO_3)_2$ на термостабилизированные маты, после чего в результате дальнейшего пиролиза при $T > 900^\circ C$ происходит образование пор за счет выделяющихся паров Zn. В работе для регулирования удельной площади поверхности ($S_{уд}$) использовались следующие подходы: (1) получение композиционных УНВ на основе ПАН с добавлением солей Zr и Ni в формовочный раствор; (2) увеличение удельной площади поверхности за счет нанесения $Zn(NO_3)_2$ на температурно-стабилизированные композиционные маты на основе ПАН; (3) использование ПАН с содержанием метилметакрилатных фрагментов в количестве 5.8% как исходного полимера. Нановолокна на основе ПАН имеют $S_{уд} = 102 \text{ м}^2/\text{г}$ (по методу адсорбции CO_2 при 273 K; NLDFT). При стабилизации при 300°C происходит увеличение $S_{уд}$ до 304 $\text{м}^2/\text{г}$. Пиролиз (900°C, вакуум) приводит к незначительному росту $S_{уд}$ (312 $\text{м}^2/\text{г}$); однако, при температуре 1000 и 1200 °C наблюдалось «схлопывание» пор (291 и 227 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно). Также установлено, что $S_{уд}$ нановолокон ПАН после стабилизации при 350°C выше (424 $\text{м}^2/\text{г}$), чем при 300°C. Однако, температурный пиролиз снижает активную поверхность уже при 900°C (339 $\text{м}^2/\text{г}$). Высокие значения удельной площади поверхности были получены для образцов ПАН с метакрилатными фрагментами термостабилизированными при 350°C. Нанесение солей Zn после термостабилизации материала увеличивает $S_{уд}$ УНВ (597 $\text{м}^2/\text{г}$). Изменение удельной площади поверхности мезопор определялось по методу адсорбции N_2 (77 K; метод БЭТ). Увеличение $S_{уд}$ мезопор наблюдалось как при увеличении температуры пиролиза до 1000 °C, так и при введении Zr и Zn в нановолокна.

Список публикаций:

[1] Skupov K.M., Vtyurina E.S., Ponomarev I.I., Ponomarev Iv.I., Aysin R.R. *Polymer*, **2023**, 264, 125546

Автор:

(Е.С. Втюрина)

Руководитель:

(к.х.н. К.М. Скупов)

ВМС

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ АДСОРБЦИИ N₂ И CO₂ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна

аспирант 1-го года

1.4.4 «Физическая химия»

Содоклад к работе Втюриной Елизаветы Сергеевны

Углеродные наноструктурированные материалы на сегодняшний день находят большое количество применений благодаря широким возможностям модификации структуры [1]. В частности, материалы на основе углеродных нановолокон (УНВ) используются в качестве электродов (как замена сажи) в высокотемпературных топливных элементах на полимерно-электролитной мембране [2]. Одними из важных характеристик, определяющих их применимость в качестве электродов, являются такие поверхностные параметры, как удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) и удельный объем пор ($V_{уд}$). Пористость обеспечивает транспортный баланс потоков электронов, протонов, газовых реагентов и воды по всей толще активного слоя электродов.

Наиболее удобным методом определения поверхностных характеристик пористых материалов является адсорбционный метод, основанный на определении адсорбированного количества газа, как функции относительного давления. Для количественного описания адсорбционных процессов используются различные математические модели, основанные на той или иной теории поведения адсорбируемого вещества (*адсорбата*) на поверхности материала. Среди них выделяют несколько основных: Ленгмюра, Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и Дубинина. Теория Ленгмюра подразумевает образование монослоя из молекул адсорбата на поверхности адсорбента; теория БЭТ допускает полимолекулярную адсорбцию; теория Дубинина рассматривает объемное заполнение микропор.

В качестве адсорбата в основном используются химически инертные газы: N₂, CO₂, CH₄, Kr и т.д. [3,4]. Наибольшее распространение получил метод с использованием азота при 77К (метод низкотемпературной адсорбции БЭТ), который на сегодняшний день является стандартным способом определения $S_{уд}$ пористых тел. Используя теорию БЭТ, он позволяет определять ряд удельных поверхностных характеристик для макро- и мезопористых структур. Однако для некоторых материалов (например, вышеупомянутых УНВ), обладающих микропористостью, данный метод оказывается недостаточным для описания поверхности [5]. Это связано в первую очередь с кинетическими затруднениями: при низкой температуре молекулы N₂ очень медленно проникают в микро- и ультрамикропоры, что ограничивает их анализ в разумных временных рамках.

Для расширения возможностей анализа УНВ применяется адсорбция CO₂ при более высоких температурах (например, 273 К). Кинетическая энергия молекул при этой температуре оказывается достаточной для их проникновения в микропоры адсорбента, что позволяет получить за адекватное время эксперимента результаты, описываемые моделью Дубинина-Радушкевича. [6]

Таким образом, анализ углеродных материалов требует комплексного подхода с комбинацией двух вышеупомянутых методов для более точного анализа.

Список литературы

1. В.А. Лихолобов, В.Ф. Суловикин и др., *Катализ в промышленности*, 2008, (S), 63–68;
2. I. I. Ponomarev, K. M. Skupov et al., *Russ. J. Electrochem.*, 2019, **55**, 552–557;
3. F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, San-Diego, 1999, pp. 237–285;
4. C. R. Reid, I. P. O'koy, K. M. Thomas, *Langmuir*, 1998, **14** (9), 2415–2425;
5. D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon*, 2004, **42**(7), 1233–1242;
6. H. Marsh, *Carbon*, 1987, **25**(1), 49–58.

Автор:

Основной докладчик:

Сафиуллина Э.С.

Втюрина Е.С.

15.03.2023

НОВЫЕ УЗКОЗОННЫЕ, НЕКОНДЕНСИРОВАННЫЕ, НЕФУЛЛЕРЕНОВЫЕ АКЦЕПТОРЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

ШИКИН Дмитрий ЯКОВЛЕВИЧ

аспирант 1-го года

лаборатория **Физической химии полимеров, № 311**

В настоящее время полимерные солнечные фотоэлементы (ПСФ) привлекли значительное внимание исследователей в качестве дешевых, возобновляемых и экологически чистых источников энергии, благодаря преимуществам таким как дешевизна, технологичность и возможность изготовления прозрачных гибких устройств большой площади. Одним из наиболее перспективных приложений ПСФ являются полупрозрачные полимерные солнечные фотоэлементы (ПП-ПСФ). Особенно привлекательна интеграция ПП-ПСФ в качестве энергогенерирующих окон в зданиях.

Идеальный активный слой ПСФ должен одновременно иметь сильную ближнюю ИК абсорбцию и высокую прозрачность видимого света, эффективность должна быть как можно выше, а средний видимый коэффициент пропускания (СВКП) > 25 %. Однако большинство П-ПСФ основанные на полимерных донорах и фуллереновых акцепторах, продемонстрировали относительно низкие значения эффективности 7 % - 9 % и прозрачности (< 25 %), что ограничивает их коммерциализацию. Совсем недавно эффективность ПП-ПСФ была улучшена до 10 % благодаря нефуллереновым акцепторам. Большинство известных НФА поглощают свет в видимом диапазоне 600–850 нм, который ограничивает эффективность и вызывает большие трудности, из-за дилеммы между эффективностью и СВКП. Возможный путь реализации высокоэффективных ПП-ПСФ - это стратегия переноса спектра поглощения активного слоя в ближнюю инфракрасную область (БИК) путем синтеза узкозонных НФА с минимумом поглощения в видимой области. Однако НФА с БИК абсорбцией и слабым поглощением в видимой области крайне редки и мало изучены. В этой связи в рамках исследовательской работы будет предложена и реализована привлекательная стратегия по разработке ультра-узкозонных НФА типа А-D-D'-D-A (рис. 1).

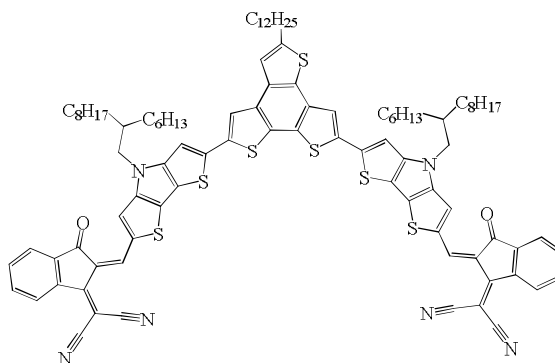


Рисунок 1. Нефуллереновый акцептор типа А-D-D'-D-A

Полученные соединения были охарактеризованы стандартными спектральными методами (^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия) и данными элементного микроанализа.

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

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

Автор:

Шикин Д.Я. 02.03.2023

Руководитель:

д.х.н., в.н.с.

Кештов М.Л. 02.03.2023

НЕФУЛЛЕРЕНОВЫЕ АКЦЕПТОРЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

МИЛОВИДОВ Павел Дмитриевич

аспирант 1-го года

1.4.3. «Органическая химия»; 1.4.8. «Элементарноорганические соединения»

Содоклад к работе Шикина Дмитрия Яковлевича

Аналоговыми солнечными батареями являются системы на основе органических соединений, в которых в качестве фотовольтаических материалов используются сопряженные полимеры, сочетающие в себе полупроводниковые свойства и свойства полимерных соединений. Эффективный органический фотовольтаический материал состоит из донора (p-тип) и акцептора (n-тип), которые обеспечивают фотогенерацию зарядов, а также транспорт зарядов к электродам (Рисунок 1) [1]. Материалами n-типа являются соединения фуллереновых акцепторов (ФА) или нефуллереновые акцепторы (НФА); p-типа – сопряженные полимеры. Главным недостатком батарей на основе ФА является низкое значение КПД [2]. Синтетически настраиваемые фотофизические и электронные свойства НФА и их более легкая доступность являются неоспоримыми преимуществами по сравнению с производными ФА. Путем объединения соответствующих электронодонорных и электроноакцепторных единиц полупроводниковые ПФА могут демонстрировать широкое поглощение с высокими коэффициентами в видимой области спектра [3].

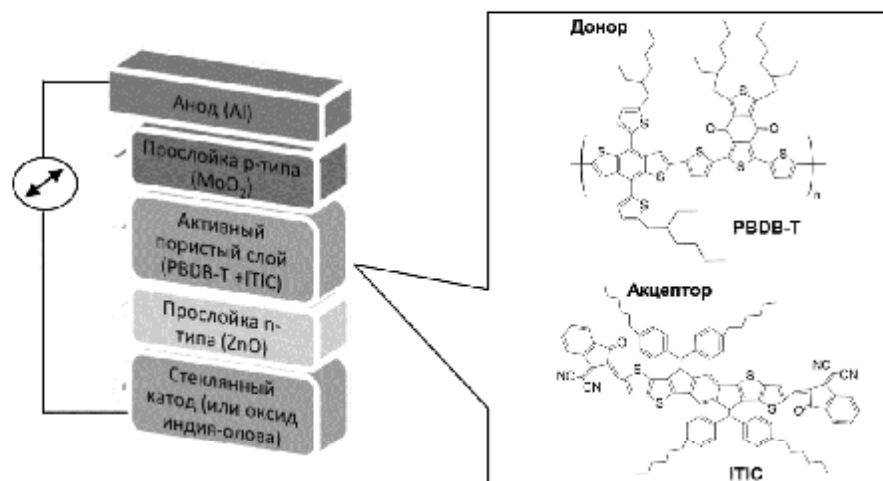


Рис. 1. Схема строения солнечного нефуллеренового фотоэлемента.

Исходя из вышесказанного, цель получения новых НФА – увеличение КПД преобразования света в органических солнечных батареях.

Список литературы:

1. П. А. Трошин, Р. П. Любовакая. Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития. Панаобзоры., 2008, том 3, № 5-6, с.56-77;
2. Мумятов А. В. Синтез и физико-химические свойства производных фуллеренов с пониженной акцепторной способностью – перспективный материал для органических солнечных батарей.: диссертация на соискания канд. х. наук : 1.4.4 / Мумятов А.В.– Черноголовка, 2022, с. 4-5;
3. K. Wang. Simple near-infrared non-fullerene acceptors enable organic solar cells with over 9% Efficiency. ACS Applied Materials & Interfaces., 2019, vol. 11, № 7, p. 6717-6723.

Автор:

Миловидов П.Д., 14.03.2023

Основной докладчик:

Шикин Д.Я., 14.03.2023

*Секция
«Органическая и биоорганическая
химия»*

НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ CO₂ В ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ

ЕМЕЛЬЯНОВ Михаил Алексеевич

аспирант 4-го года

лаборатория Асимметрического катализа, №116

Технический прогресс привел к стремительному повышению качества жизни, но, в то же время крайне негативно повлиял на окружающую среду. Одна из основных экологических проблем XXI-го века – это парниковый эффект, вызванный выбросами огромного объема углекислого газа (CO₂) в атмосферу. Одно из решений данной проблемы это использование «зеленого подхода», а именно реакцию циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам, что приводит к образованию востребованных циклических карбонатов. В настоящее время, для данной реакции, разработано большое количество каталитических систем, но все они имеют существенный недостаток: высокая температура реакции и давление углекислого газа.

Ранее в нашей лаборатории был разработан новый класс катализаторов – металл-темплатные хиральные ионные доноры водородных связей (ДВС). Типичный их представитель – октаэдрический стереохимически инертный комплекс Co(III) **Λ-1** полученный из основания Шиффа (1*R*,2*R*)-циклогександиамина (CHDA) и 3,5-ди-*tert*-бутилсалицилового альдегида. Такого рода комплекс обладает хиральностью и на металле, и в лигандной сфере, а сам металл является только комплексообразователем и в катализе напрямую не задействован. Комплекс **Λ-1** является бифункциональным: за счет координированных с ионом металла аминогрупп, последние приобретают функционал ДВС, и йодид-анион на внешней сфере выступает как нуклеофильный агент. При тестировании в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам **Λ-1** показал хорошую каталитическую активность, но для этого потребовались высокая температура (50 °C) и давление CO₂ (50 атм).

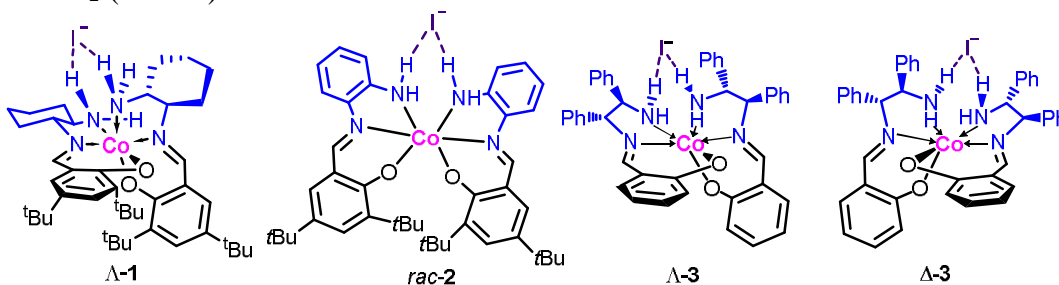


Рис. 1. Структуры октаэдрических комплексов Co(III).

Для увеличения каталитической активности, структура комплекса была модифицирована путем замены хирального CHDA на дешевый ахиральный *o*-фенилендиамин. Новый катализатор **rac-2** представляет собой смесь двух энантиомеров (Λ - и Δ -формы), отличающихся конфигурацией на атоме металла. При этом, анилиновые NH₂ группы, координированные с ионом металла, обуславливают более высокую кислотность Бренстеда (или ДВС), и тем самым повышается каталитическая активность по сравнению с его предшественником. Действительно, реакции циклоприсоединения (раскрытия эпоксидов под действием CO₂) в присутствии 2 моль.% **rac-2** были проведены в мягких условиях: 1 атм. CO₂ и 25 °C с выходом целевых продуктов до 95%. Катализатор оказался настолько эффективен, что позволил провести реакцию с окисью стирола в смеси CO₂ с воздухом (с объемным содержанием CO₂ в смеси лишь 15%), где выход целевого карбоната составил 92%. [1]

ОБОХ

Особый интерес вызывает проведение реакции кинетического расщепления эпоксидов (КРЭ) под действием CO_2 с целью получения энантиомерно обогащенных циклических карбонатов. Мы модифицировали полученные ранее комплексы путем замены диамина на (1*R*,2*R*)-1,2-дифенилэтилендиамин, а в качестве альдегида использовали салициловый альдегид. Для этой системы нам удалось впервые получить оба диастереомера, отличающиеся хиральностью на атоме металла (Λ - и Δ -формы). Комплекс Λ -**3** также проявил высокую каталитическую активность в реакции раскрытия эпоксидов под действием CO_2 (3 моль.% Λ -**3**, 1 атм. CO_2 , 25 °С), выходы составили 63-91%. Стоит отметить, что второй диастереомер Δ -**3** катализировал раскрытие окиси стирола только при 10 атм. CO_2 и 60 °С [2]. В реакции кинетического расщепления окиси халкона данные катализаторы проявили себя как псевдо-энантиомеры, давая продукты разной конфигурации в зависимости от конфигурации на атоме металла (конв. 33%, *ee* 40%, *s* = 2.8 в случае Λ -**3**, конв. 8%, *ee* -38%, *s* = 2.3 в случае Δ -**3**) [3].

Возвращаясь к реакции кинетического расщепления окиси стирола под действием CO_2 в присутствии катализатора Λ -**3**: фактор селективности *s* не превышал 2, поэтому мы перешли к комплексу Ni(II) (*S*)-**4** (Рис. 2). Он обладает возможностью включения в каталитический процесс иона металла как кислоты Льюиса. При проведении реакции КРЭ в присутствии комплекса (*S*)-**4** удалось достичь *s* равной 5.2, где *ee* = 67% при выходе целевого карбоната 8%. Для увеличения фактора селективности было решено проводить реакцию с добавлением со-лиганда, имеющего в своей структуре две близко расположенные ОН-группы или NH/NH₂-группы. В ходе варьирования различных со-лигандов наилучшие показатели были достигнуты в случае использования (*S*)-2-(анилинометил)пирролидина **L1** и пирокатехина **L2**. Реакции проводили в присутствии 5 моль.% (*S*)-**4** в 1,4-диоксане в течении 48 ч при комнатной температуре и давлении CO_2 , равном 50 атм. (в случае **L1**) и 20 атм. (в случае **L2**). При этом было получено значение *s* = 9.2, (*ee* продукта 79%), и *s* = 9.6, (*ee* продукта 80%), соответственно. Данный эффект обуславливается тем, что в ходе реакции *in situ* образуется новая каталитическая частица **S-L** (было подтверждено методом ¹H ЯМР), которая в катализе выступает в качестве кислоты Бренстеда, активирующей эпоксид за счет образования водородных связей.

Список литературы

1. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Lisov A.A., Medvedev M.G., Smol'yakov A.F., Maleev V.I., Larionov V.A., *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 3871–3884.
2. Emelyanov M.A., Lisov A.A., Medvedev M.G., Maleev V. I., Larionov V.A., *Asian J. Org. Chem.* **2022**, 11, e202100811.
3. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Smol'yakov A.F., П'ин М.М., Maleev V.I., Larionov V.A., *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 13960–13967.

Автор:

Руководители:

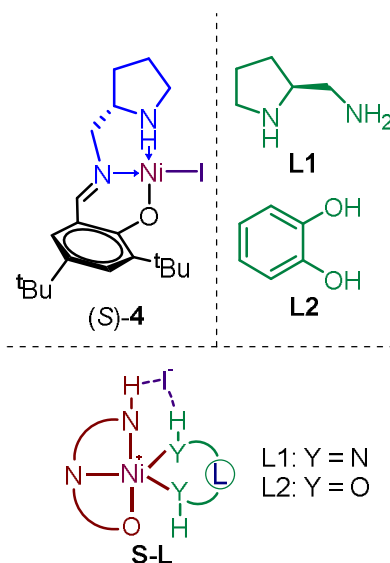


Рис. 2. Структуры комплекса Ni(II), солигандов и схематичной структуры комплекса с солигандами

асп., Емельянов М.А.

д.х.н., зав. лаб., Малеев В.И.

к.х.н., с.н.с., Ларионов В.А.

02.03.2023

Реакция асимметрического 1,3-диполярного циклоприсоединения CF₃-содержащих азометиновых илидов к дегидроаланиновому комплексу Ni(II) для получения новых неприродных гетероциклических аминокислот

СТУКАЛОВА Мария Петровна
аспирант 1-го года
лаборатория Асимметрического катализа, №116

Хиральные неприродные α-аминокислоты используются как промежуточные продукты в синтетической химии, биохимии, катализе и фармацевтике. Большой интерес представляют фторсодержащие соединения за счет сочетания своих уникальных свойств: электроотрицательности и липофильности, которые существенно влияют на химическую и биологическую активность. Нами предложен общий метод асимметрического синтеза труднодоступных гетероциклических спиро-аминокислот, содержащих трифторметильный фрагмент, используя реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения хирального дегидроаланинового комплекса Ni(II) (**1**) к трифторметилсодержащим азометин-илидам изатина (Схема 1).

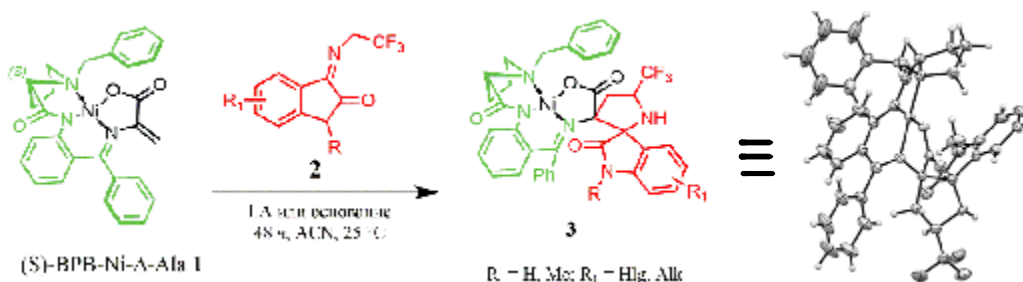


Схема 1 . Реакция присоединения иминов к хиральному никелевому(II) комплексу

Данная реакция катализируется либо кислотой Льюиса, либо основанием. В нашем случае в зависимости от типа катализатора получаются разные диастереомеры комплекса **3**. При этом наличие различных заместителей существенно влияет на выходы продуктов (35-85%). Все полученные комплексы были охарактеризованы методами ¹H, ¹³C ЯМР, а структура одного из диастереомеров комплекса **3a** была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Последующее разложение полученных комплексов **3** приводит к целевым α-аминокислотам **4**, при этом хиральный лиганд регенерируется и далее повторно используется для получения исходного (Ni-(S)-BPB-Δ-Ala) **1**.

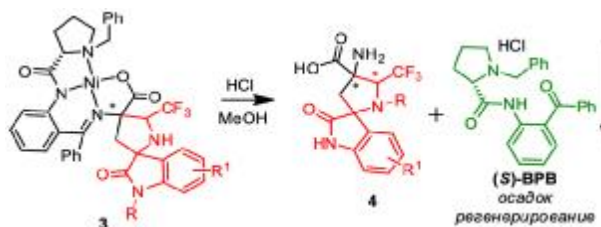


Схема 2 . Получение целевых аминокислот **4** из никелевых комплексов **3**

Автор:

асп. Стукалова М.П.

Руководители:

д.х.н., зав. лаб. Малеев В.И.

к.х.н., с.н.с. Ларионов В.А.

02.03.2023

[3+2]- ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

ВТЮРИНА *Елизавета Сергеевна*

аспирант 1-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Стукаловой Марии Петровны

Реакцией [3+2] - циклоприсоединения можно получать различные пятичленные гетероциклы, находящие широкое применение. В качестве исходных субстратов используют различные 1,3-дипольные молекулы (например, нитроны, где есть и нуклеофильный – O⁻ и электрофильный – C⁺ концы в 1,3-положениях или азиды, озоны и т.д.) и диполярофилы (соединения, содержащие двойную или тройную связь). Например, [3+2] - циклоприсоединение между азидом и алкином приводит к образованию 1,2,3-триазола, имеющий биологическую активность, или озонирование алкенов с последующим получением, допустим, адипиновой кислоты (как примеры реакций Хьюсгена). Реакция может идти по-разному, например, при введении электроноакцепторных заместителей в молекулу диполярофила, реакция будет протекать легче за счет уменьшения E граничных молекулярных орбиталей (Рис.1).



Рис. 1 Взаимодействие 1,3-диполя с электронодефицитным диполярофилом

Такая реакция часто требует наличие катализатора, например, кислоты Льюиса, металлы которой могут хелатироваться с диполярофилом и/или диполем и ускорять циклоприсоединение с получением региоселективных продуктов [а]. Несмотря на разнообразие используемых дипольных молекул, последние несколько десятилетий наиболее часто реакция [3+2] - циклоприсоединения используется для создания замещенных пирролидинов. В том числе спиро[пирролидин-оксиндолов], которые относятся к классу неполярных спирокаркасных структур, проявляющие биологическую активность [б]. Одной из эффективных стратегий [в] получения спиро[пирролидин-оксиндолов] является [3+2] - циклоприсоединение азометинилидов (Рис.2), получаемых из легкодоступных изатиннов, к алкенам.

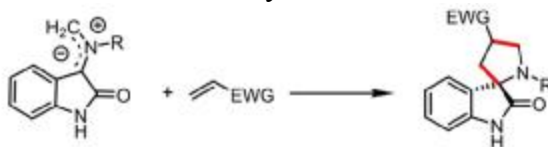


Рис. 2 [3+2] - циклоприсоединение азометинилидов, полученных из легкодоступных изатиннов, с электронодефицитными алкенами [в]

Хоть и изатин является фрагментом множества соединений, обладающих противомикробными, противовоспалительной и обезболивающей активностью [г], существует мало работ, посвященных этой тематике, что говорит об актуальности данного направления.

а) Yang Yi et al., *Organic Letters*, 2020, 22 (7), 2527-2531; б) Xingyu Wang et al, *New Journal of Chemistry*, 2020,40, 17465-17476; в) Zalina T. G. et al., *Adv. Synth. Catal.* 2022, 364, 1 –9; г) Gajendra Kumar et al, *Drug Res (Stuttg)*., 2021, 71(3), 115-121.

Автор:

(Втюрина Е.С.), 16.03.23

Основной докладчик:

(Стукалова М.П.), 16.03.23

НОВЫЕ АКВАКОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ (II) НА ОСНОВЕ ТЕТРАДЕНТАТНЫХ ПИРАЗОЛИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ КАК ПРЕКАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА.

САРАЧЕНО Даниэле

аспирант 2-го года

лаборатория Асимметрического катализа, №116

Ранее наша научная группа исследовала комплексы Ni(II) с тридентатными лигандами на основе замещённых N,N-бис(пиразол-1-илметил)пропиламинов (рис. 1, а) в качестве пре-катализаторов реакции олигомеризации этилена. Полученные каталитические системы показали низкую активность с невысокой селективностью по бутеновой фракции, однако иммобилизация этих комплексов на поверхности силикагеля (рис. 1, б) позволила повысить активность катализатора практически в два раза (рис. 3). Основываясь на данных, полученных из анализа EXAFS/XANES, мы предположили, что необычно возросшая активность связана с дополнительным прививанием атома никеля к поверхности силикагеля за счёт силанольных групп и уходом бромид анионов во внешнюю координационную сферу с образованием ионной структуры у комплекса.

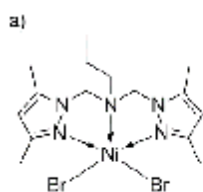


Рисунок 1. Ранее изученные комплексы Ni(II).

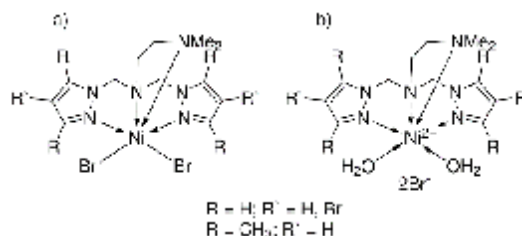
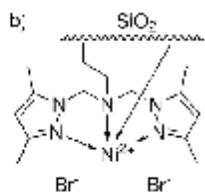


Рисунок 2. Комплексы Ni(II) изученные в этой работе.

Таким образом, целью нашей работы стало изучение влияния дентатности лиганда и перемещения бромид анионов во внешнюю координационную сферу на каталитическую активность системы. В качестве объектов исследования были синтезированы пары комплексов NiBr₂ с лигандами NNNN-типа, как безводных (рис. 2, б) так и содержащих воду в первой координационной сфере (рис. 2, а). Свойства каталитических систем, полученных активацией этих прекатализаторов диэтилалюминий хлоридом и сесквилэтилалюминий хлоридом, были досконально изучены в реакции олигомеризации этилена. Показано, что увеличение дентатности лиганда с 3 до 4 привело к росту активности в 4 раза, а переход от молекулярных комплексов к ионным – в 2 (рис. 3).

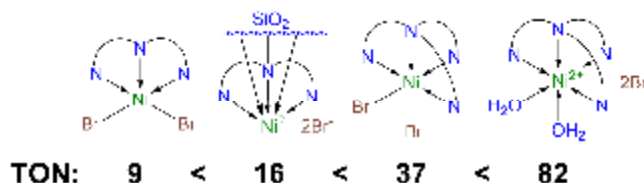


Рисунок 3. Сравнение каталитической активности комплексов в реакции олигомеризации этилена.

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

02.03.2023

КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ С N-ДОНОРНЫМИ НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Анисимов Алексей Альбертович

аспирант 2-го года

1.4.4. Физическая химия

Содоклад к работе Сарачено Даниэле

Комплексы металлов с азотсодержащими лигандами широко распространены в координационной, металлоорганической, неорганической и бионеорганической, фармацевтической и медицинской химии благодаря своей высокой стабильности, большому структурному разнообразию и простоте получения. Наиболее распространёнными представителями данных соединений являются нейтральные органические молекулы с аминными и/или иминными группами, которые связываются с атомом металла только за счет донорно-акцепторных связей. Такие комплексы с переходными металлами используются в катализе. Широкий спектр различных азотсодержащих соединений, способных выступать в качестве лигандов позволяет максимально тонко настраивать лигандное окружение вокруг атома металла, как с точки зрения стерических факторов, так и электронных, что критически важно для свойств катализаторов. Одной из каталитических реакций, которая использует в качестве прекатализаторов комплексы никеля с N-донорными нейтральными лигандами, является олигомеризация этилена в высшие олефины, ценные прекурсоры при производстве пластификаторов, моющих средств, лубрикантов, ЛПЭНП (линейный полиэтилен низкой плотности) и ПЭВД (полиэтилен высокой плотности).

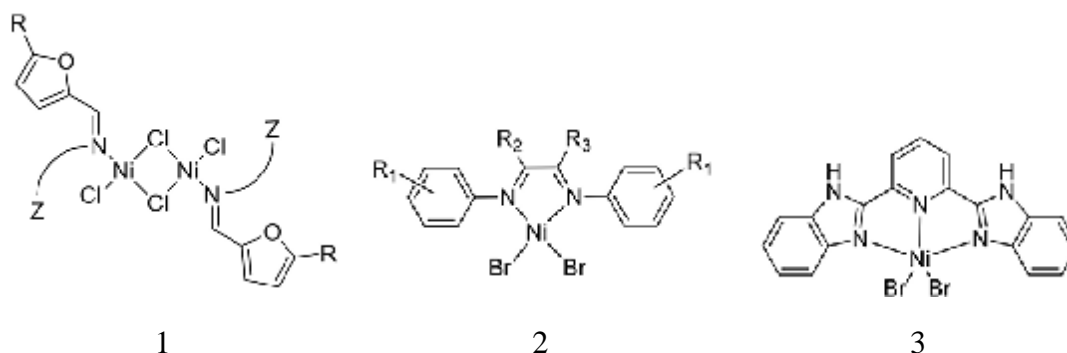


Рис.1 Примеры комплексов Ni(II) с моно-, би- и тридентатными лигандами

Первым примером прекатализаторов стали комплексы Ni(II) с альфа-дииминными лигандами (Соединение 2, рис. 1), разработанные командой Брукхарта, как альтернатива классическим металлоценновым катализаторам. При взаимодействии данных соединений с алюминийорганическими галогенидами образуются каталитические системы, способные проводить реакцию олигомеризации этилена с высокой активностью. Вслед за этой работой за последнее время было получено множество комплексов никеля с моно-, би- и тридентатными лигандами, на базе пиразольных, бензимидазольных, дииминных, фенантролиновых и других азотсодержащих фрагментов (рис. 1). Кроме того, в рамках данного доклада был собран и обобщён материал об активности и селективности каталитических систем реакции олигомеризации этилена полученных на этих прекатализаторах.

- Н. Olivier-Bourbigou et al. *Chem. Rev.* 2020, 120, 15, 7919–7983
- Sergey V. Zubkevich et al 2022 *Russ. Chem. Rev.* 91 RCR5021

Автор:

(А.А. Анисимов), 16.03.2023

Основной докладчик:

(Д. Сарачено), 16.03.2023

ОБОХ СИНТЕЗ АЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ С КАТИОНАМИ Sc^{3+} , Bi^{3+} , Y^{3+} , Tb^{3+} , Ga^{3+} , Cu^{2+}

ЩУКИНА Анна Алексеевна

аспирант 3-го года

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

В последние годы радиофармацевтические препараты на основе комплексов радионуклидов получили большое признание благодаря их потенциалу в диагностической и терапевтической медицине [1]. Хотя термодинамическая стабильность и кинетическая инертность являются ключевыми свойствами комплексов лигандов с радионуклидами, быстрое радиоактивное мечение при комнатной температуре также является необходимым для короткоживущих радионуклидов. Ациклические лиганды характеризуются быстрой кинетикой комплексообразования, однако, средней устойчивостью комплексов в биологических объектах. Целью данной работы является получение двух типов ациклических комплексонов с различными хелатирующими группами, способных образовывать прочные комплексы с катионами металлов медицинского назначения в растворе.

Первый тип содержит комбинацию различных по природе хелатирующих групп в составе одной молекулы полиамина. При этом для получения таких лигандов нами был разработан оригинальный метод синтеза, включающий гидролиз N-замещенных амидных пиридин-содержащих азакраун-соединений. Второй тип содержит в составе жесткий пиридиновый фрагмент для уменьшения конформационной подвижности лиганда и разрушения комплекса (Рис.1).

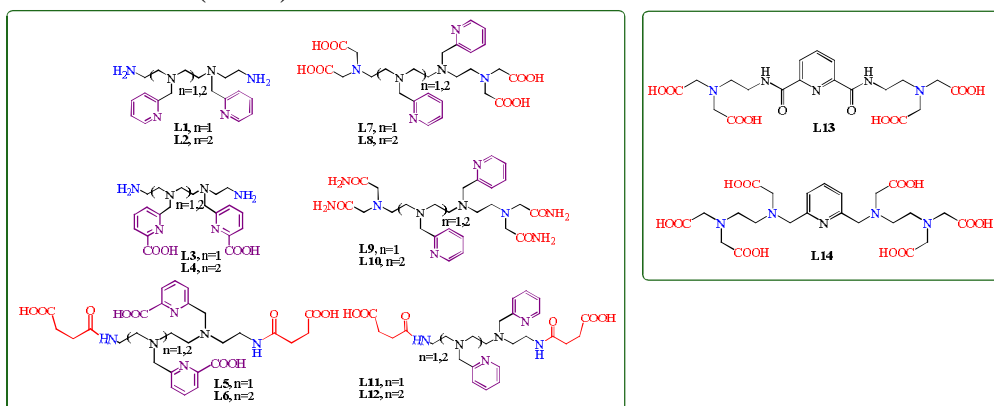


Рис.1 Синтезированные комплексоны

На данном этапе было изучено комплексообразование лигандов второго типа **L13** и **L14** с катионами металлов Sc^{3+} , Bi^{3+} , Y^{3+} , Tb^{3+} , Ga^{3+} , Cu^{2+} с использованием методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, DFT-расчетов, потенциометрического титрования. В результате исследований показано, что лиганд **L14** образует устойчивый комплекс с Y^{3+} в том числе и в присутствии сывороточных белков, что делает его перспективным для использования в качестве компонента радиофармпрепарата.

Список литературы:

1. Khabirova S. Y., Aleshin G. Y., Anokhin E. O., **Shchukina A. A.** et al. Novel candidate theranostic radiopharmaceutical based on strontium hexaferrite nanoparticles conjugated with azacrown ligand// Dalton Transactions, 2023, 52, 1731-1741.

Автор:

Руководители:

Щукина А.А.

д.х.н., проф. Федорова О.А.

к.х.н. Зубенко А.Д.

28.02.2023.

ОБОХ

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСОНЫ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна

аспирант 3-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Щукиной Анны Алексеевны

Одним из перспективных направлений в радиофармацевтике является создание лекарственных средств на основе комплексов лигандов с радионуклидами. Бифункциональные хелаторы (БФХ), применяемые для разработки радиофармацевтических препаратов, служат связующим звеном между радионуклидом и биомолекулой-мишенью и поэтому играют решающую роль в успехе таргетной радионуклидной терапии. Однако нестабильность многих комплексов *in vivo* и невозможность радиоактивного мечения при комнатной температуре делают актуальной проблему поиска новых хелаторов для связывания радионуклидов.

Авторами [1] синтезирован ряд бифункциональных производных пиридин-азакраун-соединений, содержащих свободную реакционноспособную функциональную группу в положении 4 пиридинового кольца (рис.1). Новые производные способны вступать в реакции сочетания с широким спектром биологических векторов (пептидами, антителами, наночастицами) для создания биоconъюгатов, лишенных указанных недостатков.

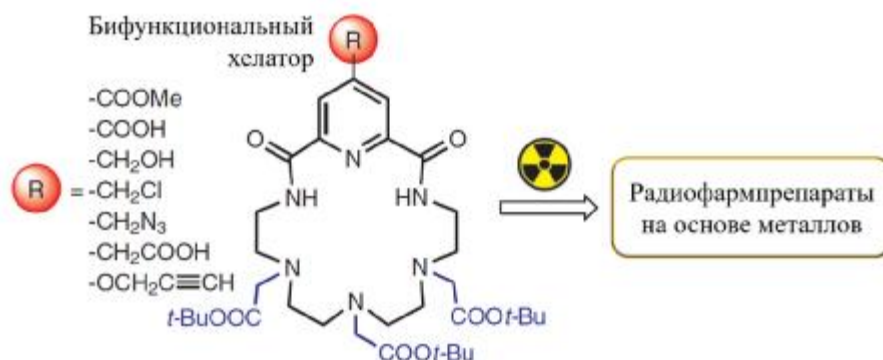


Рис.1 Структура пиридинсодержащего БФХ

С использованием синтезированных макроциклических азакраун-лигандов (R=COOH) функционализированы наночастицы (НЧ) церия CeO₂ [2]. Полученные конъюгаты с альфа-излучающими изотопами ²⁰⁷Bi демонстрируют высокую стабильность в медицинских средах. Также с данным лигандом проведена модификация НЧ гексаферрита стронция, покрытых диоксидом кремния (SHF@SiO₂) [3]. Магнитотвердые НЧ были радиоактивно мечены ²⁰⁷Bi с выходом мечения до 99,8%. Эксперименты *in vitro* показали, что биоconъюгаты гексаферрита стронция и диоксида цезия с азакраун-эфиром перспективны для будущих исследований в качестве новой платформы для комбинированных радиофармпрепаратов.

Список литературы:

- [1] A. D. Zubenko, A.A. Shchukina, O.A. Fedorova, *Synthesis.*, 2020, **52**, 1087–1095.
- [2] S. Khabirova, G. Aleshin, T. Plakhova, A. Zubenko, A. Shchukina, O. Fedorova, A. Averin, E. Belova, E. Bazarkina, K. Kvashnina, S. Kalmykov, *Nanomaterials.*, 2022, **12**, 4484.
- [3] S. Khabirova, G. Aleshin, E. Anokhin A. Shchukina, A. Zubenko, O. Fedorova, A. Averin, L.Tusov, S. Kalmykov, *Dalton Trans.*, 2023, **6**, 1731-1741.

Автор

Ворожейкина А.В.

Основной докладчик

Щукина А.А

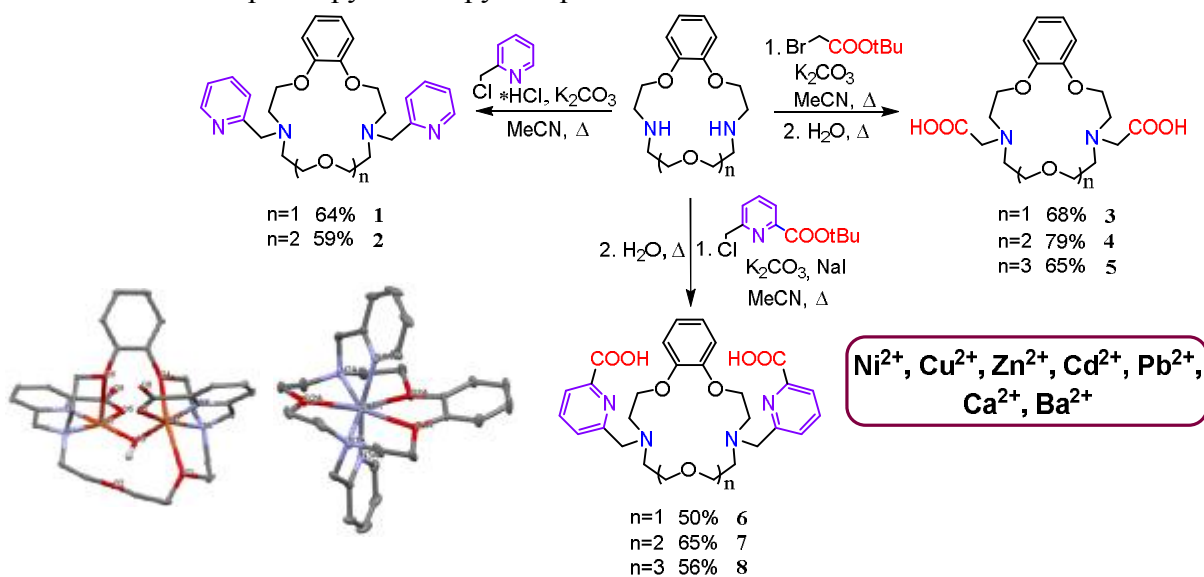
НОВЫЕ ХЕЛАТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИАЗАКРАУН-ЭФИРОВ КАК КОМПЛЕКСОНЫ ДЛЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

ПАШАНОВА Анна Вячеславовна

аспирант 1-го года

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

Свойства азакраун-соединений находят применение во многих областях химии: в качестве контрастных агентов для МРТ, флуоресцентных зондов, компонентов радиофармпрепаратов, агентов для хелатотерапии и хемосенсоров. Их отличительными особенностями являются способность связывать металлы как в органических, так и в водных средах, наличие предорганизованной к комплексообразованию макроциклической полости и возможность настройки свойств лиганда путем введения координирующих групп. На комплексообразующую способность азакраун-эфиров оказывают влияние такие структурные факторы, как жесткость и размер макроцикла, природа и расположение донорных атомов, наличие хелатирующих групп [1]. В связи с этим, целью данной работы является разработка и исследование комплексообразования серии краун-соединений, содержащих в своей структуре жесткий арильный фрагмент, сочетание атомов кислорода и азота в макроцикле, и дополнительные координирующие группы различного типа.



Установлено, что все полученные соединения эффективно связывают изученные катионы металлов в водном растворе, при этом наиболее прочные комплексы образуют лиганды с карбоксильными и пиколилатными группами. Показано образование как моно-, так и биядерных комплексов, в которых металл находится внутри полости макроцикла или над ней.

Список публикаций

1. P. A. Panchenko et al. *New Journal of Chemistry*, **2018**, 43, 15072–15086.

Автор:

Руководитель:

Пашанова А.В.

д.х.н., проф. Федорова О.А.

02.03.23

ОБОХ

ХЕЛАТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИАЗАКРАУН-ЭФИРОВ: СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

ЧЕРКАСОВА Полина Владимировна

аспирант 2-го года

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Пашановой Анны Вячеславовны

Координационная химия краун-соединений является важнейшей областью современных исследований. Наличие донорных атомов кислорода в сочетании со значительной стерической гибкостью и мультидентатностью позволило использовать эти лиганды как для связывания жестких металлов I и II групп, так для лантаноидов [а]. Хорошо известно, что стабильность комплексов краун-соединений зависит от соотношения ионных радиусов и размера макроциклической полости, растворителя, жесткости лиганда и заряда катиона. Кроме того, замена атомов кислорода в макроцикле на азот изменяет координационную способность лиганда, увеличивая сродство макроцикла к более «мягким» катионам переходных и тяжелых металлов. Также появляется возможность настраивать координационные свойства лиганда путем введения различных хелатирующих групп [б].

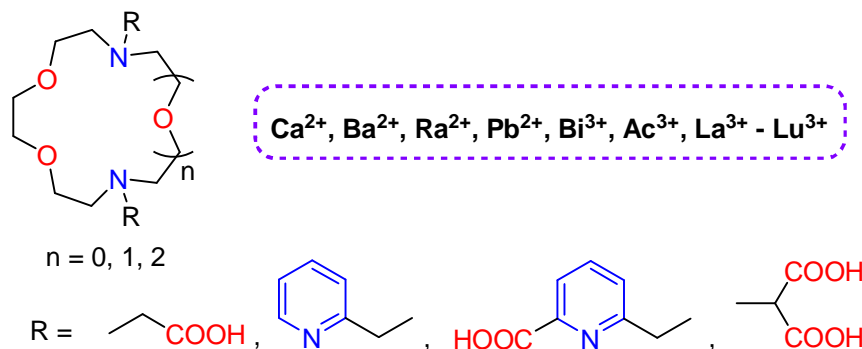


Схема 1. Структуры диазакраун-эфиров

Диазакраун-соединения, содержащие карбоксильные, пиридинные и пиколинатные группы способны образовывать устойчивые комплексы с широким кругом катионов металлов, таких как щелочноземельные, переходные и лантаноиды (Схема 1) [в]. Благодаря этому они находят применение во многих областях: в органическом синтезе в качестве межфазных катализаторов, в аналитической химии в процессах молекулярного распознавания, в качестве экстрагентов, в медицине для диагностики и терапии онкологических заболеваний и в качестве агентов для хелатотерапии и МРТ, а также в качестве компонентов молекулярных устройств различного назначения [г].

Список литературы:

- N.A. Thiele, S. N. MacMillan, J. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, №. 49, 17071-17078.
- P. Junk, M. Smith, *Inorganic Chem. Commun.*, 2002, **5**, 1082–1085.
- D. J. Fiszbein et al, *Inorganic Chemistry*, 2021, **60**, 9199-9211.
- C. Chen, W. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 6246–6247.

Автор

П.В. Черкасова
(16.03.2023)

Основной докладчик

А.В. Пашанова (16.03.2023)

ХИРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(III) КАК ОРГАНИЧЕСКИЕ И КЛАССИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В АСИММЕТРИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

ХРОМОВА Ольга Викторовна

аспирант 4-го года

лаборатория Асимметрического катализа, №116

Значительный успех в области асимметрического катализа был достигнут благодаря неуклонно обновляемой библиотеке хиральных катализаторов, с помощью которых возможно обеспечить высокий уровень энантиоселективности и контроля кинетики реакции. Несмотря на множество эффективных хиральных органокатализаторов и металлокомплексных катализаторов с хиральными лигандами, асимметрический катализ в органическом синтезе остается актуальной темой для исследователей, и потребность в разработке новых универсальных каталитических систем неуклонно растет. В связи с этим, данное исследование сконцентрировано на получении новых октаэдрических хиральных комплексов кобальта(III) на основе NNO-донорных лигандов и на методах их пост-синтетической модификации [1-3] в целях получения гибкой эффективной и многофункциональной энантиоселективной каталитической системы. Объект исследования обладает элементами хиральности на металле поэтому в ходе синтеза комплекса при изначально заданной хиральности в лигандном окружении, возможно образование двух диастереомеров Λ - и Δ -формы.

В начале работы фундаментально был изучен процесс комплексообразования соединений кобальта(III), представленный на схеме 1. Экспериментально было показано, что на диастереомерное соотношение комплексов влияет как природа исходного хирального диамина, так и заместители в салициловом альдегиде. В данном исследовании впервые удалось получить термодинамически невыгодную форму диастереомера октаэдрических хиральных комплексов кобальта(III) на основе 1,2-диаминциклогексана. А также была наработана библиотека диастереомеров комплексов кобальта(III) на основе 1,2-дифенилэтилендиамина [2]. Были подобраны оптимальные условия получения двух стереоизомеров и синтезирован ряд изоструктурных комплексов Λ - и Δ -формы.

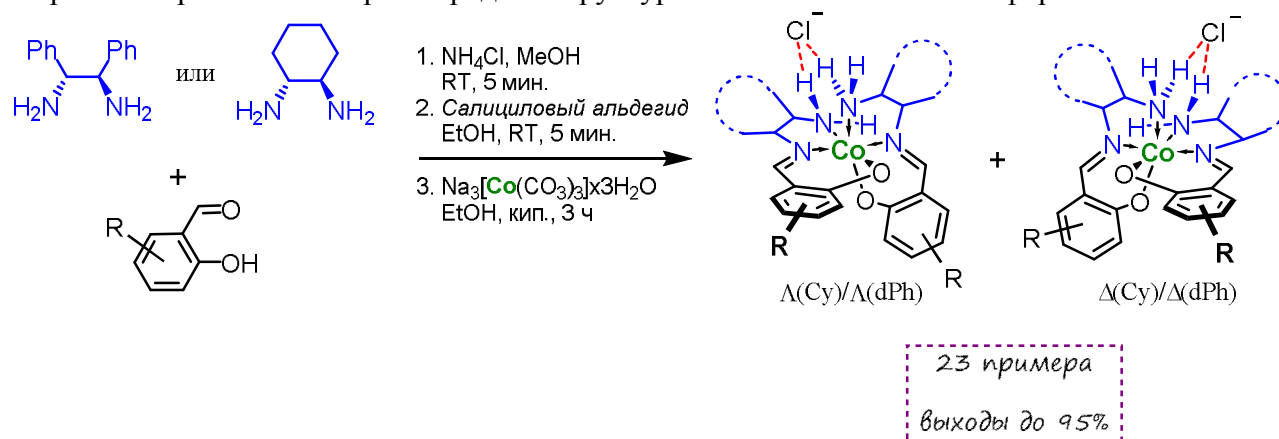


Схема 1. Синтез диастереомерных комплексов кобальта(III).

На следующем этапе с помощью прямой пост-синтетической модификации бромсодержащих комплексов кобальта(III) на основе (*R,R*)-1,2-диаминоциклогексана и (*S,S*)-1,2-дифенилэтилендиамина были получены новые арил-функционализированные хиральные комплексы с выходами до 65% [3].

ОБОХ

Так же, впервые мы наблюдали эпимеризацию хирального металлического центра в процессе кросс-сочетания в случае термодинамически невыгодных диастереомеров комплексов кобальта(III) (Δ -конфигурация для комплексов «Cy» – с циклогексановым фрагментом и Λ -конфигурация для комплексов «dPh» – с дифенилэтиленовым фрагментом). Далее, полученные комплексы кобальта(III) были исследованы в качестве хиральных катализаторов на модельных реакциях (схема 2).

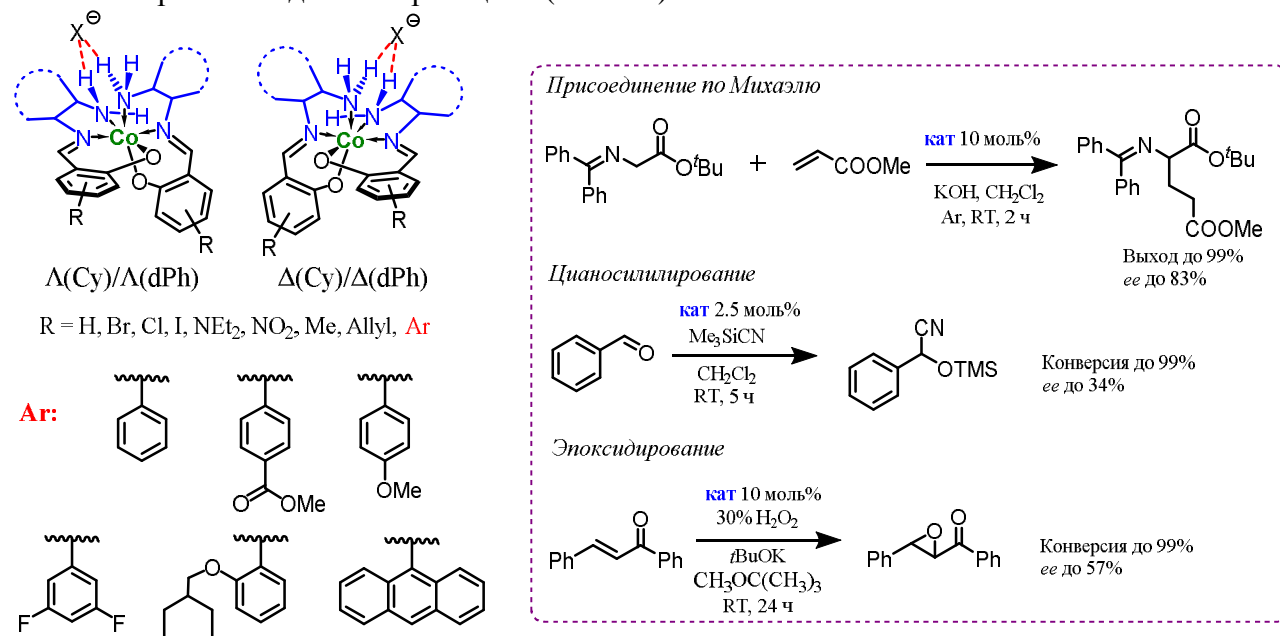


Схема 2. Исследование эффективности новых хиральных комплексов кобальта(III) в качестве энантиоселективных катализаторов.

В реакции асимметрического присоединения по Михаэлю *tert*-бутилового эфира *N*-(дифенилметил)глицина к метилакрилату в условиях межфазного переноса, Λ - и Δ -формы комплексов с одинаковой стереохимией лигандов приводят к избытку изомера одинаковой конфигурации, однако стереодифференцирующая способность Λ -комплексов значительно лучше (до 83% ee), по сравнению с их диастереомерным аналогом. В модельных реакциях цианосилилирования бензальдегида и эпексидирования халкона $\Lambda(\text{Cy})$ и $\Delta(\text{Cy})$ комплексы проявляют свойство псевдо-энантиомерных катализаторов, а также прослеживается зависимость исхода реакции от заместителей в лигандном окружении. В случае $\Lambda(\text{dPh})$ и $\Delta(\text{dPh})$ комплексов, в реакции цианосилилирования хиральность на металле и природа заместителей в салициловом альдегиде не влияет на каталитический процесс реакции. Однако в реакции эпексидирования халкона прослеживается влияние заместителей в салициленовом фрагменте $\Lambda(\text{dPh})$ и $\Delta(\text{dPh})$ комплексов как на каталитическую активность, так и на стереоселективность.

Список публикаций:

- [1] Savel'yeva, T. F.; Khromova, O. V.; Larionov, V. A.; Smol'yakov, A. F.; Fedyanin, I. V.; Belokon, Y. N.; Maleev, V. I. *Catalysts* **2021**, *11*, 152.
- [2] Khromova, O. V.; Emelyanov, M. A.; Smol'yakov, A. F.; Fedyanin, I. V.; Maleev, V. I.; Larionov, V. A. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5512–5523.
- [3] Khromova, O. V.; Emelyanov, M. A.; Stoletova, N. V.; Bodunova, E. E.; Prima, D. O.; Smol'yakov, A. F.; Eremenko, I. L.; Maleev, V. I.; Larionov, V. A. *Organometallics* **2023**, ASAP, doi: 10.1021/acs.organomet.2c00590.

Автор:

Руководители:

асп. О. В. Хромова
д.х.н., зав. лаб. В. И. Малеев
к.х.н., с.н.с. В. А. Ларионов
02.03.2023

ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО КЕТОННОЙ ГРУППЕ ТЕВИНОНОВ

ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна

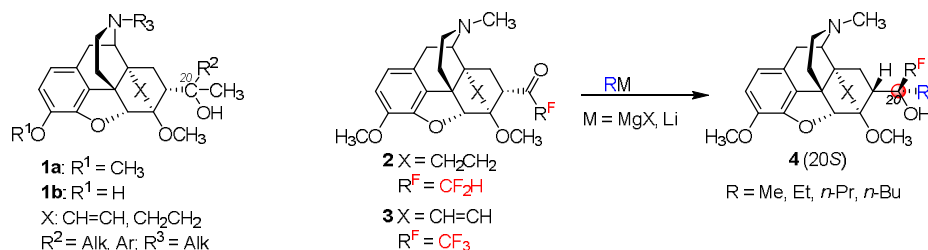
аспирант 3-го года

лаборатория Тонкого органического синтеза, №109

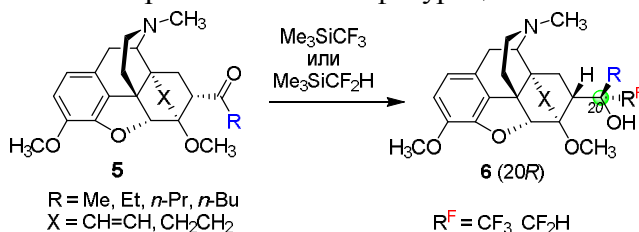
Тевинолы **1a** и орвинолы **1b** относятся к важнейшим типам лигандов опиоидных рецепторов и являются основой ряда лекарственных средств. Известно, что введение атомов фтора в физиологически активные соединения может изменять профиль их активности и выраженность эффекта. Поэтому большой интерес представляет получение фторсодержащих орвинолов и их синтетических предшественников – фторсодержащих тевинолов – с целью последующего изучения влияния атомов фтора на взаимосвязь структура-активность в ряду этих соединений.

Физиологическая активность соединений **1a,b** зависит от нескольких факторов, одним из которых является абсолютная конфигурация хирального центра при C(20). В связи с этим, основной целью отчётного периода стал поиск условий для диастереоселективного получения любого из C(20)-эпимеров фторсодержащих тевинолов.

Была изучена стереоселективность присоединения алкильных магний- и литийорганических соединений по карбонильной группе ди- и трифтортевинонов **2** и **3**, а также влияние добавок солей металлов на стереохимический результат присоединения MeMgI к кетону **3**. Найдено, что оптимальными условиями для селективного получения 20S-эпимеров третичных фторсодержащих спиртов **4** является использование 1,2 экв. RLi в ТГФ при -78 °С.



Альтернативный путь получения C(20)-спиртов – реакции нефторированных тевинонов **5** с Me₃SiCF₃ и Me₃SiCF₂H. Показано, что они приводят к селективному образованию фторированных спиртов **6** с 20R-конфигурацией.



Список публикаций

1. [Zelentsova M.V., Sandulenko I.V., Melnikova E.K., Moiseev S.K., *Mendeleev Commun.*, **2022**, 32, 97-99.](#)
2. [Sandulenko I.V., Kovaleva E.S., Zelentsova M.V., Ambartsumyan A.A., Gorlov S.N., Danshina A.A., Aysin R.R., Moiseev S.K., *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, 21, 1440-1449.](#)

Автор:

Руководитель:

Зеленцова М.В.

д.х.н., г.н.с. Моисеев С.К.

02.03.2023

ФАРМАКАФОРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ В РЯДУ 4,5-ЭПОКСИМОРФИНАНОВ

БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна

аспирант 2-го года

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Содоклад к работе Зеленцова Мария Валерьевна

4,5-Эпоксиморфины, которыми являются морфин и его производные, являются активными веществами, взаимодействующими с опиоидными рецепторами (ОР) организма (в центральной нервной системе и желудочно-кишечном тракте). Модификация структуры (добавление различных заместителей) меняет эффективность связывания вещества с рецепторами (как увеличивает, так и уменьшает), а также полученные соединения различаются силой побочных воздействий. В связи с этим, важной и перспективной задачей для современной медицинской химии является получение новых лигандов опиоидных рецепторов на основе 4,5- α -эпоксиморфинов с менее выраженными нежелательными эффектами.

Особый интерес представляют тевинолы и их производные орвинолы, которые обладают свойствами лигандов ОР, которые обладают выраженной фармакологической активностью и используются на практике в качестве анальгетиков и седативных средств в медицине и ветеринарии.

Известно, что наличие гидроксигруппы в положении С(3) оказывает влияние на активность соединения: орвинолы ($R_1 = H$) зачастую являются более активными, чем их метиловые эфиры – тевинолы ($R_1 = CH_3$) (рис.1).

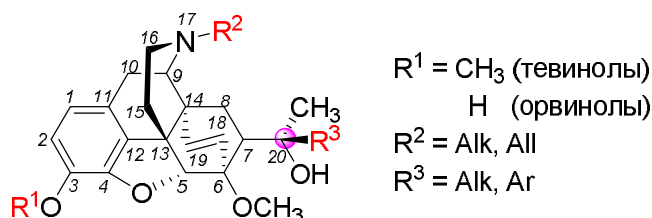


Рисунок 1. Разнообразие тевинолов и их производных.

На физиологическую активность соединений также оказывает влияние заместитель (R_2) у атома азота. Метильный заместитель отвечает за агонистическую активность, в то время как аллильный - за антагонистическую [1].

Ещё одним фактором, оказывающим влияние на активность тевинолов и орвинолов являются заместители (R_3) при С(20), а также абсолютная конфигурация этого хирального центра. Так, соединения, в которых абсолютная конфигурация хирального центра при С(20) совпадает с изображенной на рис. 1, как правило, более активны, чем их эписмеры [2].

Список литературы:

1. A. F. Casy, R. T. Parfitt. Opioid analgesics: chemistry and receptors. **2013**.
2. G. Patrick. An introduction to medicinal chemistry. Oxford university press. **2013**.

Автор

Беляева А. А.

Основной докладчик

Зеленцова М. В.

16.03.23

СМЕСИ АМИНОВ И ЙОДА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ФИКСАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ

ЧЕРКАСОВА Полина Владимировна

аспирант 2-го года

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов, №314

CO₂ является одним из массовых побочных продуктов промышленного производства, одновременно выступая в качестве парникового газа, что стимулирует изучение его превращения в массово используемые коммерческие продукты. Одним из эффективных и удобных в синтетическом плане подходов является использование CO₂ в качестве синтона для формирования органических циклических карбонатов из эпоксидов. В данном процессе CO₂ выступает в качестве реагента и среды для проведения реакции. В настоящий момент в качестве катализаторов данного процесса применяются комплексы переходных металлов, ионные жидкости, а также неметаллические катализаторы, практически все эти катализаторы можно рассматривать как совместимые с CO₂ источники галогенид иона.

Целью работы являлось получение доступных катализаторов, формируемых простым смешением молекулярного йода и аминов для данной реакции (Схема 1).

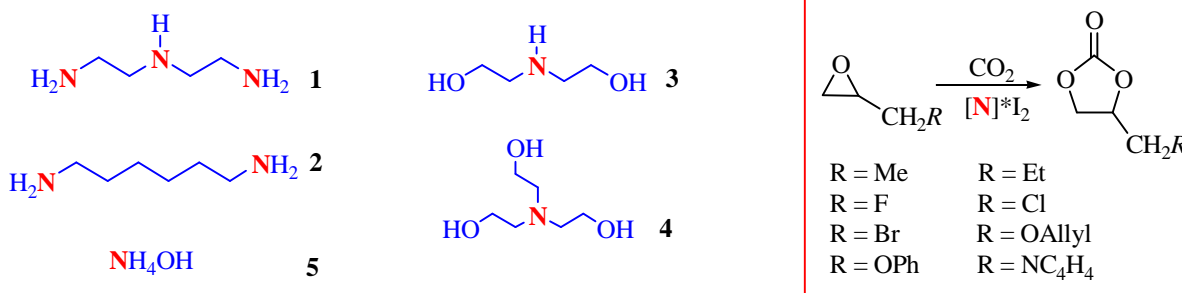


Схема 1

Смешением ди- и триаминов (1,2) с йодом получены эффективные катализаторы для получения циклических карбонатов из эпоксидов и CO₂. Активность данных каталитических систем может быть увеличена добавлением 2,2,2-трифторэтанола. Найдены новые доступные катализаторы для реакции присоединения CO₂ к эпоксидам, формируемый путем простого смешения ди- или триэтанолamina (3,4) и йода. Эффективность данной каталитической системы возрастает с добавлением силикагеля. Путем смешения йода и водного раствора аммиака (5) может быть получен катализатор, пригодный для перевода эпоксидов в органические карбонаты. Каталитическая система показывает большую активность в случае субстратов, содержащих акцепторные заместители. Добавление силикагеля и повышение давления CO₂ к реакционной смеси способствуют ускорению реакции.

Список публикаций:

1. S. E. Lyubimov, P. V. Cherkasova, R. R. Aysin, INEOS OPEN, 2022, 5, 7–9
2. S. E. Lyubimov, P. V. Cherkasova, R. R. Aysin, INEOS OPEN, 2022, 5, 38–41
3. С. Е. Любимов, П. В. Черкасова, Изв. АН. Сер. хим., 2023, 72, №5 – отправлена в печать

Автор

Руководитель

П.В. Черкасова
г.н.с., д.х.н. С.Е. Любимов
02.03.2023

ОБОХ

ФИКСАЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ЦИКЛИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ КАРБОНАТАХ

ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич

аспирант 1-го года

1.4.7. «Высокомолекулярные Соединения»

Содаклад к работе Черкасовой Полины Владимировны

Углекислый газ является одним из основных факторов, способствующих изменению климата, в связи с этим актуальным вопросом является разработка технологий его улавливания и утилизации. Один из подходов заключается в фиксации CO₂ в циклические и полимерные карбонаты, которые являются ценными химическими веществами со многими потенциальными применениями. Фиксация CO₂ в циклические и полимерные карбонаты позволяет снизить выбросы парниковых газов за счет преобразования CO₂ в полезные химические вещества, а также может стать устойчивой альтернативой традиционному сырью на основе ископаемого топлива.

Синтез циклических и полимерных карбонатов посредством реакции CO₂ с эпоксидами — перспективный путь связывания CO₂ в ценные продукты как с академической, так и с промышленной точки зрения. В последние десятилетия для этой реакции были разработаны многочисленные гомогенные и гетерогенные каталитические системы (или их комбинации), что позволяет проводить реакцию диоксида углерода с широким спектром эпоксидов с высокими выходами и селективностью по отношению либо к циклическому карбонату, либо к поликарбонату.

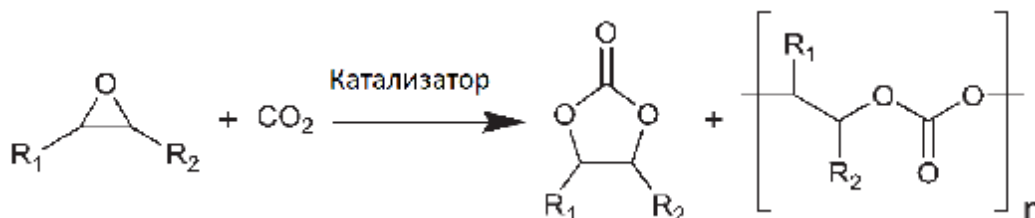


Рисунок 1. Общая схема реакции эпоксида с углекислым газом.

Циклические и полимерные карбонаты имеют множество потенциальных применений, в том числе в качестве растворителей, электролитов и мономеров для производства полимеров, а также для более «зеленого» органического синтеза.

Одним из ярких примеров «озеленения» синтеза поликарбонатов на основе ароматического бисфенола-А является промышленный процесс, разработанный компанией Asahi Kasei. Процесс основан на использовании в качестве сырья бисфенола А, окиси этилена и углекислого газа. Используя указанный ассортимент сырья, технология позволяет получать на выходе из установки высококачественный поликарбонат и, параллельно, ценный моноэтиленгликоль.

Список литературы:

- а) A. J. Kamphuis, F. Picchioni and P. P. Pescarmona, *Green Chem.*, 2019, 21, 406-448
- б) L. Guo, K. J. Lamb and M. North, *Green Chem.*, 2021, 23, 77-118
- в) S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiyu, M. Tojo, H. Nachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa and S. Konno, *Green Chem.*, 2003, 5, 497-507

Автор:

(А.Н. Галиуллин) 16.03.2023

Основной докладчик:

(П.В. Черкасова) 16.03.2023

ФЕРРОЦЕНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СИДНОНОВ И СИДНОНИМИНОВ

КАЛГАНОВА Наталья Владимировна

аспирант 2-го года

лаборатория Тонкого органического синтеза, №109

Повышение экологической безопасности и производительности современного сельского хозяйства требует комплекса мер, в том числе поиска средств защиты растений, обладающих выраженной физиологической активностью в сверхмалых дозах. Мезоионные соединения всё более широко исследуются как кандидаты на эту роль. Среди наиболее изученных из них – сиднонов, выявлены соединения, обладающие фунгицидной, инсектицидной и росторегулирующей активностью. Многообещающие результаты были получены в недавних исследованиях ферроценильных производных сиднонов и сиднониминнов как регуляторов роста растений и антидотов к действию гербицида сульфонилмочевины [1, 2]. С целью развития данного направления и исследования взаимосвязи «структура – активность» в настоящей работе был получен ряд новых ферроценсодержащих мезоионных соединений. В частности, был разработан метод введения различных ферроценилсодержащих заместителей в положение 4 оксадиазольного кольца сиднонов и сиднониминнов с использованием их металлоорганических производных с литием (Схема 1).

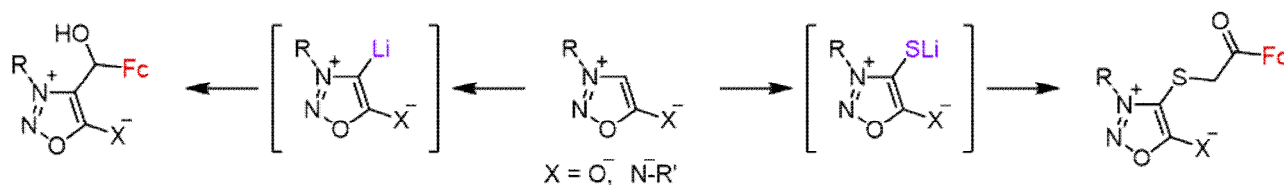


Схема 1

Вторая часть работы посвящена синтезу сиднониминнов, содержащих ферроцен в заместителях у экзоциклического атома азота N(6). Прямым ацилированием гидрохлоридов сиднониминнов хлорангидридом ферроценкарбоновой кислоты были получены N₆-ферроценил-карбонильные сиднониминны. Показана возможность депротонирования и модификации данных соединений.

Высокая подвижность атома галогена в N₆-α-хлорацильных производных сиднониминнов позволила нам ввести ферроценильный заместитель в реакции с N-ферроценилметил-N-метиламином, что расширило круг доступных ферроценсодержащих мезоионных структур. Первичный скрининг росторегулирующей активности свидетельствует о преимущественно гербицидном характере полученных соединений, однако были выявлены и производные, проявляющие антидотную активность к действию гербицида, метсульфурон-метила.

Список публикаций:

1. E. V. Shevaldina, V. A. Tsyganov, N. V. Kalganova, et al.// Appl. Organomet. Chem. – 2023. – 37(3). – С. e6981.
2. N. V. Kalganova, A. F. Smolyakov, S. K. Moiseev, et al.// Russ. Chem. Bull. – 2023. – в печати.

Автор:

Н. В. Калганова

Руководитель:

И. А. Черепанов 02.03.2023

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЗОИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ПЕСТИЦИДОВ

ГОЛУБКОВ Сергей Сергеевич
аспирант 2-го года

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»
Содоклад к работе Калгановой Натальи Владимировны

Мезоионные соединения обладают широким спектром биологической активности. Будучи диполярными структурами небольшого размера, они способны проникать через клеточные мембраны и эффективно взаимодействовать с биомолекулами. Кроме того, мезоионные соединения характеризуются низкой токсичностью и безвредны для окружающей среды. Всё это определяет перспективы использования данного класса гетероциклов для создания на их основе лекарственных препаратов, а также сельскохозяйственных средств.

Активное изучение возможности применения мезоионных соединений в сельском хозяйстве началось в 2006 году, когда компания DuPont (Китай) зарегистрировала новый тип мезоионных инсектицидов – трифлумезопирим **1**, воздействующий на никотиновый ацетилхолиновый рецептор (nACh-R) насекомых-вредителей [1]. С тех пор усилия исследователей были направлены на поиск новых мезоионных пестицидов. Изучение способа связывания трифлумезопирима с nACh-R методами молекулярного докинга, моделирования молекулярной динамики и расчётов свободной энергии связи позволило создать серию сиднониминных производных **2** [2] и 1,3,4-тиадиазол-4-иум-2-олатов **3** [3] и предположить наличие инсектицидной активности.

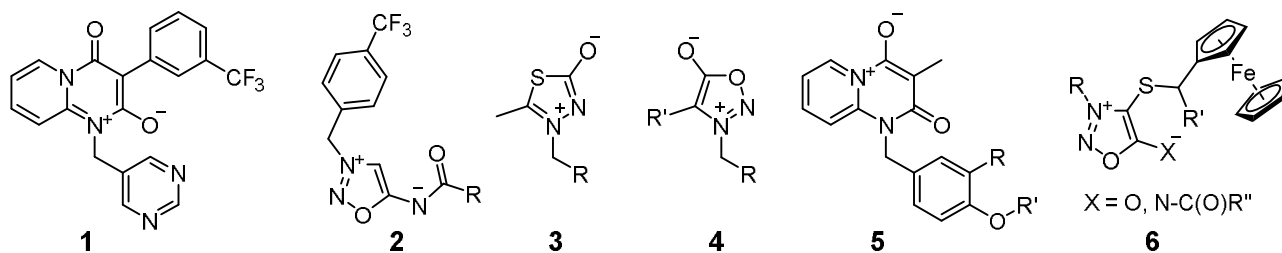


Рис. 1 Структурные формулы мезоионных пестицидов

Параллельно были выявлены мезоионные соединения, обладающие фунгицидной активностью, в частности, сидноны **4** [4], а также гетероциклы, оказывающие антибактериальное **5** [5], гербицидное и ростостимулирующее воздействие **6** [6].

Список используемой литературы:

1. Holyoke, C. W. et al. *ACS Symp. Ser.*, 2015, 1204, 365.
2. Shaoqing D. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2021, **46**, 128120.
3. Kuzmina O. et al. *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, 31, 5527-5531
4. Shaoqing D. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2021, **44**, 128114.
5. Dengyue L. et al. *J. Agricult. Food Chem.*, 2019, **67**(43), 11860-11866
6. Shevaldina E. et al. *J Appl. Organomet. Chem.*, 2022, **36**(4), 4587-4595.

Автор:

С. С. Голубков

16.03.2023

Основной докладчик:

Н. В. Калганова

16.03.2023

Rh-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ [4+2]-АННЕЛИРОВАНИЕ ИНДОЛОВ С CF₃-СОДЕРЖАЩИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ α -ПРОПАРГИЛ α -АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

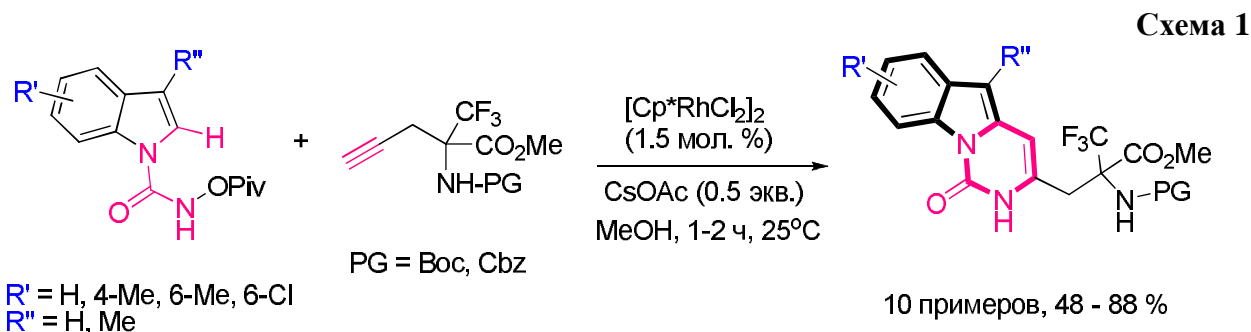
БУБНОВА Александра Сергеевна

выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева 2023 г
лаборатория Экологической химии, №126

Полициклические производные индола являются распространенными структурами среди природных и биологически активных соединений, чем привлекают внимание исследователей в области как медицинской, так и органической химии. Модификация таких молекул атомами фтора или фторалкильными группами способна существенным образом улучшить их фармакокинетические свойства. Как правило, такие структуры приходится синтезировать в несколько этапов, включающих трудоемкие последовательные синтезы, что делает актуальным поиск эффективных стратегий их получения. В последние годы активация С-Н связей при катализе комплексами переходных металлов стала одной из бурно развивающихся областей органической химии, которая позволяет легко получать самые разнообразные новые молекулы из доступных исходных соединений.

Целью данной работы было разработать селективный способ получения CF₃-содержащих производных индола с фармакофорным ядром пиримидо[1,6- α]индолон-1-карбоксамидов с пропаргилсодержащими α -аминокарбоксилатами.

Были подобраны оптимальные условия и осуществлен синтез ряда пиримидоиндолон-содержащих α -CF₃-аминокарбоксилатов с хорошими выходами (Схема 1). С целью дальнейшей модификации полученных продуктов были осуществлены стандартные процедуры удаления защитных групп и проведен пептидный синтез [1].



Список публикаций:

[1] Vorobyeva D.V., Bubnova A.S., Godovikov I.A., Danshina A.A., Osipov S.N. *Asian J. Org. Chem* **2022**, e202200485

Автор:

Бубнова А.С.

Руководитель:

Воробьева Д.В., 02.03.2023

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ О- И N-НУКЛЕОФИЛОВ К КАРБОНИЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич

аспирант 4-го года

лаборатория Стереохимии металлоорганических соединений, № 103

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

Поэтому целью данной работы стала разработка методики проведения одностадийного способа синтеза аминов и сложных эфиров из карбонильных соединений.

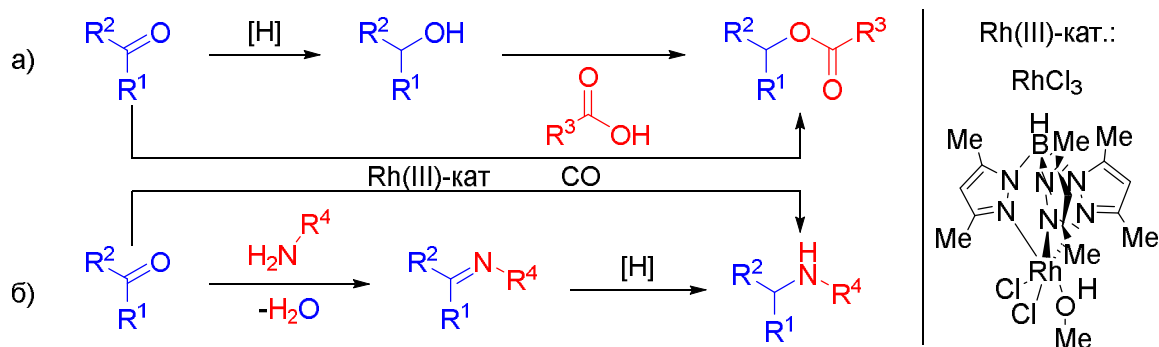


Схема 1

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

Однако, не смотря на то что такой подход имеет преимущества перед классическим за счет атомной экономичности и меньшего количества стадий, актуальной задачей является проведение таких реакций в присутствии более дешевых катализаторов. Поэтому дальнейшей задачей стало проведение реакции восстановительной этерификации в присутствии рутениевого катализатора как более дешевой альтернативы родиевому катализу.

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.

ОБОХ

В этой работе мы показали, что при использовании синтез-газа, который представляет собой смесь водорода и СО, 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 2).

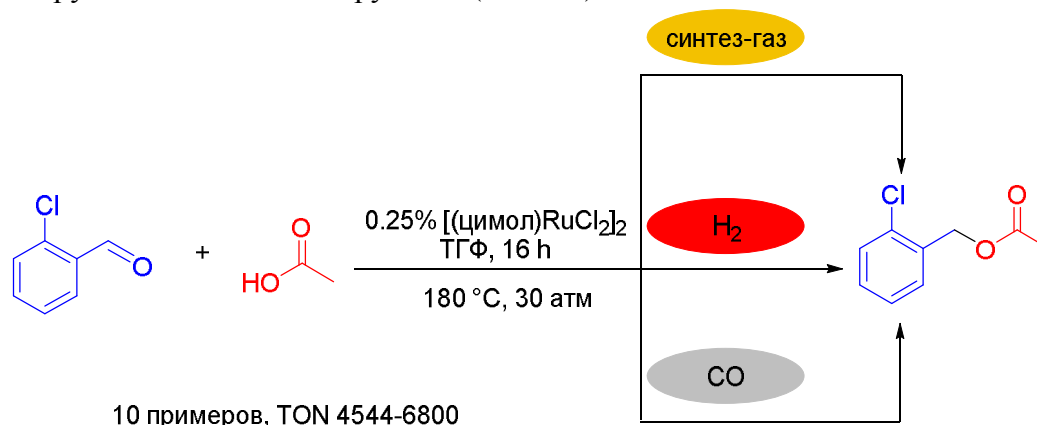


Схема 2

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

Список публикаций:

1) V. S. Ostrovskii, S. A. Runikhina, O. I. Afanasyev, D. Chusov, *European J. Org. Chem.* **2020**, 2020, 4116–4121.

2) V. B. Kharitonov, V. S. Ostrovskii, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Chusov, D. A. Loginov, *J. Organomet. Chem.* **2020**, 925, 121468.

3) E.S. Podyacheva, O.I. Afanasyev, V. S. Ostrovskii, Denis Chusov, *ACS Catal.*, **2022**, 12, 5145–5154

Автор
Руководитель

В.С. Островский
г.н.с., д.х.н. Д.А. Чусов
2.03.2023

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФОРМАМИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ГИПОФОСФИТА НАТРИЯ

ФАТКУЛИН Артемий Ренатович

аспирант 3-го года

лаборатория Стереохимии металлоорганических соединений, № 103

N,N-диметиламиногруппа часто встречается в органической химии. Многие соединения, содержащие такой фрагмент, находят применение в качестве лекарственных субстанций. Другие являются мономерами для получения материалов с ценными биологическими свойствами. Так как газообразный при стандартных условиях диметиламин может быть неудобен для лабораторного применения, для получения соединений с диметиламиногруппой разработаны методы, в которых ДМФА используется как его синтетический эквивалент. Недостатком таких методов является необходимость использования переходных металлов либо сильных кислот.

В данной работе нами предложен метод восстановительного аминирования карбонильных соединений с помощью легкодоступного и нетоксичного гипохлорита натрия (Схема 1). Метод применим для субстратов, содержащих группы, которые могут разрушаться в присутствии некоторых других восстановительных агентов, такие, как кратные углерод-углеродные связи, иод, метоксibenзильная группа и ряд других. Продемонстрирована возможность масштабирования процесса на граммовые загрузки. На основании результатов экспериментов с дейтерированным реагентом сделаны предположения о возможном механизме реакции.

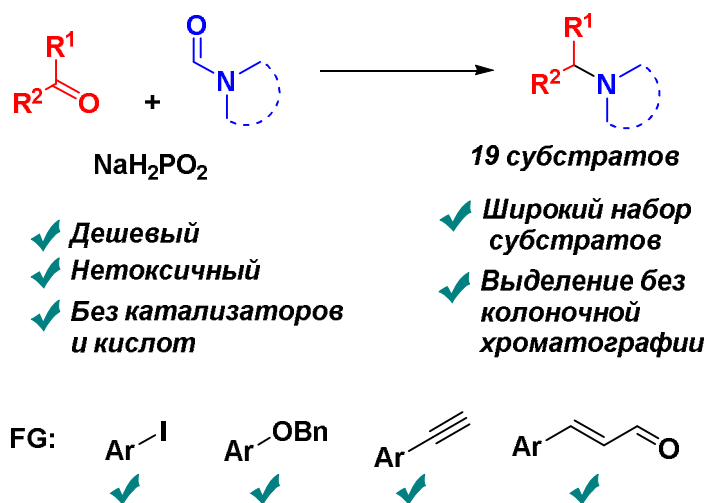


Схема 1. Восстановительное аминирование карбонильных соединений формамидами с помощью гипохлорита натрия.

Автор:
Руководитель:

Фаткулин А. Р.
Чусов Д. А.

ОБОХ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДМФА В КАЧЕСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА ДИМЕТИЛАМИНА В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ

БОГДАНОВА Екатерина Васильевна

аспирант 3-го года

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

Содоклад к работе Фаткулина Артемия Ренатовича

Восстановительное аминирование карбонильных соединений – один из важнейших способов получения аминов, многие из которых являются биологически активными соединениями либо их прекурсорами. В частности, соединения с N,N-диметиламиногруппой можно получать из карбонильных соединений и диметиламина. Однако использование последнего в лабораторной практике не всегда удобно из-за его высокой летучести и токсичности. В связи с этим, актуален поиск синтетических эквивалентов диметиламина. Одним из подходящих примеров является диметилформаид (ДМФА) [1–3].

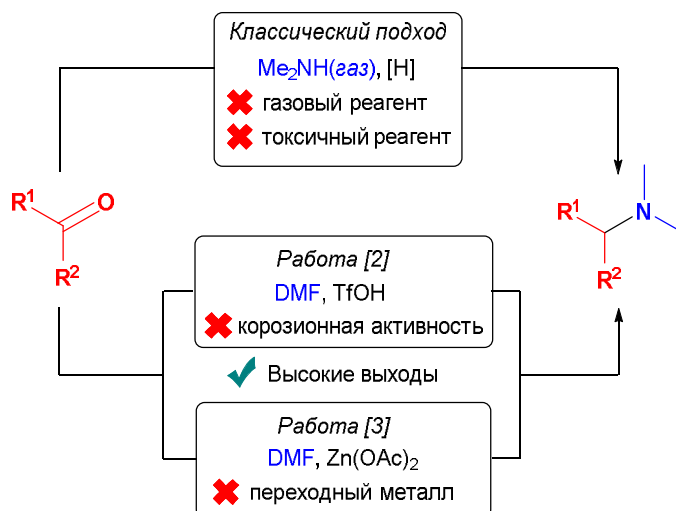


Схема 1. Оценка подходов проведения реакций восстановительного аминирования с ДМФА

Впервые восстановительное аминирование с ДМФА в качестве аминирующего агента было описано в 1949 г. [1]. Но лишь в последние годы были предложены два варианта проведения реакций с использованием ДМФА, которые обеспечивают высокие выходы целевых продуктов с хорошей толерантностью к функциональным группам [2,3]. В обоих случаях реакция проводится при повышенной температуре и в условиях кислотного катализа протонной (TfOH) либо Льюисовой ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) кислотой. Преимуществами методов являются простота и дешевизна реагентов, а также удобство протокола выделения продуктов.

Список литературы

1. J.F. Bunnett, J.L. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**(5), 1587–1589.
2. L. Yang et al., *Adv. Synth. Catal.*, 2018, **360**(3), 485–490.
3. M.A. Hussein et al., *Chem. Commun.*, 2020, **56**(61), 8691–8694.

Автор:

Богданова Е.В.

Основной докладчик:

Фаткулин А.Р.

ВЛИЯНИЕ *N*-СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА Ru-КАТАЛИЗИРУЕМУЮ РЕАКЦИЮ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ

КОЗЛОВ Андрей Сергеевич

аспирант 3-го года

лаборатория Стереохимии металлоорганических соединений, №103

Одним из основных методов синтеза аминов является реакция восстановительного аминирования. Карбонильное соединение взаимодействует с исходным амином и восстановителем, в результате чего формируется новая C-N связь. Для проведения синтеза используют различные восстановители. Среди них высокий интерес представляет монооксид углерода. Он обладает высокой селективностью, доступностью, в ходе синтеза превращается в легко удаляемый CO₂. Однако для протекания реакции с CO требуются катализаторы на основе рутения. Недавно в нашей лаборатории было показано, что добавка фосфинов к реакционной смеси приводит к значительной активации катализатора и кратному увеличению выхода желаемого продукта. В этой связи, представляло интерес изучить влияние на реакцию другого распространённого класса лигандов – азотсодержащих соединений.

В ходе работы были подобраны условия, в которых выход продукта модельной реакции составляет 60%. Благодаря этому стало возможным обнаружить как активирующий, так и деактивирующий эффект добавок (Схема 1). Исследовано влияние на выход продукта добавки циклических и ациклических алифатических аминов, ароматических аминов, гетероциклических соединений, монодентантных и бидентантных лигандов. Обнаружено ускорение реакции в случае пиридина. При этом бидентантные производные пиридина приводили к ингибированию процесса. Эффект от добавок сохраняется в реакциях с другими субстратами.

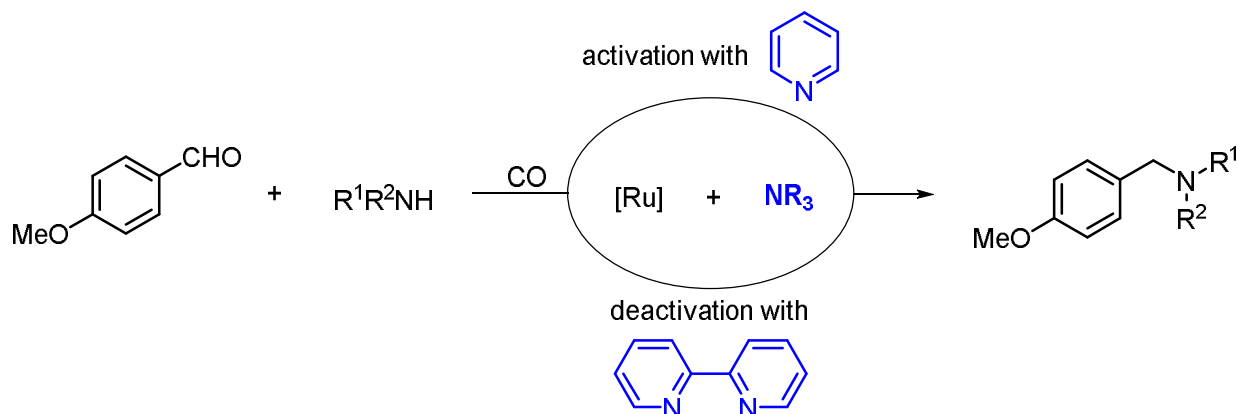


Схема 1. Изучение влияния *N*-содержащих добавок на реакцию восстановительного аминирования.

1) A. S. Kozlov, O. I. Afanasyev, M. A. Losev, M. I. Godovikova and D. Chusov, *Mendeleev Commun.* **2023**, 33, 174–176.

Автор:
Руководитель:

А.С. Козлов
Д.А. Чусов,
01.03.2023

ОБОХ

АКТИВАЦИЯ РУТЕНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ФОСФИНАМИ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ С СО

АРСЕНОВ Михаил Анатольевич

аспирант 2-го года

1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Козлова Андрея Сергеевича

Фосфиновые лиганды находят широкое применение в гомогенном и асимметричном катализе многих органических реакций. Популярность данного класса лигандов в дизайне новых металлоорганических катализаторов обусловлена их способностью стабилизировать каталитически активную частицу в ходе каталитического цикла, а также возможностью тонкой настройки стерических и электронных свойств фосфинов при изменении входящих в их состав заместителей. [1]. Отдельно следует отметить способность фосфинов образовывать прочные связи с тяжёлыми переходными металлами. Это позволяет генерировать фосфиновый комплекс *in situ* и облегчает оптимизацию структуры катализатора.

Так, введение фосфиновых лигандов в каталитическую систему реакции восстановительного аминирования без внешнего источника водорода на основе рутениевого комплекса $[\text{CymeneRuCl}_2]_2$ приводит к значительному увеличению выхода продукта реакции (Схема 1) [2]. Было установлено, что наиболее эффективными активирующими агентами в данной реакции являются стерически ненагруженные триарилфосфины с электроноакцепторными заместителями. В их присутствии активность катализатора возрастает в среднем в шесть раз.

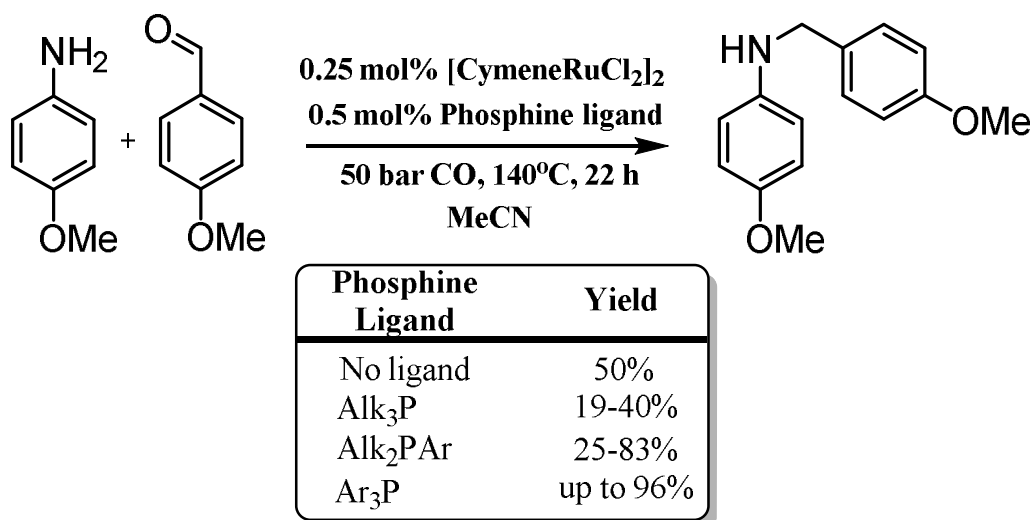


Схема 1. Влияние природы фосфинового лиганда на выход реакции восстановительного аминирования в присутствии СО.

Список литературы:

[1] a) Adrio, L. A., & Hii, K. K., *Organomet. Chem*, **2009**, *35*, 62-92; b) Cabrero-Antonino, J. R., Adam, R., Papa, V., & Beller, M., *Nature Communications*, **2020**, *11*(1), 3893; c) Cabré, A., Verdaguer, X., Riera, A., *Chemical Reviews*, **2021**, *122*(1), 269-339.

[2] Makarova, M., Afanasyev, O. I., Kliuev, F., Nelyubina, Y. V., Godovikova, M., Chusov, D., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2021**, *941*, 121806.

Автор: _____ Арсенов М.А. 16.03.2023

Основной докладчик: _____ Козлов А.С. 16.03.2023

ОСОБЕННОСТИ АКТИВАЦИИ ФТОРИД-ИОНОМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

БИРЮКОВ Клим Олегович

аспирант 2-го года

лаборатория **Сtereoхимии металлоорганических соединений, №103**

Каталитические процессы играют важную роль в современной химии, поэтому постоянно идет разработка новых катализаторов. На данный момент активно развивается подход к разработке каталитических систем, основанный на тонкой настройке лигандного окружения путем значительного усложнения и модификации лигандов. В предельном случае примером могут служить ферменты, которые обладают крайне сложными структурами наряду с крайне узкой субстратной специфичностью, что затрудняет адаптацию таких систем к существующим промышленным процессам. Поэтому мы решили пойти другим путем, основанном на активации простых и доступных комплексов различными добавками. Так, в нашей лаборатории была продемонстрирована активация известных и коммерчески доступных катализаторов при помощи фторид-иона. В частности, была разработана система на основе коммерчески доступных фталоцианинового комплекса алюминия и ТВАТ (тетрабутиламмоний трифенилдифторсиликат), позволяющая эффективно катализировать реакцию раскрытия эпоксидов диоксидом углерода.

В ходе данной работы мы показали возможность аналогичной активации на металлах более поздних периодов, таких как цирконий и гафний на примере реакции каталитического раскрытия эпоксидов диоксидом углерода (Схема 1). Сами по себе комплексы циркония и гафния не проявляют каталитической активности, но при добавлении ТВАТ их активность значительно возрастает. Нам удалось установить, что гафний в ходе реакции вырывается из порфиринового комплекса, но при этом не вырывается из фталоцианинового, причем активности данных комплексов соответствуют активности простого тетрахлорида гафния.

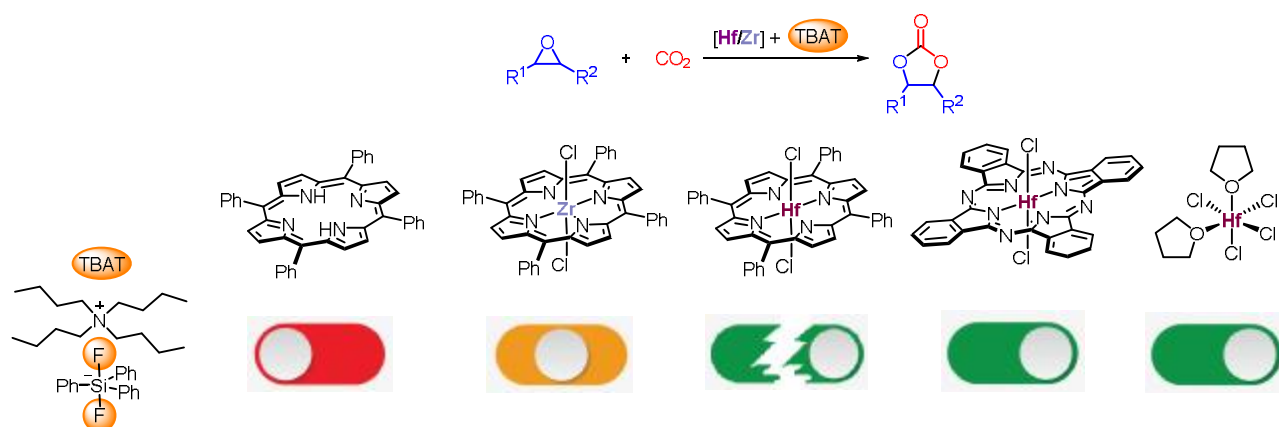


Схема 1 Закономерности активации различных прекатализаторов ТВАТ

Автор
Руководитель

К.О. Бирюков
с.н.с., д.х.н. Д.А. Чусов
02.03.2023

ГАЛОГЕНИДНЫЕ СОКАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ НА ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ

ХАРИТОНОВ Владимир Борисович

аспирант 1-ого года

1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»
со доклад к работе Бирюкова Клима Олеговича

Одним из важнейших процессов, позволяющих утилизировать углекислый газ является его реакция с эпоксидами с образованием циклических карбонатов [а]. На схеме 1 изображены доступные для данной реакции субстраты, а также обобщенный механизм превращения. Как следует из схемы, металл выполняет функцию кислоты Льюиса, катализируя процесс совместно с добавляемым в реакцию нуклеофилом. Особой эффективностью отличаются бинарные каталитические системы на основе комплексов металлов с порфириновыми и фталоцианиновыми лигандами в сочетании с источниками галогенид ионов.

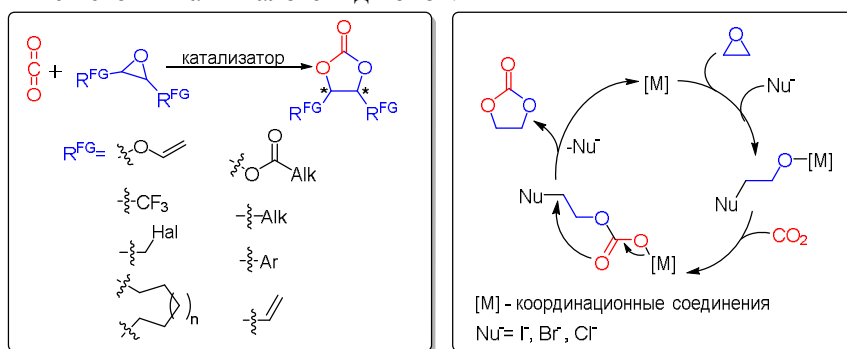


Схема 1. Фиксация углекислого газа в циклические карбонаты.

Несмотря на то, что в большинстве случаев активность катализаторов увеличивают с помощью функционализации азамacroцикла, было также обнаружено, что в значительной степени на активность влияет и нуклеофильная добавка. Помимо роли, очевидной из схемы каталитического цикла, нуклеофил может влиять на эффективность каталитической системы за счет активации металла [б]. Галогенид-ионы повышают льюисовскую кислотность металла и стабилизируют переходные состояния за счет водородных связей. Рекордную активирующую способность демонстрируют фторидные добавки (Схема 2), позволяющие создавать высокоэффективные каталитические системы путем *in situ* модификации [в].

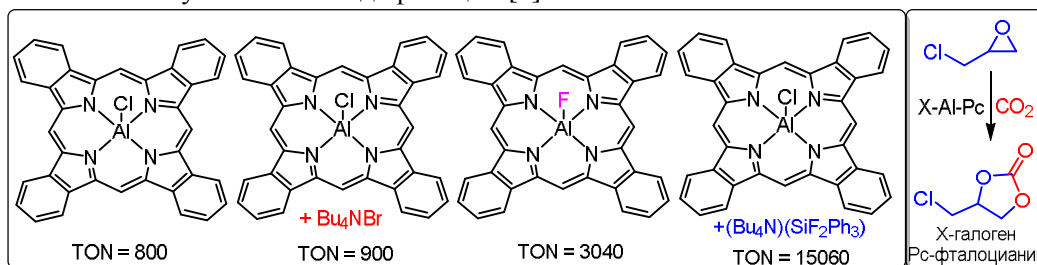


Схема 2. Иллюстрация влияния активирующей галогенидной добавки на примере фталоцианатов алюминия

Ссылки

- Liu, Q.; Wu, L.; Jackstell et al., *Nat. Commun.* 2015, **6**, 5933-5948
- D. Intrieri, C. Damiano, et al., *J. Porph. Phthal.* 2019, **23**, 305–328
- A. A. Tsygankov, D. Chusov, *ACS Catalysis*, 2021, **11**, 13077-13084

Автор:
Основной докладчик

Харитонов В.Б.
Бирюков К.О.

ГАЗОВЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ СО В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна

аспирант 1-го года

лаборатория **Стереохимии металлоорганических соединений №103**

Известно использование газовых смесей на основе монооксида углерода в таких многотоннажных процессах, как гидроформилирование, производство метанола, процесс Фишера-Тропша, где монооксид углерода выступает как C-1 строительный блок. Газовые смеси на основе СО представляют интерес как селективные восстановители, предотвращающие побочные процессы избыточного восстановления, которые протекают в системах с водородом.

Данная работа направлена на поиск подходов к использованию синтез-газа (СО, Н₂) и конвертерного газа (СО, СО₂, N₂) в качестве селективных восстановительных агентов в процессах восстановительного аминирования и восстановительной альдольной конденсации (Схема 1). В ходе исследования применения синтез-газа в родий-катализируемой реакции восстановительного аминирования были достигнуты более мягкие условия реакции, что позволило расширить число устойчивых в данных условиях функциональных групп. Была показана эффективность выбранной системы, сочетающей в себе селективность монооксида углерода и высокую активность водорода. Показана возможность применения конвертерного газа, который является отходом производства, на простом катализаторе (RuCl₃) к реакции восстановительной альдольной конденсации.

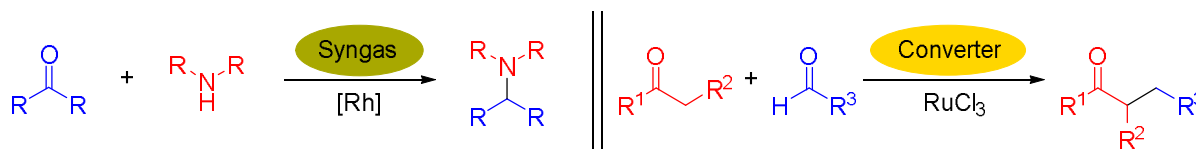


Схема 1. Реализующиеся стратегии применения газовых смесей на основе СО.

Автор:

/Балалаева А.И.

Руководитель:

/г.н.с., д.х.н. Чусов Д.А.

СИНТЕЗ-ГАЗ В РЕАКЦИИ ГИДРОАМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ

ГОГОЛЕВ Илья Александрович

аспирант 1-го года

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Балалаевой Александры Игоревны

Синтез-газ – смесь водорода и монооксида углерода – доступный и дешёвый реагент, нашедший широкое применение в промышленности. Так, важной реакцией в современном органическом синтезе является получение альдегидов гидроформилированием олефинов при помощи синтез-газа. В лабораторной практике системы с использованием синтез-газа в качестве восстанавливающего агента могут быть использованы как более селективные аналоги восстановительного аминирования водородом [1]. Гидроаминаметилирование формально представляет собой объединение вышеописанных реакций в один процесс: гидроформилирование олефинов в присутствии аминов с последующим восстановлением полученных иминов или енаминов в амины (Схема 1) [2,3].

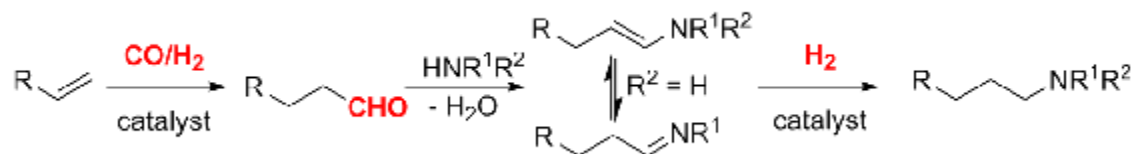


Схема 1. Реакция гидроаминаметилирования

Реакция гидроаминаметилирования является тандемной, что позволяет сократить количество отходов, затраты энергии и времени на выделение и очистку промежуточных продуктов, а использование синтез-газа одновременно в качестве формирующего агента и источника водорода для реакции восстановления обеспечивает высокую атом-экономичность. Однако, на выбор катализатора при этом накладываются серьёзные ограничения: он должен быть эффективен как на стадии формилирования, так и на стадии восстановления, при этом обеспечивая высокую региоселективность [4].

Список литературы:

1. E. Podyacheva, O. I. Afanasyev, V. S. Ostrovskii, and D. Chusov, ACS Catal., 2022, **12**, 5145-5154.
2. L. Wu, I. Fleischer, R. Jackstell, and M. Beller, J. Am. Chem. Soc., 2013, **135**, 3989-3996.
3. J. Yang, F. G. Delolo, A. Spannenberg, R. Jackstell and M. Beller, Angew. Chem. Int. Ed., 2022, **61**, e202112597.
4. P. Kalck and M. Urrutigoity, Chem. Rev., 2018, **118**, 3833-3861.

Автор:

Гоголев И.А.

Основной докладчик:

Балалаева А.И.

16.03.2022

Секция
«Физическая химия»

АНАЛИЗ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГИИ ДЛЯ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ОСНОВАНИИ МЕЖАТОМНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НУЛЕВОГО ПОТОКА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

АНИСИМОВ Алексей Альбертович

аспирант 2-го года

лаборатория рентгеноструктурных исследований, №201

Невалентные взаимодействия играют немаловажную роль в химии. Несмотря на то, что, в основном, они значительно слабее, чем ковалентные связи, именно они целиком и полностью отвечают за существование конденсированных фаз, обуславливают физическую адсорбцию, специфические конформации биомакромолекул, а также служат причиной множество других явлений и процессов.

Одним из наиболее успешных методов изучения данного типа взаимодействий в рамках квантовой химии является подход «Взаимодействующие Квантовые Атомы» (ВКА), базирующийся на теории Р. Бейдера «Атомы в Молекулах». В рамках данного подхода возможно не только получать непосредственно энергии любых (не только межмолекулярных) взаимодействий, но и разбивать их на отдельные вклады – кулоновские (V_{ee}^C) и «неклассические» обменно-корреляционные (V_{ee}^{xc}). К сожалению, вычисление именно данных вкладов является наиболее ресурсозатратной процедурой ввиду необходимости расчета шестимерных интегралов и, формально, матрицы плотности второго порядка (2МП). Ранее, для модельных двухатомных систем нами было показано, что обменно-корреляционная энергия взаимодействия двух топологических атомов весьма хорошо коррелирует с соответствующим интегралом по межатомной поверхности нулевого потока функции электронной плотности:

$$V_{ee}^{xc} \sim \frac{k}{|R_{\Omega\Omega'}|} \oint_{IAS} ds(r_{\Omega}) R_{\Omega\Omega'} \cdot n(r_{\Omega}) \rho(r_{\Omega}) + b$$

В продолжение данной работы нами была предпринята попытка расширить применимость предложенной зависимости на системы с невалентными взаимодействиями, а также восстановить полную энергию межмолекулярного взаимодействия и остальные энергетические вклады, определяемые в рамках ВКА, из свойств межатомных поверхностей. Верификация предлагаемых методов была проведена при сравнении с вкладами, вычисленными в различных приближениях: теория функционала плотности, приближение Мюллера для 2МП (стандартная аппроксимация для пост-хартрифовских методов), точная 2МП в рамках теории связанных кластеров.

Список публикаций:

А.А. Anisimov, I.V. Ananyev, 2023 – подготовка к печати

Автор: _____

Руководитель: _____

А.А. Анисимов
с.н.с., к.х.н. И.В. Ананьев
28.02.2023

СУЩЕСТВУЮЩИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГИИ ДЛЯ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

ФАТКУЛИН Артемий Ренатович

аспирант 3-го года

1.4.3. Органическая химия

Содоклад к работе Анисимова Алексея Альбертовича

Квантовая механика значительно расширила потенциал химии, позволив из первых принципов с высокой точностью получать молекулярные геометрии, различные спектры, сравнивать стабильность различных соединений, анализировать ход протекания реакций и т.д. Однако без дополнительных манипуляций получаемую в результате базовых алгоритмов волновую функцию всей системы трудно соотнести с энергетическими перераспределениями как между отдельными атомами и функциональными группами, так и между целыми молекулами. Между тем, изучение прочности межмолекулярных взаимодействий крайне важно для решения широкого спектра химических задач, начиная с простейшего анализа полученной молекулярной геометрии в конденсированной фазе и заканчивая построением количественных корреляций «структура-свойство» для решения задач науки о материалах. По этой причине, для установления энергий межмолекулярных взаимодействий было предложено несколько различных апостериорных вариантов анализа получаемой волновой функции, носящие собирательное название «анализ разложения энергии» (EDA).

В данной работе будут рассмотрены основные и наиболее известные подходы EDA: метод «супермолекулы», анализ NBO-орбиталей посредством метода теории возмущений[1], адаптированная к симметрии теория возмущений[2], подход Китауры и Морокумы[3], подход «Взаимодействующие Квантовые Атомы»[4].

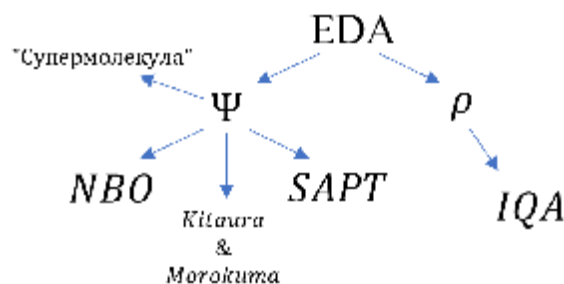


Схема 1. Некоторые методы анализа разложения энергии.

Список литературы

1. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. *Chem. Rev. Am. Chem. Soc.*, 1988, **88**(6), 899–926.
2. Jeziorski B., Moszynski R., Szalewicz K. *Chem. Rev. Am. Chem. Soc.*, 1994, **94**(7), 1887–1930.
3. Kitaura K., Morokuma K. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1976, **10**(2), 325–340.
4. Blanco M.A., Martín Pendás A., Francisco E. *J. Chem. Theory Comput. Am. Chem. Soc.*, 2005, **1**(6) 1096–1109.

Автор:

А.Р. Фаткулин

Основной докладчик:

А.А. Анисимов

НОВЫЕ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИПИРИДИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II)

БОТЕЗАТУ Анатолий

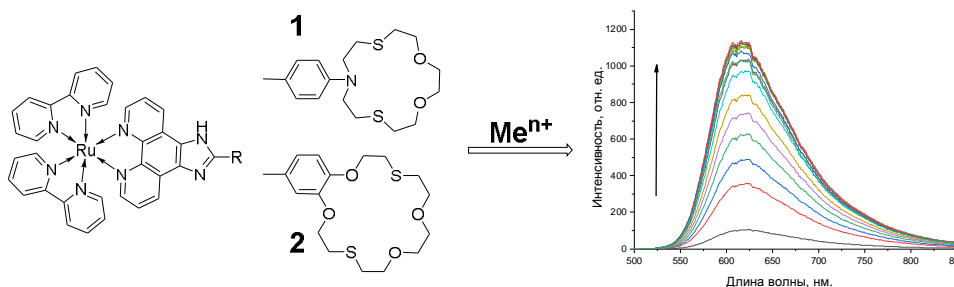
Аспирант 1-го года

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

Полипиридиновые комплексы рутения являются широко востребованными фотосенсибилизаторами. Одним из новых направлений в дизайне подобных соединений является разработка гетеробиметаллических комплексов Ru(II). Второй катион привнесет собственные характеристики и расширит функционал фотосенсибилизатора. Однако в литературе мало примеров работ, демонстрирующих влияние координации второго катиона по полисопряженному лиганду на фотосенсибилизирующие свойства и электронную структуру исходного рутениевого(II) комплекса.

В данной работе были синтезированы два новых комплекса рутения(II), содержащие в своей структуре краун-эфирный фрагмент для координации второго катиона металла. Методами УФ-видимой, ЯМР, EXAFS спектроскопий и циклической вольтамперометрии было исследовано комплексообразование комплексов **1** и **2** с перхлоратами Cu²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Pb²⁺. Во всех случаях наблюдалось образование стабильного гетеробиметаллического комплекса, причем катион металла координируется по макроциклическому фрагменту. Введение в состав комплексов **1,2** катиона второго металла во всех случаях вызывает значительное увеличение люминесценции без изменения длины волны максимума и формы спектра (Схема 1). Координация различных катионов металлов с краун-эфирным фрагментом значительно влияет на граничные молекулярные орбитали комплекса, увеличивая квантовый выход фосфоресценции.

Схема 1



Список публикаций:

1. Botezatu A., Tokarev S.D., Dyachenko N.V., Fedorov Y.V., Khoroshutin A.V., Fedorov O.A., *Macroheterocycles*, **2020**, 13(2), 163-171.
2. Tokarev S.D., Botezatu A., Fedorov Y.V., Fedorov O.A., *Chem Heterocycl Comp*, **2021**, 57, 799-805.
3. Nasriddinov A.F., Tokarev S.D., Platonov V.B., Botezatu A., Fedorova O.A., Rumyantseva M.N., Fedorov Y.V., *Molecules*, **2022**, V. 27, 16, 5058.
4. Khoroshutin A.V., Lypenko D.A., Korlyukov A.A., Botezatu A., Tokarev S.D., Tameev A.R., Fedorova O.A., *Synthetic Metals*, **2022**, 287, 117094.
5. Tokarev S. D., Botezatu A., Khoroshutin A. V., Fedorov Y. V., Fedorova O. A., *Mendeleev Communications*, **2022**, 32, 367-370.

Автор:

Руководители:

Ботезату А.

к.х.н. Токарев С.Д.

д.х.н. Федорова О.А.

02.03.2023

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ru(II) В КАЧЕСТВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

ШИРЯЕВА Татьяна Юрьевна

аспирант 1-го года

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Ботезату Анатолия

Полипиридиновые комплексы Ru(II) являются одним из наиболее перспективных классов фотосенсибилизаторов благодаря своим уникальным фотофизическим и фотохимическим свойствам. Этим обуславливается широкий спектр применений данного типа соединений в различных областях науки и техники [1,2].

В настоящее время полипиридиновые комплексы Ru(II) особенно интересны в качестве фотосенсибилизаторов полупроводниковых материалов, используемых в качестве чувствительной зоны газовых сенсоров [3]. Одним из главных недостатков существующих сенсоров является необходимость поддержания высокой рабочей температуры (обычно 250–500°C), что в свою очередь приводит к значительному энергопотреблению. Альтернативой нагреванию может служить фотоактивация, однако для облучения поверхности полупроводниковых оксидов требуется свет УФ-диапазона. Данное ограничение можно избежать путем модификации поверхности полупроводниковых оксидов имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащими комплексами Ru(II) (рис. 1), которые характеризуются сильным поглощением в видимом диапазоне, химической стабильностью, долгоживущим возбужденным состоянием и высокой подвижностью заряда. Таким образом, наличие данных модификаторов на поверхности SnO₂ или In₂O₃ позволяет газовому сенсору воспроизводимо работать при комнатной температуре за счет облучения светом видимого диапазона [4,5].

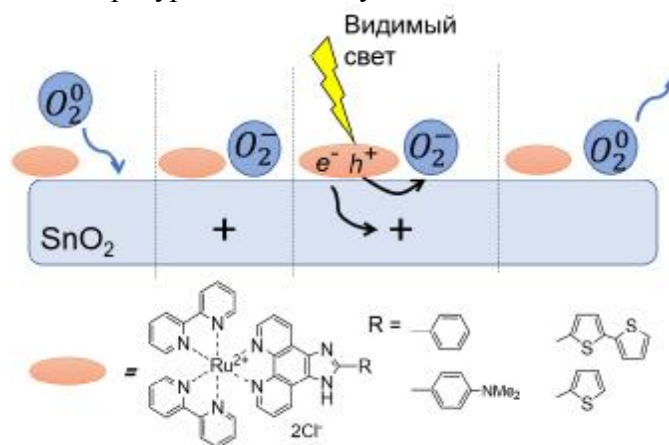


Рис. 1. Фотосенсибилизация поверхности SnO₂ комплексами Ru(II).

Список литературы:

1. J.G. Vos and J.M. Kelly, *Dalton Trans.*, 2006, **41**, 4869-4883.
2. L. Troian-Gautier and C. Moucheron, *Molecules*, 2014, **19**, 5028-5087.
3. S. Tokarev, M. Rumyantseva, A. Nasriddinov, A. Gaskov, A. Moiseeva, Y. Fedorov, O. Fedorova and G. Jonusauskas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 8146-8156.
4. M. Rumyantseva, A. Nasriddinov, S. Vladimirova, S. Tokarev, O. Fedorova, I. Krylov, K. Drozdov, A. Baranchikov and A. Gaskov, *Nanomaterials*, 2018, **8**(9), 671-686.
5. A. Nasriddinov, S. Tokarev, O. Fedorova, I. Bozhev and M. Rumyantseva, *Chemosensors*, 2022, **10**(4), 135-151.

Автор:

Основной докладчик:

Ширяева Т.Ю.

Ботезату А.

16.03.2023 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БИОМАТРИКСОВ С ПОКРЫТИЕМ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ХИТОЗАНА, ПОЛУЧЕННЫХ И НАНЕСЁННЫХ В УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

ПЕРЕПЕЛКИН Евгений Игоревич
выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева 2023 г.
лаборатория **Физической химии полимеров, № 311**

В настоящее время активно развивается тема создания биосовместимых нанопокровтий, на основе полимерных композитов для медицинских приложений. В частности, такие покрытия могут найти широкое применение в кардиохирургической практике, их можно наносить на биологические импланты кровеносных сосудов и клапанов сердца для улучшения функциональных свойств протезов [1]. Например, перспективным направлением модификации биоимпланта является создание на нём покрытия на основе нанокompозитов хитозан/триполифосфат, допированных наночастицами серебра (ХТЗ/ТПП/Ag). Такие наноструктуры могут быть получены и нанесены на ксеноткань не только в классическом растворителе – уксусной кислоте, но и в «зеленом» растворителе – угольной кислоте под высоким давлением (бифазная система вода/субкритический диоксид углерода) [2].

Исследование было направлено на разработку и оптимизацию методик получения и нанесения на биоматрикс нанокompозитов хитозана, с усиленными антимикробными свойствами в системе $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ под высоким давлением и исследование функциональных свойств модифицированной ксеноткани.

Были получены результаты, позволяющие рассматривать новый подход как весьма перспективный с точки зрения получения биопротезов с улучшенными характеристиками. Во-первых, была подобрана методика получения стабильных (дзета-потенциал ~ 35 мВ) наночастиц ХТЗ/ТПП/Ag размером ~ 50 нм. Во-вторых, с помощью метода радиоактивных индикаторов установлено, что нанесение наночастиц ХТЗ/ТПП/Ag на биопротез в угольной кислоте под давлением приводит к *четырёхкратному* увеличению количества адсорбированных наночастиц по сравнению с уксусной кислотой. В-третьих, были подобраны оптимальные условия нанесения покрытия на основе ХТЗ/ТПП/Ag из угольной кислоты на коллагеновую матрицу (давление $\text{CO}_2=30$ МПа и $\text{C}_{\text{ХТЗ}}=0,7$ %). В-четвёртых, такое покрытие существенно улучшает характеристики биоимпланта: в *4 раза* увеличился предел прочности, *полностью* подавлена адгезия патогенных микроорганизмов, в *5 раз* снижена кальцификация протеза.

Литература:

- [1] I. S. Chaschin, E. I. Perepelkin, V. I. Dyachenko, *Doklady Physical Chemistry*, 2021, **501**, 114-118.
[2] I. S. Chaschin, E. I. Perepelkin, V. I. Dyachenko, *Polymer Science, Series A*, 2023.

Автор:

Руководитель:

Перепелкин Е.И.

Чащин И.С.

02.03.2023

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ СВОЙСТВ СПИНПЕРЕХОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(II) ПО СРЕДСТВАМ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА

АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич
аспирант 2-го года

лаборатория ядерного магнитного резонанса № 202

Молекулярные переключатели – это соединения, которые могут существовать в нескольких формах и переходить между ними под действием внешних стимулов. Одним из представителей этого класса являются спин-переходные комплексы 3d-металлов, в которых происходит переключение между двумя состояниями с разными спинами. Для изучения спинового состояния в растворе обычно используется спектрофотометрия и спектроскопия ядерного магнитного резонанса. В методе ядерного магнитного резонанса довольно широко используется исследование магнитной восприимчивости парамагнитного комплекса в растворе (метод Эванса), однако этот метод имеет высокую погрешность и не может быть использован для точного определения энтальпии и энтропии спинового перехода. Другой метод основан на анализе химических сдвигов, однако для его применения необходимо иметь температурную зависимость химического сдвига протонов комплекса с высокоспиновым состоянием. В нашем случае комплексы (рис. 1) имеют температуру полуперехода близкую к комнатной температуре, поэтому для них эта зависимость не наблюдается.

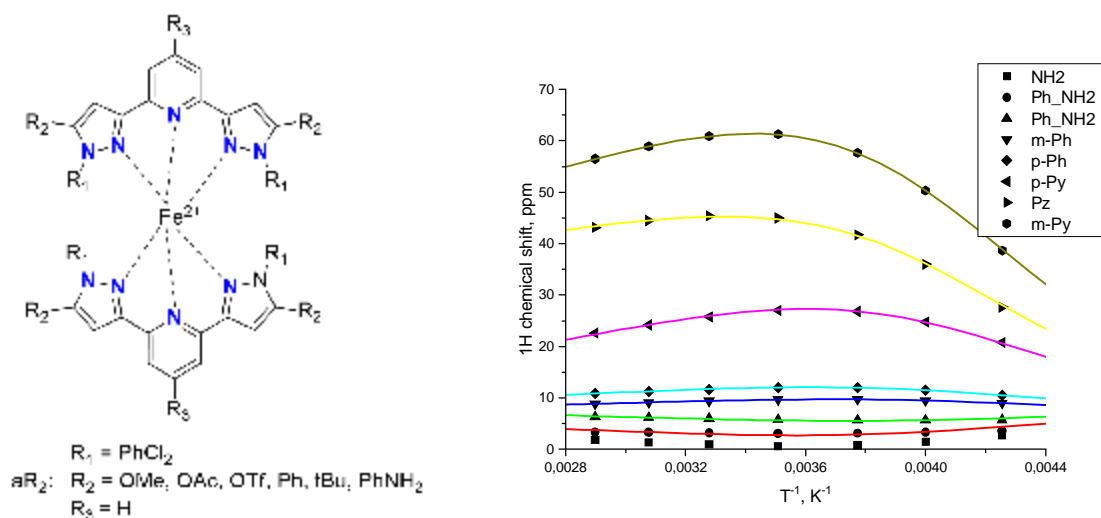


Рисунок 1. Общий вид изученных комплексов (слева). Пример аппроксимации химических сдвигов ^1H для $[\text{Fe}(\text{LPhNH}_2)_2]^{2+}$ (справа).

Настоящая работа посвящена применению метода анализа химического сдвига для получения термодинамических свойств спинового перехода в случае, когда не наблюдается зависимость для высокоспинового состояния.

Список публикаций

[1] Aleshin, D.Y., Nikovskiy, I., Novikov, V.V., Polezhaev, A.V., Melnikova, E.K. and Nelyubina, Y.V., *ACS omega*, 2021, **6(48)**, 33111-33121.

Автор:

Руководитель:

Алешин Д.Ю.
к.х.н. Павлов А.А.
2.03.2023

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ В СПЕКТРАХ ЯМР КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СПИН-ПЕРЕХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

БУШКОВ Николай Сергеевич

аспирант 2 года

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Алешина Дмитрия Юрьевича

Спин-переходные соединения (соединения, для которых наблюдается обратимый переход состояний с разной мультиплетностью под влиянием внешних условий), к которым, в частности, относятся комплексы *3d*-переходных металлов с электронной конфигурацией d^4 – d^7 , представляют большой интерес для различных практических приложений [1]. Одним из основных способов исследования спинового перехода в растворах является спектроскопия ЯМР. Помимо ставшего стандартным инструментом метода Эванса, весьма информативным оказался также косвенный метод, основанный на анализе зависимости химического сдвига от температуры [2].

Теоретической основой данного метода является представление химического сдвига δ для высокоспинового состояния как суммы парамагнитной и диамагнитной компонент $\delta = \delta_{\text{dia}} + \delta_{\text{para}}$, при этом δ_{dia} считается не зависящей от температуры и совпадающей со сдвигом соответствующего ядра в низкоспиновом состоянии, а парамагнитная компонента - подчиняющейся закону Кюри $\delta_{\text{para}} = C/T$, где C – константа Кюри. В силу быстрого установления равновесия между высоко- и низкоспиновым состоянием в спектрах ЯМР наблюдаются сигналы с усреднённым сдвигом $\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{dia}} + \gamma_{\text{HS}} * \delta_{\text{para}}$, где γ_{HS} – доля молекулы в высокоспиновом состоянии. Выражение γ_{HS} через термодинамические параметры спинового перехода $\Delta_{\text{SCO}S}$ и $\Delta_{\text{SCO}H}$ позволяет получить формулу (1).

$$(\delta_{\text{obs}}(T) - \delta_{\text{dia}})T = \frac{C}{1 + \exp(-\Delta_{\text{SCO}H}/RT)} \quad (1)$$

Сопоставление с экспериментальными данными о зависимости наблюдаемого химического сдвига δ_{obs} от температуры позволяет получить значения $\Delta_{\text{SCO}S}$ и $\Delta_{\text{SCO}H}$, а вместе с ними и температуру перехода $T_{1/2} = \Delta_{\text{SCO}H}/\Delta_{\text{SCO}S}$ [3], при этом сравнение $T_{1/2}$, полученных на основании анализа разных групп ядер, может служить оценкой корректности результата. В то же время, следует отметить, что, хотя чаще всего зависимостью константы Кюри от температуры при расчётах пренебрегают («классическая модель»), в некоторых случаях это не позволяет корректно описать поведение системы, и прибегают к более точным моделям, например, с зависимостью первого порядка $C(T) = C^0 + C^1 * T$. Особенно характерно отклонение от закона Кюри для комплексов Fe^{II} , что связано с наличием низколежащих возбуждённых состояний, оказывающихся частично заселёнными при температурах, близких к комнатной [4].

Список литературы:

1. A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon and W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 3313–3335.
2. K. Bryliakov, E. Duban and E. Talsi, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 72–76
3. H. Petzold, P. Djomgoue, G. Hörner, J. M. Speck, T. Ruffer and D. Schaarschmidt, *Dalton Trans.* 2016, **45**, 13798–13809
4. L. Banci, I. Bertini, C. Luchinat, R. Pierattelli, N. V. Shokhirev and F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 8472–8479

Автор:

/Бушков Н.С.

Основной докладчик:

/Алешин Д.Ю.

16.03.2023

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

ЕСЬКОВА Марина Александровна
аспирант 3-го года обучения

лаборатория **Центр исследования строения молекул, № 209**

Поиск новых материалов, сочетающих высокую износостойкость и мягкость с возможностью «тонкой настройки» функциональных свойств, является важным условием для создания устройств мягкой робототехники. Обойти этот недостаток можно введением в полимерную матрицу стимул-чувствительного компонента, такого как комплексные соединения переходных металлов, способные переключаться между двумя электронными состояниями при внешнем воздействии, например, температурой. Несмотря на примеры успешного использования таких соединений в составе композиционных материалов для создания элементов мягкой робототехники, до сих пор нет общего понимания того, как свойства полимера влияют на поведение стимул-чувствительного компонента и наоборот.

В ходе отчетного периода нами получены композиционные материалы на основе полимерных матриц различной природы: полиуретана (ПУ), полистирола (ПС) и полиакрилата (ПА) и комплексов железа (II), претерпевающих спиновый переход, с различным содержанием данного наполнителя методом прямой отливки из раствора и при помощи фотополимерной 3Д-печати. В процессе оптимизации условий получения таких материалов нам удалось добиться равномерной дисперсией частиц наполнителя в монолитном слое полимерной матрицы, образующих поликристаллическую структуру со средним диаметром агрегата 20 мкм согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 1). Их термические свойства изучены при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.



Рисунок 1. Композитная пленка на основе ПУ и комплекса железа(II), полученная прямой отливкой; композит на основе ПА и комплекса железа(II) в сравнении с чистым ПА, полученные методом 3Д-печати; изображение СЭМ композита на основе ПС и комплекса железа(II).

Изучение спинового состояния полученных композиционных материалов в зависимости от температуры по данным УФ-вид. спектроскопии (рис. 2) позволило проанализировать влияние полимерной матрицы на температуру спинового перехода комплекса железа (II) в составе таких композитов по сравнению с его раствором в метаноле.

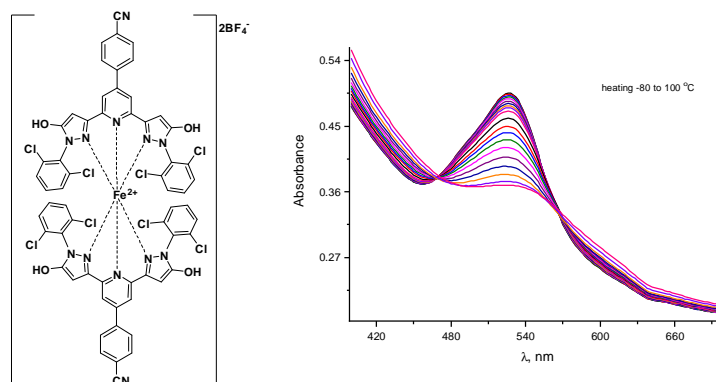


Рисунок 2. Комплекс железа(II), претерпевающий спиновый переход в растворе метанола, и УФ-вид. спектр его композита с ПУ.

Автор:

Руководитель:

Еськова М. А., 02.03.2023
Никовский И. А., 02.03.2023

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ, СПОСОБНЫХ К СПИНОВОМУ ПЕРЕХОДУ

ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна

аспирантка 3-го года

1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

1.4.4 «Физическая химия»

Содоклад к работе Еськовой Марины Александровны

Композитные материалы изготавливаются из компонентов, различающихся по физическим и химическим свойствам, что приводит к появлению нового материала с характеристиками, отличными от отдельно взятых первоначальных компонентов. Подобные материалы находят широкое применение в различных отраслях промышленности: строительство, энергетика, производство товаров народного потребления и робототехника. Для ряда целей их использования существует необходимость в тонкой регулировке свойств композита, за счёт введения в состав стимул-чувствительного компонента. Подходящие для этих целей соединения – комплексы переходных металлов с электронной конфигурацией $d^4 - d^7$, способные обратимо переключаться между двумя электронными состояниями – низкоспиновым (НС) и высокоспиновым (ВС) – при внешнем воздействии, таком как изменение температуры, давления или облучение светом (Рис. 1). Явление спинового перехода сопровождается значительным увеличением объема материала (до 10-15%), что позволяет преобразовывать внешний стимул в механическую работу (Рис. 1) [2]. Например, разработанные композиты на основе электроактивного полимера и комплексов железа(II), способных претерпевать обратимый спиновый переход, изменяют форму при электрическом воздействии, что находит свое применение в разработке приводов, сенсоров и устройств хранения информации [1].

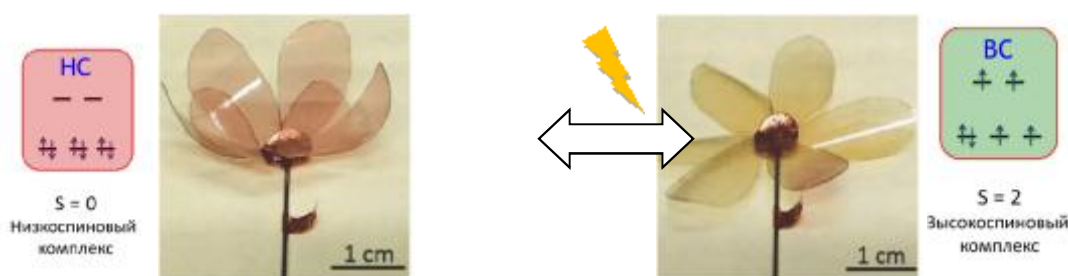


Рис 1. Изменение формы композиционного материала на основе явления спинового перехода под действием приложенного тока.

В рамках проведенного литературного обзора были собраны данные о композитных материалах со спиновым переходом и взаимосвязи между его параметрами и особенностями полимерной матрицы (температурой стеклования, электропроводностью и т.д.) [2]. Несмотря на наличие большого количества эмпирических результатов о влиянии параметров спинового перехода на матрицу, только недавно появились первые работы, посвящённые фундаментальным исследованиям и теоретическому моделированию данной корреляции для создания более сложных композитных материалов с заданными свойствами [3] и дальнейшего использования их в том числе в элементах мягкой робототехники.

Список литературы:

- [1] A. Enriquez-Cabrera, A. Rapakousiou., M.P. Bello, G. Molnár, , L. Salmon and A. Bousseksou, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **419**, 213396-213419.
- [2] S. Rat, M. Piedrahita Bello, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, and A. Bousseksou., *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1705275- 1705275.
- [3] C. Enachescu and W. Nicolazzi, *C. R. Chim.*, 2018, **21**, 1179-1195.

Автор

Е.С. Гуляева

Основной докладчик

М.А. Еськова

16.03.2023

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

САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна

Аспирант 1-го года

лаборатория «Центр исследования строения молекул», №209

Комплексы переходных металлов, способные обратимо менять свое спиновое состояние и, соответственно, магнитные свойства в зависимости от внешних условий (температуры, давления, pH среды), представляют интерес, в числе прочего, как молекулярные сенсоры: "термометры" или pH-чувствительные зонды для магнитно-резонансной томографии, помогающие локализовать очаги различных заболеваний.

Основным и наиболее доступным методом анализа таких соединений является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), позволяющая измерять магнитные свойства в растворе и на основании этого делать выводы о спиновом состоянии рассматриваемого соединения. Возможность оказывать внешнее воздействие, влияющее на спиновое равновесие (например, изменять температуру или pH среды), прямо в ампуле с образцом (*in situ*) делает спектроскопию ЯМР важным инструментом для направленного дизайна молекулярных сенсоров на основе соединений со спиновым переходом.

В отчетном периоде в качестве таких соединений нами выбраны комплексы железа(II) и кобальта(II) с лигандами бис(пиразол-3-ил)пиридинового ряда, способными к селективному протонированию или депротонированию (Рис. 1). Данные лиганды образуют вокруг иона металла координационное окружение, благоприятствующее протеканию у него спинового перехода в доступном для спектрометра ЯМР диапазоне температур и подходящее для тонкой «настройки» параметров такого перехода за счёт небольших изменений в структуре лиганда [1]. С помощью *in situ* спектроскопии ЯМР оценена возможность и степень влияния протонирования/депротонирования бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда, содержащего подходящие для этого функциональные группы (пиридилную, гидроксильную и т.п.), на спиновое состояние соответствующих комплексов, в том числе полученных непосредственно в ампуле для спектроскопии ЯМР, и их способность к температурно-индуцированному спиновому переходу.

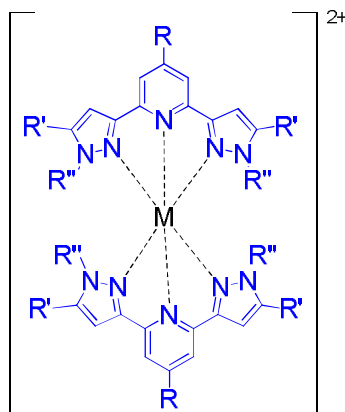


Рисунок 1. Комплексы с выбранными лигандами (R, R', R'' – различные заместители, M – ион железа(II) или кобальта(II)).

Список публикаций:

[1] I. Nikovskiy, A. Polezhaev, V. Novikov, D. Aleshin, A. Pavlov, E. Saffiulina, R. Aysin, P. Dorovatovskii, L. Nodaraki, F. Tuna, Yu. Nelyubina. Towards the Molecular Design of Spin Crossover Complexes of 2,6 Bis(pyrazol 3 yl) pyridines. // Chem. Eur. J. – 2020. – Vol. 26. – P. 5629-5638.

Автор:

Руководитель:

Сафиуллина Э.С.
д.х.н., зав.лаб. Нелюбина Ю.В.
2.03.2023

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

СТУКАЛОВА Мария Петровна

аспирант 1-го года

лаборатория Асимметрического катализа, №116

1.4.3 «Органическая химия»

1.4.8 «Химия элементарных соединений»

Содоклад к работе Сафиуллиной Эльнары Саяровны

Спиновым переходом называют переход вещества из одного спинового состояния в другое сопровождающееся изменением магнитного момента. Чаще всего такие переходы демонстрируют комплексы металлов с электронной конфигурацией $3d^4-3d^7$ в (псевдо)октаэдрическом координационном окружении азотсодержащих лигандов, природа которых определяет возможность перехода между двумя состояниями (низкоспиновым и высокоспиновым) в соответствующем комплексе (Рис. 1) [a].



Рис 1. Схематическое изображение спинового перехода для октаэдрического комплекса железа (II).

Существует множество способов индуцировать спиновый переход в таких соединениях (изменение температуры, давления, облучение светом и т.д. [б]). Взаимосвязь между подобным стимулом и спиновым состоянием в комплексе переходных металлов имеет важное значение для разработки спин-переходных материалов, например, рН чувствительных зондов. Создание подобных материалов невозможно без четкого понимания соотношения структура: стимул, который и вызывает данное переключение.

Выявление такой зависимости определяет перспективы практического применения соответствующих комплексов в дисплеях, электролюминесцентных устройствах, молекулярных переключателях, химических сенсорах и т.п., что и рассмотрено в данной работе [в-д].

Список литературы

[a] Halcrow, M.A. *Crystals* 2016, **6**, 58; [б] M. A. Halcrow, *John Wiley & amp; Sons, Ltd*, 2013, pp. 1-576; [в] Halcrow, M.A. *Coord. Chem. Rev.* 2009, **253**, 2493-2514; [г] Enamullah M. *et al. J. Coord. Chem.* 1995, **35**, 325-335; [д] Seredyuk M. *et al. Dalton Trans.* 2014, **43**, 16387-16394.

Автор:

Стукалова М.П. 13.03.2023

Основной докладчик:

Сафиуллина Э.С. 13.03.2023

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛАНОВ $\text{PhR}_{3-x}\text{SiH}_x$ СО СПИРТАМИ

КУЛИКОВА Василиса Андреевна

выпускник химического факультета МГУ 2023 г.

лаборатория Гидридов металлов, №119

Силиловые эфиры представляют интерес как промежуточные соединения в тонком органическом синтезе и производстве кремниевых полимеров. В настоящее время из-за перехода науки и промышленности на путь «зеленой химии» крайне актуальной является проблема сокращения использования растворителей, вспомогательных реагентов и побочных продуктов в процессе синтеза. В связи с этим нами поставлена задача перехода к синтезу силиловых эфиров каталитическим дегидросочетанием силанов со спиртами в отсутствие растворителей. Ранее в нашей лаборатории был установлен механизм такой реакции, катализируемой триэтиламино, в растворе. Целью данной работы является установление особенностей механизма реакции дегидросочетания силанов $\text{PhR}_{3-x}\text{SiH}_x$ со спиртами в присутствии триэтиламина Et_3N в отсутствие растворителя и определение ее кинетических параметров.

В ходе нашей работы были проведены каталитические и механистические исследования взаимодействия силанов (Ph_2SiH_2 , PhSiH_3 , PhMeSiH_2) с рядом спиртов (MeOH , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (ТФЭ), $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (ГФИП) и другие) в присутствии Et_3N в отсутствие растворителя. Были установлены зависимости кинетических констант процесса от природы и соотношений реагентов, а также температуры проведения реакции. На основании полученных данных были предложены механизмы дегидросочетания силанов со спиртами различной кислотности (Рисунок 1).

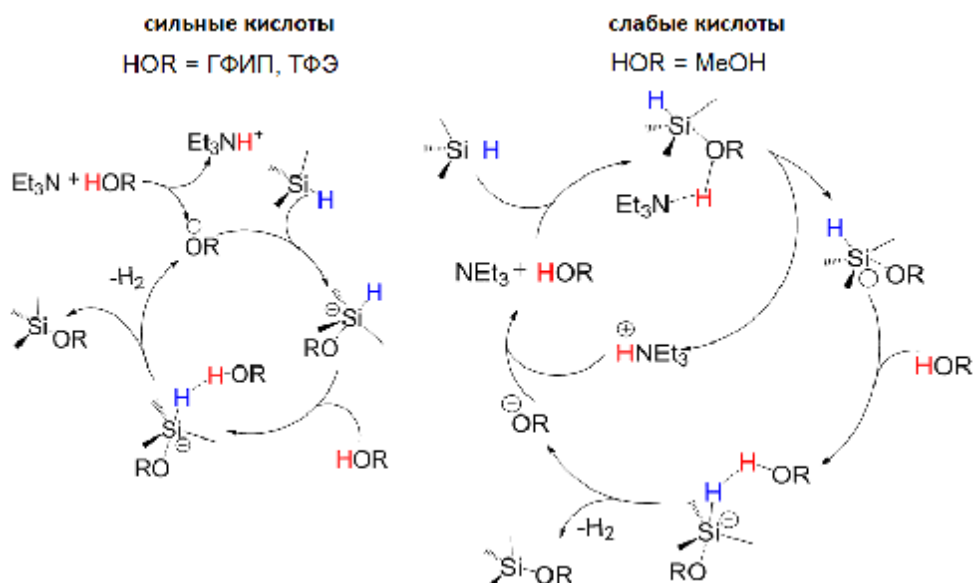


Рисунок 1. Предложенные механизмы дегидросочетания силанов со спиртами различной кислотности в присутствии триэтиламина: сильными (слева) и слабыми (справа) кислотами

Автор:

(Куликова В.А.)

Руководитель:

(Киркина В.А.)

(Гуцул Е.И.), 02.03.2023

ПРИЛОЖЕНИЕ

На комиссиях представляют свои работы следующие участники конференции-аттестации:

секция «Химия элементоорганических соединений»:

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	АНКУДИНОВ Никита Михайлович	аспирант 2-го года	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Д.С. Перекалин
2.	АРСЕНОВ Михаил Анатольевич	аспирант 2-го года	д.х.н., в.н.с. Д.А. Логинов
3.	БАБКИН Александр Игоревич	выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	к.х.н. А.А. Кисель
4.	БОГДАНОВА Екатерина Васильевна	аспирант 3-го года	к.х.н., с.н.с. М.Ю. Стогний д.х.н., в.н.с., зав.лаб. И.Б. Сиваев
5.	БУШКОВ Николай Сергеевич	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. Зарубин Д.Н.
6.	ГОГОЛЕВ Илья Александрович	аспирант 1-го года	д.х.н., зав.лаб. А.А. Трифонов
7.	ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна	аспирант 3-го года	к.х.н., н.с. Е.С. Осипова д.х.н., в.н.с. Филиппов О.А.
8.	ДУДАРОВА Надежда Вадимовна	аспирант 3-го года	д.х.н., г.н.с. В. И. Брегадзе к.х.н., с.н.с. Друзина А.А.
9.	КАВЕРИН Михаил Владимирович	аспирант 4-го года	д.х.н., в.н.с. Л.В. Снегур
10.	КОВАЛЕНКО Сергей Александрович	выпускник ВХК РАН	к.х.н., н.с. Е.С. Осипова
11.	КОМАРОВА Алина Алексеевна	аспирант 4-го года	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Д.С. Перекалин
12.	КОЛОС Андрей Владимирович	аспирант 2-го года	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Д.С. Перекалин
13.	КОНОВАЛОВ Александр Васильевич	выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	к.х.н., с.н.с. С.Г. Чурусова
14.	КУТУМОВ Сергей Петрович	аспирант 4-го года	к.х.н., с.н.с. А.В. Арзуманян
15.	МИЛОВИДОВ Павел Дмитриевич	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов к.х.н., в.н.с. А.Т. Цалоев
16.	НЕКРАСОВ Роман Игоревич	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. А.М. Кальсин
17.	СЕРДЮКОВ Александр Андреевич	выпускник магистратуры РТУ МИРЭА	к.х.н., с.н.с. Ю.Н. Ласькова
18.	СПИРИДОНОВ Александр Анатольевич	выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	к.х.н., с.н.с. Д.В. Алексанян
19.	ФРОЛОВ Михаил Алексеевич	аспирант 1-го года	д.х.н., в.н.с., зав.лаб., В.В. Бурлаков к.х.н., с.н.с. М.В. Андреев
20.	ХАРИТОНОВ Владимир Борисович	аспирант 1-го года	д.х.н., в.н.с. Д.А. Логинов
21.	ШИРЯЕВА Татьяна Юрьевна	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. А.В. Арзуманян

секция «Высокомолекулярные соединения»

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. С.М. Морозова
2.	ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна	аспирант 3-го года	к.х.н., с.н.с. А.И. Барабанова
3.	ВТЮРИНА Елизавета Сергеевна	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. К.М. Скупов
4.	ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич	аспирант 1-го года	д.х.н., с.н.с. С.А. Ку克林
5.	ГАЖЕЕВ Сорол Туменович	Выпускник	к.х.н., н.с. А.Ю. Попов
6.	ГОЛУБКОВ Сергей Сергеевич	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. А.И. Барабанова
7.	ЕРШОВА Татьяна Олеговна	аспирант 4-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.А. Анисимов
8.	КИМ Элеонора Егоровна	аспирант 4-го года	к.фарм.н., с.н.с. Ю.Н. Кононевич академик А.М. Музафаров
9.	КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич	аспирант 3-го года	к.х.н., с.н.с. М.Н. Темников
10.	МАНОХИНА Екатерина Андреевна	аспирант 3-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.А. Анисимов
11.	МИНЯЙЛО Екатерина Олеговна	аспирант 4-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.А. Анисимов

12.	РЫЖКОВ Алексей Игоревич	аспирант 4-го года	академик А.М. Музафаров к.х.н., н.с. Ф.В. Дроздов (ИСПМ)
13.	СТАЦЕНКО Татьяна Геннадьевна	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. С.М. Морозова
14.	ТИЩЕНКО Никита Андреевич	аспирант 3-го года	д.х.н., в.н.с. И.В. Благодатских
15.	ХАСЯК Ярослав Кшиштофович	аспирант 3-го года	к.х.н., с.н.с. М.Н. Темников
16.	ШАКУРОВ Иван Иванович	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. Е.С. Транкина
17.	ШИКИН Дмитрий Яковлевич	аспирант 1-го года	д.х.н., в.н.с. М.Л. Кештов
18.	ШУЛЬДЯКОВ Глеб Александрович	выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	к. физ.-мат.н., н.с. Д.Е. Ларин

секция «Физическая химия»:

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. А.А. Павлов
2.	АНИСИМОВ Алексей Альбертович	аспирант 2-го года	к.х.н., н.с. И.В. Ананьев
3.	БОТЕЗАТУ А.	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. С.Д. Токорев д.х.н., проф., зав.лаб. О.А. Фёдорова
4.	ЕСЬКОВА Марина Александровна	аспирант 3-го года	к.х.н., н.с. И.А. Никовский
5.	КУЛИКОВА Василиса Андреевна	выпускник хим.фа-ка МГУ им. М.В. Ломоносова	к.х.н., н.с. В.А. Киркина к.х.н., с.н.с. Е.И. Шуцул
6.	ПЕРЕПЁЛКИН Евгений Игоревич	выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	к. физ.-мат.н., с.н.с. И.С. Чащин
7.	САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна	аспирант 1-го года	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. Ю.В. Нелюбина

секция «Органическая и биоорганическая химия»:

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна	аспирант 1-го года	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
2.	БИРЮКОВ Клим Олегович	аспирант 2-го года	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
3.	БУБНОВА Александра Сергеевна	выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	к.х.н., с.н.с. Д.В. Воробьёва
4.	ЕМЕЛЬЯНОВ Михаил Алексеевич	аспирант 4-го года	д.х.н., зав.лаб. доцент В.И. Малеев, к.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов
5.	ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна	аспирант 2-го года	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. С.К. Моисеев
6.	КАЛГАНОВА Наталия Владимировна	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. И.А. Черепанов
7.	КОЗЛОВ Андрей Сергеевич	аспирант 3-го года	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
8.	ОСТРОВСКИЙ Владимир Сергеевич	аспирант 4-го года	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
9.	ПАШАНОВА Анна Вячеславовна	аспирант 1-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб., проф. О.А. Фёдорова к.х.н., н.с. А.Д. Зубенко
10.	СТУКАЛОВА Мария Петровна	аспирант 1-го года	д.х.н., зав.лаб., доцент В.И. Малеев, к.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов
11.	ФАТКУЛИН Артемий Ренатович	аспирант 2-го года	д.х.н., с.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
12.	ХРОМОВА Ольга Викторовна	аспирант 4-го года	д.х.н., зав.лаб., доцент В.И. Малеев, к.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов
13.	ЦЫГАНОВ Владимир Алексеевич	выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. С.К. Моисеев к.х.н., н.с. Е.В. Шевалдина

14.	ЧЕРКАСОВА Полина Владимировна	аспирант 2-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб. С.Е. Любимов
15.	ЩУКИНА Анна Алексеевна	аспирант 3-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб., проф. О.А. Фёдорова

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

Е.В. Леонова