



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-2024**

**01 апреля - 05 апреля**

**Сборник тезисов докладов  
и содокладов**

г. Москва

## СОДЕРЖАНИЕ

Содержание	стр.
I. Программа конференции	2, 3
II. Тезисы докладов и содокладов	4–14
Химия элементоорганических соединений (ХЭОС)	15
	16
<b>Докладчик</b>	<b>Содокладчик</b>
1. <b>ГУЛЯЕВА</b> Екатерина Сергеевна	<b>предзащита</b> 17, 18
2. <b>БОГДАНОВА</b> Екатерина Васильевна	<b>предзащита</b> 19, 20
3. <b>ДУДАРОВА</b> Надежда Вадимовна	<b>предзащита</b> 21, 22
4. <b>ДРОЗДОВ</b> Антон Павлович	<b>НЕКРАСОВ</b> Роман Игоревич 23, 24
5. <b>ВИХРОВ</b> Антон Олегович	<b>выпускник</b> 25
6. <b>ТИМЕРКАЕВА</b> Маргарита Павловна	<b>выпускник</b> 26
7. <b>КОЛЕСНИКОВ</b> Алексей Сергеевич	<b>выпускник</b> 27
8. <b>БУШКОВ</b> Николай Сергеевич	<b>ГОЛУБКОВ</b> Сергей Сергеевич 28, 29
9. <b>АРСЕНОВ</b> Михаил Анатольевич	<b>БИРЮКОВ</b> Клим Олегович 30, 31
10. <b>ФРОЛОВ</b> Михаил Алексеевич	<b>ШАКУРОВ</b> Иван Иванович 32, 33
11. <b>СЕРДЮКОВ</b> Александр Андреевич	<b>ПЕРЕПЕЛКИН</b> Евгений Игоревич 34, 35
12. <b>КОВАЛЕНКО</b> Сергей Александрович	<b>ХЛОПОВ</b> Степан Алексеевич 36, 37
13. <b>СПИРИДОНОВ</b> Александр Анатольевич	<b>ХРОМОВ</b> Георгий Алексеевич 38, 39
14. <b>ХАРИТОНОВ</b> Владимир Борисович	<b>ГАЖЕЕВ</b> Сорол Тумэнович 40, 41
15. <b>КОЛОС</b> Андрей Владимирович	<b>СПИРИДОНОВ</b> Александр Анатольевич 42, 43
16. <b>НЕКРАСОВ</b> Роман Игоревич	<b>САРАЧЕНО</b> Даниэле 44, 45
17. <b>ГОГОЛЕВ</b> Илья Александрович	<b>КАЛГАНОВА</b> Наталия Владимировна 46, 47
18. <b>БАБКИН</b> Александр Игоревич	<b>БИЛЬ</b> Игорь Витальевич 48, 49
19. <b>КОНОВАЛОВ</b> Александр Васильевич	<b>МЕНЬШИКОВ</b> Михаил Андреевич 50, 51
Высокомолекулярные соединения (ВМС)	52
<b>Докладчик</b>	<b>Содокладчик</b>
1. <b>КРИЖАНОВСКИЙ</b> Илья Николаевич	<b>предзащита</b> 53, 54
2. <b>МАНОХИНА</b> Елизавета Андреевна	<b>предзащита</b> 55, 56
3. <b>ВОРОЖЕЙКИНА</b> Алеся Витальевна	<b>предзащита</b> 57, 58
4. <b>ХАСЯК</b> Ярослав Кшиштофович	<b>предзащита</b> 59, 60
5. <b>КАЗАНЦЕВА</b> Александра Юрьевна	<b>выпускник</b> 61
6. <b>РАТНИКОВ</b> Андрей Кириллович	<b>выпускник</b> 62
7. <b>ВТЮРИНА</b> Елизавета Сергеевна	<b>СТУКАЛОВА</b> Мария Петровна 63, 64
8. <b>ГАЛИУЛЛИН</b> Альберт Наилевич	<b>БОТЕЗАТУ</b> Анатолий 65, 66
9. <b>ШАКУРОВ</b> Иван Иванович	<b>БАЛАЛАЕВА</b> Александра Игоревна 67, 68
10. <b>ТИЩЕНКО</b> Никита Андреевич	<b>ФРОЛОВ</b> Михаил Алексеевич 69, 70
11. <b>СУХОВА</b> Екатерина Алексеевна	<b>выпускник</b> 72
12. <b>КОВАЛЕВА</b> Мария Алексеевна	<b>выпускник</b> 72
13. <b>ШИКИН</b> Дмитрий Яковлевич	<b>ГОГОЛЕВ</b> Илья Александрович 73, 74
14. <b>ГАЖЕЕВ</b> Сорол Тумэнович	<b>БУБНОВА</b> Александра Сергеевна 75, 76
15. <b>ГОЛУБКОВ</b> Сергей Сергеевич	<b>КУЛИКОВА</b> Василиса Андреевна 77, 78
16. <b>ПЕРЕПЕЛКИН</b> Евгений Игоревич	<b>КОВАЛЕНКО</b> Сергей Александрович 79, 80
17. <b>ХЛОПОВ</b> Степан Алексеевич	<b>СЕРДЮКОВ</b> Александр Андреевич 81, 82
Органическая и биоорганическая химия (ОБОХ)	83
<b>Докладчик</b>	<b>Содокладчик</b>
1. <b>ЗЕЛЕНЦОВА</b> Мария Валерьевна	<b>предзащита</b> 84, 85
2. <b>ЩУКИНА</b> Анна Алексеевна	<b>предзащита</b> 86, 87
3. <b>ЧЕРКАСОВА</b> Полина Владимировна	<b>предзащита</b> 88, 89
4. <b>САРАЧЕНО</b> Даниэле	<b>КОЛОС</b> Андрей Владимирович 90, 91
5. <b>ПАШАНОВА</b> Анна Вячеславовна	<b>ТИЩЕНКО</b> Никита Андреевич 92, 93

6.	<b>МЕНЬШИКОВ</b> Михаил Андреевич	<b>БАБКИН</b> Александр Игоревич	94, 95
7.	<b>КОЗЛОВ</b> Андрей Сергеевич	<b>предзащита</b>	96, 97
8.	<b>БИРЮКОВ</b> Клим Олегович	<b>БУШКОВ</b> Николай Сергеевич	98, 99
9.	<b>КАЛГАНОВА</b> Наталия Владимировна	<b>ПАШАНОВА</b> Анна Вячеславовна	100, 101
10.	<b>БАЛАЛАЕВА</b> Александра Игоревна	<b>ГАЛИУЛЛИН</b> Альберт Наилевич	102, 103
11.	<b>ХРОМОВ</b> Георгий Алексеевич	<b>КОНОВАЛОВ</b> Александр Васильевич	104, 105
12.	<b>БУБНОВА</b> Александра Сергеевна	<b>ДРОЗДОВ</b> Антон Павлович	106, 107
13.	<b>БИЛЬ</b> Игорь Витальевич	<b>ШИКИН</b> Дмитрий Яковлевич	108, 109
14.	<b>БОТЕЗАТУ</b> Анатолий	<b>АРСЕНОВ</b> Михаил Анатольевич	110, 111
15.	<b>СТУКАЛОВА</b> Мария Петровна	<b>САФИУЛЛИНА</b> Эльнара Саяровна	112, 113

Физическая химия (ФХ) 114

**Докладчик**

1.	<b>РОМАНЕНКО</b> Александр Романович
2.	<b>ДУБАСОВА</b> Екатерина Владимировна
3.	<b>КУЛИКОВА</b> Василиса Андреевна
4.	<b>САФИУЛЛИНА</b> Эльнара Саяровна

**Содокладчик**

<b>выпускник</b>	115
<b>выпускник</b>	116
<b>ХАРИТОНОВ</b> Владимир Борисович	117, 118
<b>ВТЮРИНА</b> Елизавета Сергеевна	119, 120

## УЧЕБНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-АТТЕСТАЦИЯ «ВЕСНЯНКА-2024»

01 апреля 2024 г. 10:00

**ОТКРЫТИЕ**

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Екатерина Сергеевна <b>Гуляева</b> аспирант 4-го года	Комплексы марганца (L-L')Mn(CO) <sub>3</sub> X: от исследования механизма переноса гидрида до катализируемого процесса выделения водорода	Гидридов металлов	к.х.н., н.с. Елена Сергеевна <b>Осипова</b> ; д.х.н., в.н.с. Олег Андреевич <b>Филиппов</b>	<b>предзащита</b>
2.	Мария Валерьевна <b>Зеленцова</b> аспирант 4-го года	Фторсодержащие алкалоиды тевинольного и орвинольного ряда и способы их модификации	Тонкого органического синтеза	зав. лаб., д.х.н., г.н.с. Сергей Константинович <b>Моисеев</b>	<b>предзащита</b>
3.	Илья Николаевич <b>Крижановский</b> аспирант 4-го года	Последовательное гидротииолирование и гидросилилирование – новый подход к получению полифункциональных силоксановых соединений и полимеров	Интеллектуальных материалов	к.х.н., с.н.с. Максим Николаевич <b>Темников</b>	<b>предзащита</b>

01 апреля 2024 г. 12:00

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Александр Романович <b>Романенко</b> выпускник ВХК РАН 2024 г.	Распределение электронной плотности и межмолекулярные взаимодействия в комплексах активных фармацевтических субстанций с белками	Рентгеноструктурных исследований	д.х.н., в.н.с., проф. РАН Александр Александрович <b>Корлюков</b>	<b>отсутствует</b>
2.	Екатерина Владимировна <b>Дубасова</b> выпускник ВХК РАН 2024 г.	Влияние супрамолекулярного окружения нитрогруппы на свойства высокоэнергетических материалов	Рентгеноструктурных исследований	к.х.н., с.н.с., Иван Вячеславович <b>Ананьев</b>	<b>отсутствует</b>
3.	Василиса Андреевна <b>Куликова</b> аспирант 1-го года	Исследование свойств пинцетных гидридных комплексов металлов 10 группы (PNP)MН при взаимодействии с кислотами Льюиса и Бренстеда	Гидридов металлов	д.х.н., в.н.с., проф. РАН Наталия Викторовна <b>Белкова</b> ; зав.лаб., д.х.н., проф. Елена Соломоновна <b>Шубина</b>	Владимир Борисович <b>Харитонов</b> , аспирант 2-го года, <i>лаб. π-Комплексов переходных металлов</i>
4.	Эльнара Саяровна <b>Сафиуллина</b> аспирант 2-го года	<i>In situ</i> спектроскопия ЯМР рН-чувствительных комплексов металлов со спиновым переходом	Центр исследования строения молекул	зав.лаб., д.х.н. Юлия Владимировна <b>Нелюбина</b>	Елизавета Сергеевна <b>Втюрина</b> , аспирант 2-го года, <i>лаб. Синтеза гетероциклических полимеров</i>

01 апреля 2024 г. 15:00

## ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Екатерина Васильевна <b>Богданова</b> аспирант 4-го года	Синтез и модификация зарядкомпенсированных металлокарборанов переходных металлов VIII группы	Алюминий- и борорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Марина Юрьевна <b>Стогний</b> ; зав. лаб., д.х.н., в.н.с. Игорь Борисович <b>Сиваев</b>	<b>предзащита</b>
2.	Надежда Вадимовна <b>Дударова</b> аспирант 4-го года	Синтез борсодержащих производных холестерина, куркумина и акридина и их биологические свойства	Алюминий- и борорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Анна Александровна <b>Друзина</b> ; проф., д.х.н., г.н.с. Владимир Иосифович <b>Брегадзе</b>	<b>предзащита</b>
3.	Антон Павлович <b>Дроздов</b> аспирант 1-го года	[Mn]-катализируемое гидросилилирование	Функциональных соединений элементов IV группы	рук. гр., к.х.н., с.н.с. Ашот Вачикович <b>Арзуманян</b>	Роман Игоревич <b>Некрасов</b> , аспирант 3-го года, лаб. <i>Металлоорганических соединений</i>
4.	Антон Олегович <b>Вихров</b> выпускник магистратуры МФТИ 2024 г.	Координационные соединения титана с полиэфирами как катализаторы полимеризации олефинов	Асимметрического катализа	к.фарм.н., в.н.с. Владислав Алиханович <b>Тускаев</b>	<b>отсутствует</b>
5.	Маргарита Павловна <b>Тимеркаева</b> выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева 2024 г.	Каталитическая активность бензиламинатных CN-палладациклов в реакции Сузуки-Мияура	Гомолитических реакций элементоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Ольга Николаевна <b>Горунова</b>	<b>отсутствует</b>
6.	Алексей Сергеевич <b>Колесников</b> выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева 2024 г.	Синтез и изучение свойств потенциально биологически активных комплексов металлов с о-фенантролином и различными лигандами	Гомолитических реакций элементоорганических соединений	зав. лаб., д.х.н., проф. Константин Александрович <b>Кочетков</b> ; н.с. Надежда Юрьевна <b>Шепета</b>	<b>отсутствует</b>

02 апреля 2024 г. 10:00

## ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Николай Сергеевич <b>Бушков</b> аспирант 3-го года	Легкодоступные катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса на основе титана	Металлоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Дмитрий Николаевич <b>Зарубин</b>	Сергей Сергеевич <b>Голубков</b> , аспирант 3-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
2.	Михаил Анатольевич <b>Арсенов</b> аспирант 3-го года	Синтез и сравнительное исследование люминесцентных свойств изокумаринов и изохинолонов	$\pi$ -Комплексов переходных металлов	д.х.н., в.н.с. Дмитрий Александрович <b>Логинов</b>	Клим Олегович <b>Бирюков</b> , аспирант 3-го года, <i>лаб. Эффективного катализа</i>
3.	Михаил Алексеевич <b>Фролов</b> аспирант 2-го года	Фотохимический метод синтеза и реакционная способность пятичленных цирконациклокумуленов	Лаборатория металлокомплексной активации малых молекул	д.х.н., в.н.с, зав. лаб. Владимир Васильевич <b>Бурлаков</b> ; к.х.н., с.н.с. Максим Владимирович <b>Андреев</b>	Иван Иванович <b>Шакуров</b> , аспирант 2-го года, <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
4.	Александр Андреевич <b>Сердюков</b> аспирант 1-го года	Синтез органических производных <i>клозо</i> -додекаборатного аниона через его нитрильные производные	Алюминий- и борорганических соединений	д.х.н., в.н.с, зав. лаб. Игорь Борисович <b>Сиваев</b>	Евгений Игоревич <b>Перепелкин</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
5.	Сергей Александрович <b>Коваленко</b> аспирант 1-го года	Синтез, реакционная способность и каталитическая активность дикарбонильных комплексов марганца (I) с трифосфиновыми лигандами	Гидридов металлов	проф., д.х.н., зав. лаб. Елена Соломоновна <b>Шубина</b> ; д.х.н., в.н.с. Олег Андреевич <b>Филиппов</b>	Степан Алексеевич <b>Хлопов</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
6.	Александр Анатольевич <b>Спиридонов</b> аспирант 1-го года	Получение и противоопухолевая активность несимметричных пинцерных комплексов палладия <i>S,C,N</i> -типа	Фосфорорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Диана Владимировна <b>Алексанян</b>	Георгий Алексеевич <b>Хромов</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Фторорганических соединений</i>

02 апреля 2024 г. 15:00

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Елизавета Андреевна <b>Манохина</b> аспирант 4-го года	Кремнийорганические производные фенолбороновых кислот. Синтез, структура и исследование свойств	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. Антон Александрович <b>Анисимов</b>	<b>предзащита</b>
2.	Алеся Витальевна <b>Ворожейкина</b> аспирант 4-го года	Синтез и исследование свойств амфифильных сополимеров N-винилкапролактама и N-винилимидазола	Физической химии полимеров	к.х.н., с.н.с. Анна Ивановна <b>Барбанова</b>	<b>предзащита</b>
3.	Ярослав Кшиштофович <b>Хасяк</b> аспирант 4-го года	Синтез и изучение свойств сверхразветвлённых полиорганосилсесквиоксанов	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Максим Николаевич <b>Темников</b>	<b>предзащита</b>
4.	Александра Юрьевна <b>Казанцева</b> выпускник РТУ МИРЭА 2024 г.	Синтез и свойства неизоцианатных полисилоксануретанов на основе органических циклокарбонатов	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Екатерина Сергеевна <b>Транкина</b>	<b>отсутствует</b>
5.	Андрей Кириллович <b>Ратников</b> выпускник магистратуры МФТИ 2024 г.	Модификация нефтеполимерных смол с помощью реакций гидратиолирования и гидросилилирования для изготовления антикоррозионных покрытий	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Максим Николаевич <b>Темников</b>	<b>отсутствует</b>



№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Владимир Борисович <b>Харитонов</b> аспирант 2-го года	Хиральные инденильные комплексы родия на основе пинена: синтез и каталитическая активность	$\pi$ -Комплексов переходных металлов	д.х.н., в.н.с. Дмитрий Александрович <b>Логинов</b>	Сорол Гумэнович <b>Гажеев</b> , аспирант 1-го года, лаб. <i>Стереохимии сорбционных процессов</i>
2.	Андрей Владимирович <b>Колос</b> аспирант 3-го года	Кросс-циклизация алкинов как метод синтеза циклопентадиенильных комплексов родия	Функциональных элементоорганических соединений	зав. лаб., д.х.н. Дмитрий Сергеевич <b>Перекалин</b>	Александр Анатольевич <b>Спиридонов</b> , аспирант 1-го года, лаб. <i>Фосфорорганических соединений</i>
3.	Роман Игоревич <b>Некрасов</b> аспирант 3-го года	Металлоциклоприсоединение диенов к фульвеновым иминофосфонамидным комплексам родия	Металлоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Александр Михайлович <b>Кальсин</b>	Даниэле Сарачено, аспирант 3-го года, лаб. <i>Асимметрического катализа</i>
4.	Илья Александрович <b>Гоголев</b> аспирант 2-го года	Новые катионные бис(N,N-диметил-о-толуидиновые) комплексы редкоземельных элементов: синтез и строение	$\pi$ -Комплексов переходных металлов	зав. лаб., д.х.н., чл.-корр. Александр Анатольевич <b>Трифонов</b>	Наталья Владимировна <b>Калганова</b> , аспирант 3-го года, лаб. <i>Тонкого органического синтеза</i>
5.	Александр Игоревич <b>Бабкин</b> аспирант 1-го года	Алкильные комплексы редкоземельных элементов с N,N,O-гетероскорпионатными лигандами в каталитическом дегидрокаплинге гидросиланов с аренами и аминами	$\pi$ -Комплексов переходных металлов	зав. лаб., д.х.н., чл.-корр. Александр Анатольевич <b>Трифонов</b>	Игорь Витальевич <b>Биль</b> , аспирант 1-го года, лаб. <i>Тонкого органического синтеза</i>
6.	Александр Васильевич <b>Коновалов</b> аспирант 1-го года	(Аминоалкил)фосфинсульфиды в синтезе новых лигандов пинцерного типа	Фосфорорганических соединений	д.х.н., в.н.с. Владимир Андреевич <b>Козлов</b>	Михаил Андреевич <b>Меньшиков</b> , аспирант 1-го года, лаб. <i>По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов</i>

03 апреля 2024 г. 15:00

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Елизавета Сергеевна <b>Втюрина</b> аспирант 2-го года	Электроспиннинговые углеродные нановолоконные маты на основе полиакрилонитрила и полигетероариленов: порометрическое исследование и использование в топливных элементах	Синтеза гетероциклических полимеров	к.х.н., с.н.с. Кирилл Михайлович <b>Скупов</b>	Мария Петровна <b>Стукалова</b> , аспирант 2-го года, <i>лаб. Асимметрического катализа</i>
2.	Альберт Наилевич <b>Галиуллин</b> аспирант 2-го года	Синтез и свойства полимеров для органических и гибридных солнечных фотоэлементов	Физической химии полимеров	д.х.н., в.н.с. Сергей Александрович <b>Куклин</b>	Анатолий Ботезату аспирант 2-го года, <i>лаб. По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов</i>
3.	Иван Иванович <b>Шакуров</b> аспирант 2-го года	Исследование процесса каталитического гидросилилирования олефиновых производных мезоионных соединений (сиднонов)	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Екатерина Сергеевна <b>Транкина</b>	Александра Игоревна <b>Балалаева</b> , аспирант 2-го года, <i>лаб. Эффективного катализа</i>
4.	Никита Андреевич <b>Тищенко</b> аспирант 4-го года	Взаимодействие хитозана с поликислотами и белком в слабощелочной среде	Физической химии полимеров	д.х.н., в.н.с. Инэса Васильевна <b>Благодатских</b>	Михаил Алексеевич <b>Фролов</b> , аспирант 2-го года, <i>лаб. Металлокомплексной активации малых молекул</i>
5.	Екатерина Алексеевна <b>Сухова</b> выпускник магистратуры МФТИ 2024 г.	Синтез редокс-активных полифениленовых дендримеров для создания эффективных сенсорных материалов	Макромолекулярной химии	к.х.н., н.с. Елена Сергеевна <b>Чамкина</b>	<b>отсутствует</b>
6.	Мария Алексеевна <b>Ковалева</b> выпускник РТУ МИРЭА 2024 г.	Полифениленпиридины и пирополимеры на их основе	Стереохимии сорбционных процессов	д.х.н., в.н.с. Ирина Анатольевна <b>Хотина</b>	<b>отсутствует</b>

04 апреля 2024 г. 10:00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Анна Алексеевна <b>Щукина</b> аспирант 4-го года	Разработка новых пиридин-содержащих макроциклических и ациклических комплексонов как компонентов радиофармпрепаратов	По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов	зав. лаб., д.х.н., проф., г.н.с. Ольга Анатольевна <b>Федорова</b>	<b>предзащита</b>
2.	Полина Владимировна <b>Черкасова</b> аспирант 3-го года	Разработка новых доступных каталитических систем для фиксации углекислого газа в циклические органические карбонаты	Стереохимии сорбционных процессов	зав. лаб., д.х.н., г.н.с. Сергей Евгеньевич <b>Любимов</b>	<b>предзащита</b>
3.	Даниэле Сарачено <b>Сарачено</b> аспирант 3-го года	Пиразол-иминные комплексы никеля (II) как аналоги дииминных прекатализаторов в реакции полимеризации этилена: влияние алкилов непереходных металлов на каталитические свойства.	Асимметрического катализа	зав. лаб., д.х.н., доцент Виктор Иванович <b>Малеев</b>	Андрей Владимирович <b>Колос</b> , аспирант 3-го года, <i>лаб. Функциональных элементоорганических соединений</i>
4.	Анна Вячеславовна <b>Пашанова</b> аспирант 2-го года	Комплексообразование диазакраун-эфиров с катионами $Pb^{2+}$ , $Y^{3+}$ , $La^{3+}$ , $Bi^{3+}$	По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов	зав. лаб., д.х.н., проф., г.н.с. Ольга Анатольевна <b>Федорова</b>	Никита Андреевич <b>Тищенко</b> , аспирант 4-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
5.	Михаил Андреевич <b>Меньшиков</b> аспирант 1-го года	Синтез и исследование новых хелаторов для радиофармацевтики	По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов	зав. лаб., к.х.н., с.н.с. Анастасия Дмитриевна <b>Зубенко</b> ; д.х.н., в.н.с. Юрий Викторович <b>Федоров</b>	Александр Игоревич <b>Бабкин</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. π-Комплексов переходных металлов</i>

04 апреля 2024 г. 15:00

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Дмитрий Яковлевич <b>Шикин</b> аспирант 2-го года	Получение новых неконденсированных, нефуллененовых акцепторов на основе бис-дитиофенпирролов для солнечных фотоэлементов	Физической химии полимеров	д.х.н., в.н.с. Мухамед Лостанбиевич <b>Кештов</b>	Илья Александрович <b>Гоголев</b> , аспирант 2-го года, <i>лаб. π-Комплексов переходных металлов</i>
2.	Сорол Тумэнович <b>Гажеев</b> аспирант 1-го года	Синтез сверхсшитых полистирольных сорбентов с разнообразной пористостью	Сtereoхимии сорбционных процессов	к.х.н., н.с. Александр Юриевич <b>Попов</b>	Александра Сергеевна <b>Бубнова</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Экологической химии</i>
3.	Сергей Сергеевич <b>Голубков</b> аспирант 3-го года	Структурный переход от кластеров к фибриллам в коллоидных гелях на основе нанокристаллической целлюлозы	Физической химии полимеров	к.х.н., с.н.с. Софья Михайловна <b>Морозова</b> (лаб.«Функциональные гидрогели» НОЦ «Мягкая материя и физика флюидов» МГТУ им. Н.Э. Баумана)	Василиса Андреевна <b>Куликова</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Гидридов металлов</i>
4.	Евгений Игоревич <b>Перепелкин</b> аспирант 1-го года	Закономерности формирования наночастиц хитозана в бифазной системе вода/углекислый газ и их стабильность <i>in vivo</i>	Физической химии полимеров	к.ф.-м.н., с.н.с. Иван Сергеевич <b>Чащин</b>	Сергей Александрович <b>Коваленко</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Гидридов металлов</i>
5.	Степан Алексеевич <b>Хлопов</b> аспирант 1-го года	Получение и изучение покрытий на основе сополимеров глицидилметакрилата и 2,3,4,5,6-пентафторстирола	Физической химии полимеров	к.х.н., с.н.с. Анна Ивановна <b>Барбанова</b>	Александр Андреевич <b>Сердюков</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Алюминий- и борорганических соединений</i>

05 апреля 2024 г. 10:00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Андрей Сергеевич <b>Козлов</b> аспирант 4-го года	Развитие методов формирования связи C-N в восстановительных и редокс-нейтральных условиях	Эффективного катализа	зав. лаб., д.х.н., г.н.с. Денис Александрович <b>Чусов</b>	<b>предзащита</b>
2.	Клим Олегович <b>Бирюков</b> аспирант 3-го года	Упрощенная версия реакции Эшвайлера-Кларка	Эффективного катализа	зав. лаб., д.х.н., г.н.с. Денис Александрович <b>Чусов</b>	Николай Сергеевич <b>Бушков</b> , аспирант 3-го года, <i>лаб. Металлоорганических соединений</i>
3.	Наталья Владимировна <b>Калганова</b> аспирант 3-го года	Азид-алкиновое циклоприсоединение в ряду сиднониминов	Тонкого органического синтеза	к.х.н., с.н.с. Илья Александрович <b>Черепанов</b>	Анна Вячеславовна <b>Пашанова</b> , аспирант 2-го года, <i>лаб. По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов</i>
4.	Александра Игоревна <b>Балалаева</b> аспирант 2-го года	Разработка селективных каталитических процессов создания связей C-C и C-N с использованием простых катализаторов в жестких условиях.	Эффективного катализа	зав. лаб., д.х.н., г.н.с. Денис Александрович <b>Чусов</b>	Альберт Наилевич <b>Галиуллин</b> , аспирант 2-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
5.	Георгий Алексеевич <b>Хромов</b> аспирант 1-го года	Синтез фторированных полимеров, обладающих протонной проводимостью	Фторорганических соединений	зав. лаб., к.х.н., с.н.с. Андрей Александрович <b>Тютюнов</b>	Александр Васильевич <b>Коновалов</b> , аспирант 1-го года, <i>лаб. Фосфорорганических соединений</i>

05 апреля 2024 г. 15:00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ Группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Александра Сергеевна <b>Бубнова</b> аспирант 1-го года	Rh(III)-катализируемая реакция C-H функционализации $\alpha$ -CF <sub>3</sub> -замещенных дегидропропинов с интернальными алкинами	Экологической химии	зав. лаб., д.х.н., г.н.с. Сергей Николаевич <b>Осипов</b>	Антон Павлович <b>Дроздов</b> , аспирант 1-го года, <i>гр. Функциональных соединений элементов IV группы</i>
2.	Игорь Витальевич <b>Биль</b> аспирант 1-го года	C(21)-Монофторированные тевинолы и орвинолы	Тонкого органического синтеза	зав. лаб., д.х.н., доцент, г.н.с. Сергей Константинович <b>Моисеев</b>	Дмитрий Яковлевич <b>Шикин</b> , аспирант 2-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
3.	Анатолий Ботезату аспирант 2-го года	Новые полидентатные лиганды на основе производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина для получения гетерометаллических комплексов рутения(II)	По разработке хелаторов и их конъюгатов с молекулами-векторами для получения радиофармпрепаратов	к.х.н., с.н.с. Сергей Дмитриевич <b>Токарев</b> ; зав. лаб., д.х.н., проф., г.н.с. Ольга Анатольевна <b>Федорова</b>	Михаил Анатольевич <b>Арсенов</b> , аспирант 3-го года, <i>лаб. <math>\pi</math>-Комплексов переходных металлов</i>
4.	Мария Петровна <b>Стукалова</b> аспирант 2-го года	Металл-темплантный подход к синтезу новых небелковых $\alpha$ -аминокислот с использованием асимметрических реакций [3+2]-циклоприсоединения и Михаэля	Асимметрического катализа	зав. лаб., д.х.н., доцент Виктор Иванович <b>Малеев</b> ; д.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич <b>Ларионов</b>	Эльнора Саяровна <b>Сафиуллина</b> , аспирант 2-го года, <i>Центр исследования строения молекул</i>

## *Тезисы докладов и содокладов*

*Секция*  
*«Химия элементоорганических*  
*соединений»*



## КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА (L-L')Mn(CO)<sub>3</sub>X: ОТ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ГИДРИДА ДО КАТАЛИЗИРУЕМОГО ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна

аспирант 4-го года обучения

лаборатория Гидридов металлов, №119

Катализ на основе соединений марганца долгое время оставался вне сферы интереса исследователей, несмотря на широкую распространённость этого металла в земной коре и относительно низкую токсичность. Ситуация кардинально изменилась в начале 2016 года, когда группами М. Беллера и Д. Мильштейна были описаны первые эффективные катализаторы на основе марганца (I) для процессов гидрирования и дегидросочетания, в результате чего, эта тема стала стремительно развиваться. На сегодняшний день соединения марганца (I) активно применяются в гидрировании и гидросилилировании кратных связей (C=O, C=N, C=C), а так же в электрохимическом восстановлении CO<sub>2</sub>.

Изначально каталитические системы марганца (I) разрабатывались по изоструктурной аналогии с ранее изученными пинцетными комплексами железа (II) и кобальта (I). Содержащиеся в каркасе лиганда донорные амид/аминовые группы или пиридиновый цикл, могут принимать участие в активации инертных связей E-H (E = H, B, Si и т.д.) наряду с металлическим центром. Тем не менее, наличие лиганда с тридентатной структурой не является обязательным условием для эффективной работы катализатора по механизму кооперации металл-лиганд. В последнее время появляется всё больше публикаций, подтверждающих, что комплексы *fac*-[(L-L')Mn(CO)<sub>3</sub>Br] с простыми бидентатными лигандами не только конкурентоспособны, но даже превосходят катализаторы с тридентатными лигандами по эффективности и разнообразию используемых субстратов. Примечательно, что некоторые системы, успешно катализирующие реакции гидрирования, содержат формально химически инертные лиганды, что подразумевает реализацию неклассических механизмов активации субстрата. В связи с этим, поиск новых режимов кооперации для разработки высокоэффективных каталитических систем остаётся актуальным. Таким образом, целью настоящей работы было изучение и комплексов марганца с бидентатными лигандами, способных к кооперативной металл-лиганд или металл-металл активации инертных связей в процессах гидрирования и дегидрирования.

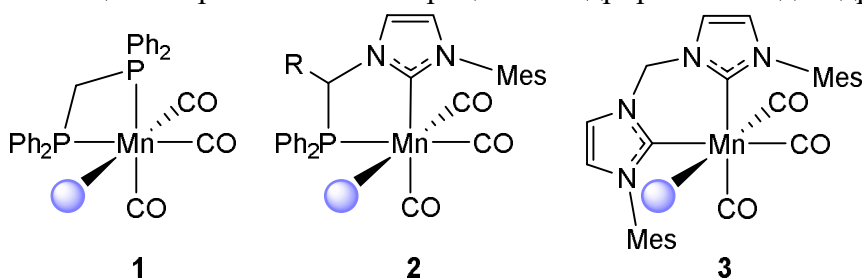


Схема 1. Карбонильные комплексы марганца (I) с бидентатными лигандами L-L'.

В процессах гидрирования и дегидрирования, катализируемых соединениями марганца (I), гидридные комплексы являются ключевыми интермедиями, однако в литературе экспериментальные исследования гидридного переноса для производных марганца (I) крайне редки. В зависимости от лигандного окружения гидридные комплексы марганца могут проявлять свойства доноров как гидрид аниона, так и протона. На первом этапе был изучен процесс переноса гидрида для комплексов *fac*-[(L-L')Mn(CO)<sub>3</sub>H] (Схема 1) в присутствии кислот Льюиса (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Ph<sub>3</sub>C[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]).

Низкотемпературные ИК- и ЯМР-исследования в сочетании с DFT-расчетами показали, что перенос гидрида сопровождается изомеризацией в менее термодинамически стабильные, но более реакционноспособные частицы с меридиональной геометрией  $mer-[(L-L')Mn(CO)_3H]$ . На основе полученных результатов был предложен механизм переноса гидрида с учётом  $fac/mer$ -изомеризации интермедиатов. Дальнейшее исследование протонодонорной способности гидридных комплексов  $fac-[(L-L')Mn(CO)_3H]$  с хелатирующими фосфиновыми и фосфин-ННС лигандами (**1**, **2**, Схема 1) в присутствии сильных оснований, показало, что депротонирование происходит в метиленовом мосту лиганда. Получаемые анионные комплексы являются интермедиатами в механизме гидрирования кетонов соответствующими бромидными комплексами Mn(I).

Добавление избытка  $Me_2NHBH_3$  к катионным комплексам  $fac-[(L-L')Mn(CO)_3(L'')]^+$ , полученным в результате переноса гидрида от  $fac-[(L-L')Mn(CO)_3H]$ , привело к каталитическому выделению водорода. При детальном изучении механизма этой реакции было обнаружено, что активация N–H и B–H связей субстрата происходит за счет межмолекулярной кооперации катионного и гидридного комплексов марганца (I) (Схема 2), образующихся в реакционной смеси из одного общего монометаллического предшественника, что отличается от ранее описанных в литературе биметаллических систем на основе двух разных металлов. Оптимизация системы позволила добиться достаточно высокой активности для нескольких субстратов ( $Me_2NHBH_3$ ,  $MeNH_2BH_3$ ,  $tBuNH_2BH_3$ ,  $NH_3BH_3$ ) при низкой загрузке катализатора (от 0,1% до 50 ppm), с максимальной производительностью в случае  $Me_2NHBH_3$  (TON до 18200), которая превосходит существующие катализаторы на основе 3d металлов более чем в 50 раз.

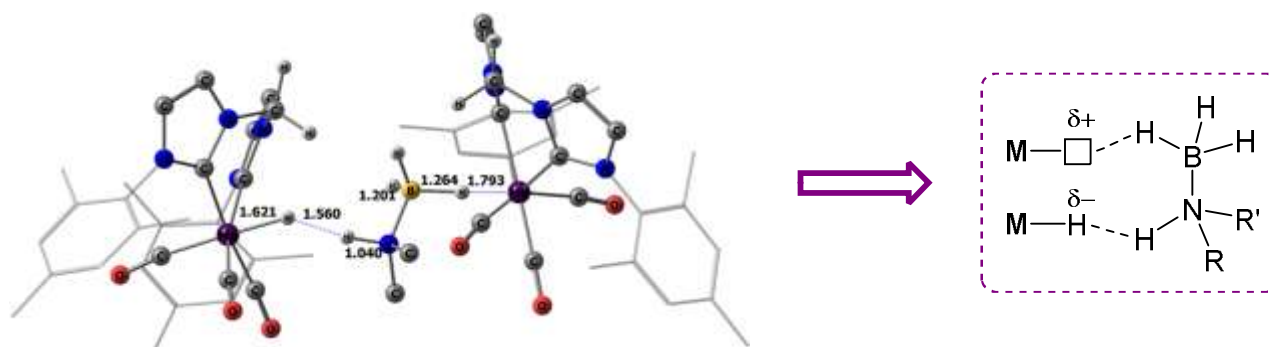


Схема 2. Новый тип межмолекулярной биметаллической кооперации в активации N–H/B–H связей амин-боранов.

Список публикаций:

1. E. S. Gulyaeva, R. Buhaibeh, M. Boundor, K. Azouzi, J. Willot, S. Bastin, C. Duhayon, N. Lugan, O. A. Filippov, J. B. Sortais, and D. A. Valyaev, *Chem. Eur. J.* **2024**, e202304201.
2. E. S. Gulyaeva, E. S. Osipova, S. A. Kovalenko, O. A. Filippov, N. V. Belkova, L. Vendier, Y. Canac, E. S. Shubina, D. A. Valyaev, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 1409–1417.
3. E. S. Osipova, S. A. Kovalenko, E. S. Gulyaeva, N. V. Kireev, A. A. Pavlov, O. A. Filippov, A. A. Danshina, D. A. Valyaev, Y. Canac, E. S. Shubina and N. V. Belkova, *Molecules*, **2023**, *28*, 3368.
4. 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 and E. S. Shubina, *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 5017–5020.
5. E. S. Gulyaeva, E. S. Osipova, R. Buhaibeh, Y. Canac, J.-B. Sortais, D. A. Valyaev, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *458*, 214421.

Автор:

(Гуляева Е.С.)

Руководитель:

(Филиппов О.А.)

(Осипова Е.С.)

01.03.2024

# СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ЗАРЯДКОМПЕНСИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ VIII Б ГРУППЫ

БОГДАНОВА Екатерина Васильевна

аспирант 4-го года обучения

лаборатория Алюминий- и борорганических соединений, №104

Металлакарбораны уникальны по своей структуре, характеру химических связей и реакционной способности. Развитие химии данных соединений показало перспективность их использования в самых различных областях, от бор-нейтронозахватной терапии до катализа и создания новых материалов. При этом, в большинстве случаев требуется введение в карборановый каркас функциональных групп, которые меняют свойства металлокомплекса в зависимости от требований, предъявляемых той или иной областью их потенциального применения. Таким образом, разработка практических и эффективных методов модификации данных соединений является крайне актуальной задачей.

Весьма перспективным в этом отношении является введение в борный остов исходного *нидо*-карборанового лиганда или непосредственно самого металлокомплекса нитрильной группы  $-N^+\equiv C-R$ , позволяющей далее модифицировать соединения посредством реакций нуклеофильного присоединения.

В данной работе был получен широкий ряд комплексов различного строения на основе солей переходных металлов VIII Б группы и производных *нидо*-карборана.

Так, использование незамещенного *нидо*-карборана в реакциях с солями кобальта и железа приводит к образованию бис(дикарболлидных) комплексов сэндвичевого типа, на основании которых были получены соответствующие монозамещенные пропионитрильные производные. Нуклеофильное присоединение к ним спиртов, тиолов и аминов привело к получению серий имидатов, тиюимидатов [1] и амидинов [2], соответственно (схема 1).

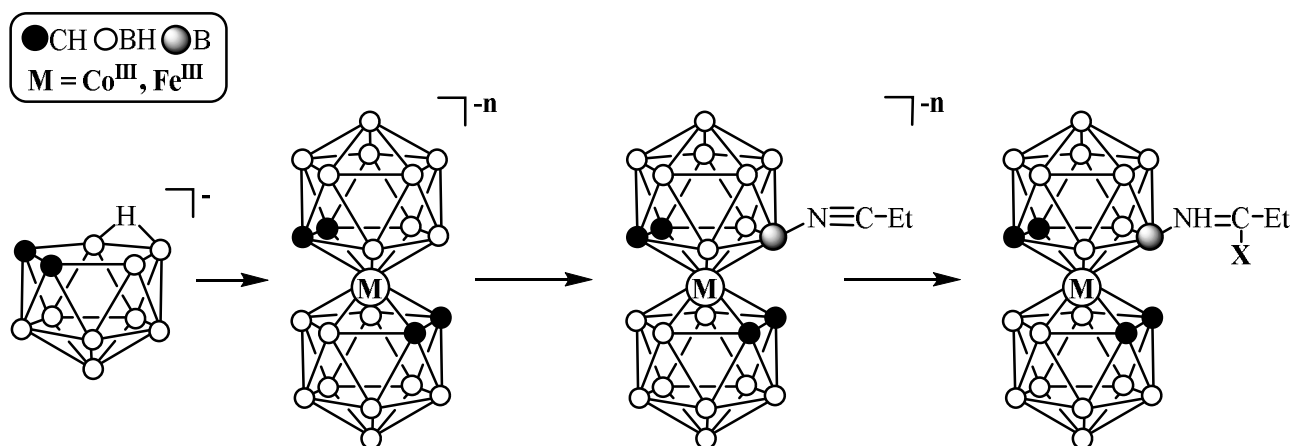


Схема 1. Получение металлокомплексов на основе незамещенного *нидо*-карборана

На основе карборанилимидаатов и амидинов были получены устойчивые дизамещенные нейтральные бис(дикарборлидные) комплексы железа(II) [3] (схема 2).

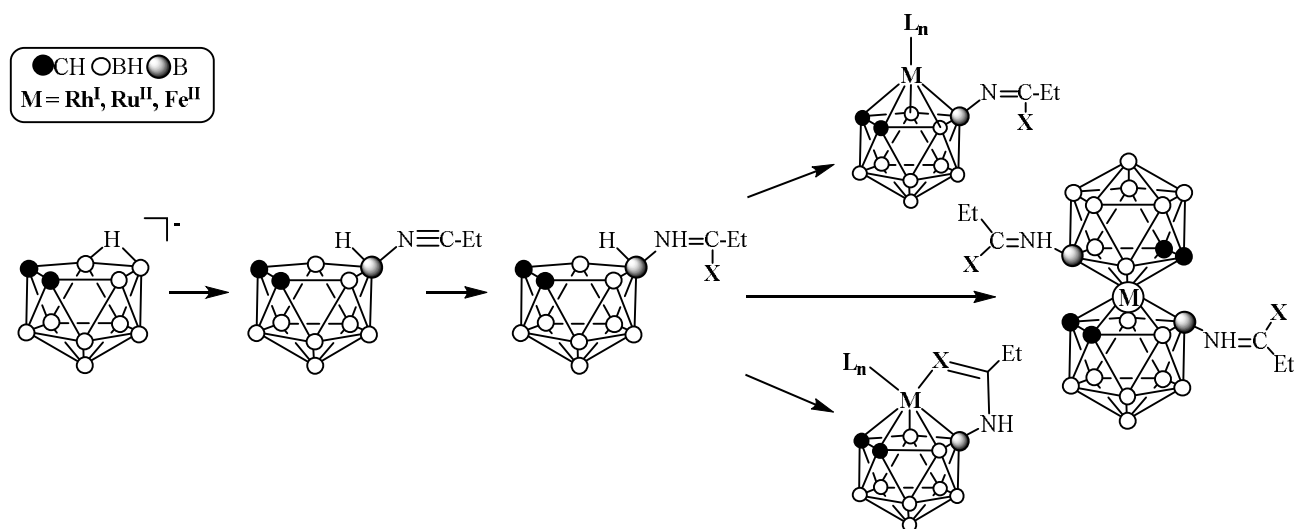


Схема 2. Получение металлокомплексов на основе замещенного *нидо*-карборана

Использование производных *нидо*-карборана с амидиновым фрагментом в качестве бокового заместителя в реакциях с солями родия [4] и рутения привело к образованию полусэндвичевых комплексов, в которых металл координируется по  $\eta^5$ - или  $\eta^5, \kappa^1$ -типу (схема 2).

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

### Список литературы

- [1] E. V. Bogdanova, M. Yu. Stogniy, L. A. Chekulaeva, et al., *New J. Chem.*, 2020, **44**, 15836-15848.  
 [2] E. V. Bogdanova, M. Y. Stogniy, K. Y. Suponitsky et al., *Molecules.*, 2021. **26(21)**, 6544.  
 [3] M. Y. Stogniy, E. V. Bogdanova, S. A. Anufriev et al., *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2022, **67(10)**, 1537–1544.  
 [4] M. Y. Stogniy, S. A. Anufriev, E. V. Bogdanova, et al., *Dalton Transactions*, 2024, (**53**), 3363-3376.

**Автор:**

Богданова Е.В.

**Руководители:**

Сиваев И.Б.

Стогний М.Ю.

29.02.2024

# СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ХОЛЕСТЕРИНА, КУРКУМИНА И АКРИДИНА И ИХ БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ДУДАРОВА Надежда Вадимовна

аспирант 4-го года обучения

лаборатория Аллюминий- и борорганических соединений, №104

Получение соединений, обладающих различными видами биологической активности, является важной задачей органической и элементоорганической химии. Особый интерес представляют борсодержащие биологически активные молекулы, которые помимо противовоспалительной, противоопухолевой и антивирусной активности могут быть использованы для бор-нейтронозахватной терапии рака (БНЗТ). Успешное лечение онкологических заболеваний методом БНЗТ требует селективной доставки борного фрагмента в опухолевые клетки. Одним из способов решения этой проблемы является присоединение фрагмента бора к различным молекулам, способным накапливаться в раковых клетках, либо введение борной компоненты различными средствами доставки препарата.

В последнее время липосомы нашли широкое применение в медицине в качестве перспективных средств доставки лекарственных соединений, в том числе различных полиэдрических гидридов бора. Для увеличения жесткости мембраны и стерической стабильности липосом в состав фосфолипидного бислоя обычно вводят холестерин, поэтому задачей исследования было получение конъюгатов холестерина с полиэдрическими гидридами бора, из которых в дальнейшем возможно образование липосом. Так, по Cu(I)-катализируемой реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения алкинов к азидам («клик»-реакции) и нуклеофильным раскрытием циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора был получен ряд борсодержащих конъюгатов борных кластеров и холестерина с триазольным и этиленгликольным фрагментом в спейсере и исследована их цитотоксичность [1,2] (схема 1).

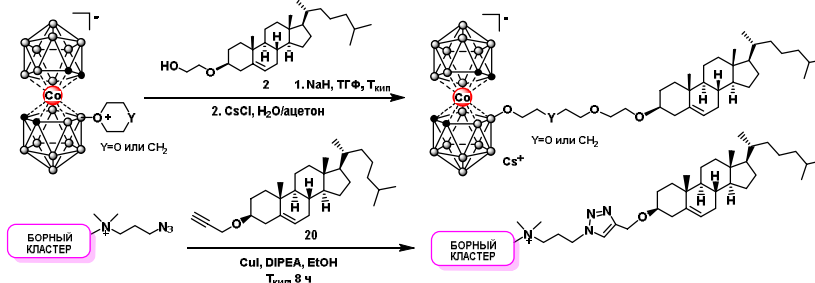


Схема 1. Получение борсодержащих холестеринов.

Другой частью исследования было непосредственное присоединение бора к биологически активным соединениям, способным проникать и накапливаться в раковых клетках. Примером может служить куркумин, природное соединение, проявляющее широкий спектр биологической активности. Так, в литературе представлен спириборатный эфир на основе куркумина, который позиционируется в качестве перспективного БНЗТ-агента. В представленном исследовании нами был синтезирован ряд борсодержащих куркуминов путем присоединения различных фенолбороновых кислот по кето-енольному участку куркумина и изучена их антипролиферативная активность (схема 2).

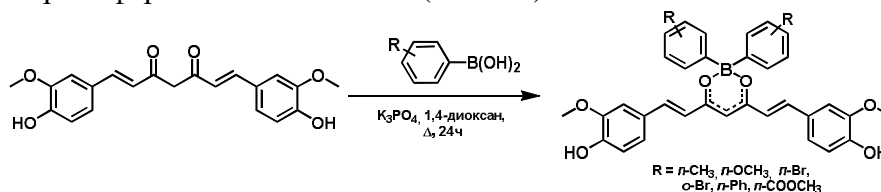


Схема 2. Получение борированных куркуминов.

По «клик»-реакции были получены конъюгаты бис(дикарболлида) кобальта и клозо-додекаборатного аниона с куркумином и изучена их активность в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий. По реакции нуклеофильного раскрытия циклических оксониевых производных бис(дикарболлида) кобальта также были синтезированы борированные куркумины, содержащие один и два борных кластера (схема 3). Полученные конъюгаты были исследованы на антипролиферативную активность и внутриклеточное накопление [3-5].

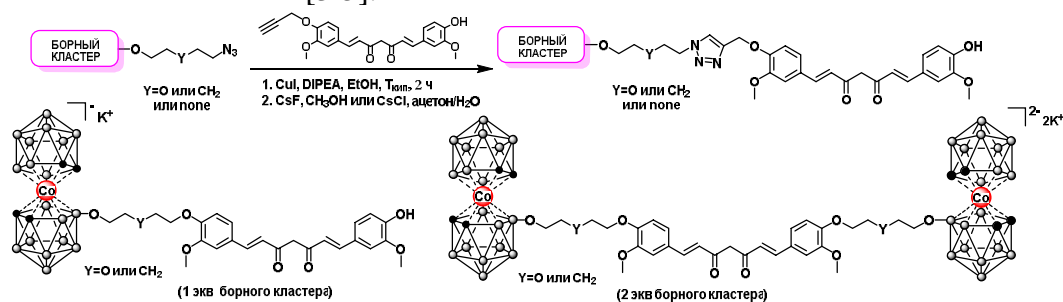


Схема 3. Получение конъюгатов полиэдрических гидридов с куркумином.

Следует отметить, что для обеспечения высокой эффективности БНЗТ рака требуется не только проникновение борсодержащих соединений через мембраны и накопление в клетках опухоли, но и достижение их необходимой терапевтической концентрации ( $\geq 20$  мкг  $10^6$ В/г опухоли). Максимальный эффект достигается при их локализации в ядре клетки, где облучение имеет большую вероятность повреждения ДНК, что позволяет снизить терапевтическую концентрацию. Это обуславливает интерес к ДНК-связывающим агентам, а именно к 9-замещенным акридинам. По «клик»-реакции был получен ряд конъюгатов полиэдрических гидридов бора с акридином, и изучена их антипролиферативная активность и способность связываться с ДНК [6,7] (схема 4).

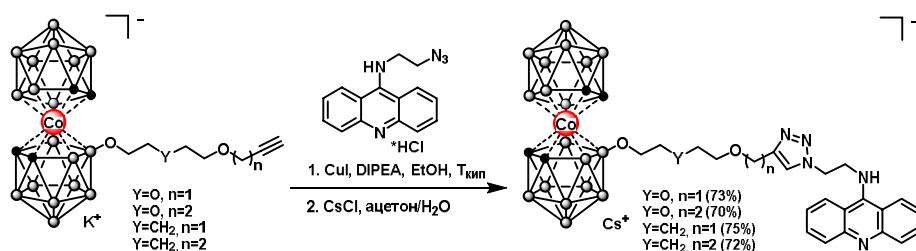


Схема 4. Получение конъюгатов бис(дикарболлида) кобальта с акридином.

#### Список публикаций:

1. A. A. Druzina, O. B. Zhidkova, N. V. Dudarova, I. D. Kosenko, I. V. Ananyev, S. V. Timofeev, V. I. Bregadze, *Molecules*, 2021, **3**, 530.
2. A. A. Druzina, O. B. Zhidkova, N. V. Dudarova, N. A. Nekrasova, K. Yu. Suponitsky, S. V. Timofeev, V. I. Bregadze, *Molecules*, 2021, **21**, 6687.
3. A. A. Druzina, N.E. Grammatikova, O. B. Zhidkova, N. A. Nekrasova, N. V. Dudarova, I. D. Kosenko, M. A. Grin, V. I. Bregadze, *Molecules*, 2022, **27**, 2920.
4. A. A. Druzina, N. V. Dudarova, O. B. Zhidkova, I. A. Razumov, O. I. Solovieva, V. V. Kanygin, V. I. Bregadze, *Mendeleev Commun.*, **32**, 354-356.
5. L. G. Dezhenkova, A. A. Druzina, Yu. L. Volodina, N. V. Dudarova, N. A. Nekrasova, O. B. Zhidkova, M. A. Grin, V. I. Bregadze, *Molecules*, 2021, **14**, 4658.
6. A. A. Druzina, N. V. Dudarova, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Russ. Chem. Bull.*, 2023, **72**, 2083-2088.
7. A. A. Druzina, N. V. Dudarova, I. V. Ananyev, A.A. Antonets, D. N. Kaluzhny, A.A. Nazarov, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Molecules*, 2023, **28**, 6636.

**Автор:**

**Руководители:**

Н.В.Дударова  
к.х.н. А.А. Друзина  
проф., д.х.н., В.И. Брегадзе  
01.03.2024

## [Mn]-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ

ДРОЗДОВ Антон Павлович

аспирант 1-го года обучения

лаборатория Функциональных соединений элементов IV группы, №134

Гидросилилирование – реакция присоединения Si–H-группы к кратной C–C-связи. Данная реакция стала первым примером масштабного применения гомогенного катализа в промышленности и является одним из основных методов получения кремнийорганических соединений.

В настоящее время гидросилилирование чаще всего проводят в присутствии гомогенных Pt-катализаторов. Несмотря на высокую активность таких катализаторов, их высокая стоимость и ряд других недостатков приводят к экономическим, экологическим и научно-техническим проблемам. Одним из путей их решения является переход к катализаторам на основе более дешевых и доступных 3d-металлов: Fe, Mn, Co и др.

Данная работа посвящена исследованию и разработке новой каталитической системы на основе [Mn]-катализатора для гидросилилирования (схема 1). Предложенная каталитическая система состоит из коммерчески доступного предкатализатора –  $Mn_2(CO)_{10}$  – и добавки/протора – гексафторизопропанола (HFIP). Под действием белого света (при комнатной температуре и на воздухе)  $Mn_2(CO)_{10}$  распадается на [Mn]-радикалы, которые активируют Si–H-группу с образованием [Si]-радикалов, запуская автокаталитический процесс. HFIP работает как уникальная добавка, которая стабилизирует радикальные частицы и повышает эффективность реакции.

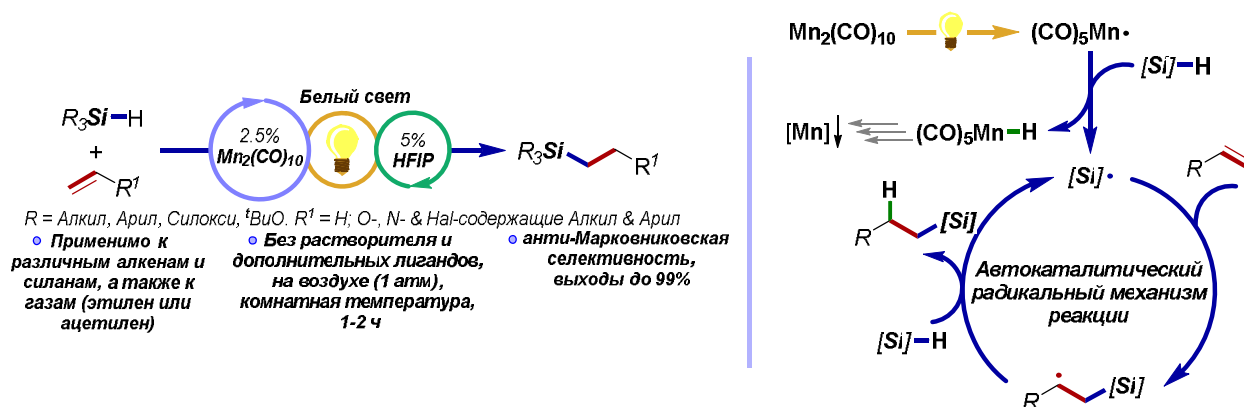


Схема 1. [Mn]-катализируемое гидросилилирование

Метод применим к широкому ряду N-, O- и галоген-функционализованных алкил- и арил-содержащих терминальных алкенов, а также к алкил-, фенил- и силокси-замещенным третичным гидросиланам. Эти условия также оказались эффективными для гидросилилирования газообразных реагентов – этилена и ацетилена. Реакции протекают с высокими выходами и селективно, образуя *анти*-Марковниковские продукты в «мягких» реакционных условиях.

## Список публикаций:

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

Автор:

Руководитель:

Дроздов А.П.

с.н.с., к.х.н. Арзуманян А.В.

01.03.2024

## ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КАРБОНИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МАРГАНЦА

**НЕКРАСОВ Роман Игоревич**

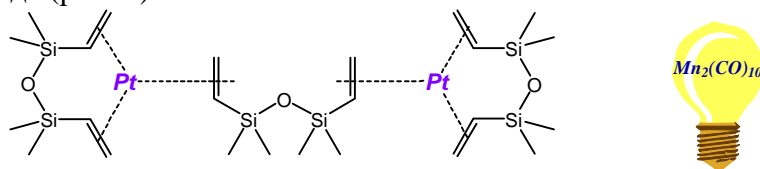
аспирант 3-го года обучения

1.4.8. «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Дроздова Антона Павловича

Гидросилилирование ненасыщенных углеводородов является основным методом создания связи кремний-углерод в кремнийорганических соединениях, которые применяются в медицине, органическом синтезе и изготовлении материалов с заданными свойствами.

Обычно гидросилилирование непредельных соединений катализируют комплексы переходных металлов. Выбор таких катализаторов обусловлен возможностью проведения реакции в мягких условиях без образования побочных продуктов, а также возможностью получать соединения с различными функциональными группами. Так, большинство промышленных синтезов кремнийорганических соединений задействуют на стадии гидросилилирования комплексы платины, такие как катализатор Спайера ( $H_2PtCl_6$ ), катализатор Карстеда (рис. 1).



**Катализатор Карстеда**  
( $Pt_2(dvtms)_3$ )

**Рисунок 1.** Катализаторы гидросилилирования

Несмотря на высокую каталитическую активность данных систем, у них существует ряд недостатков. Использование платиновых катализаторов становится экономически невыгодным – до трети стоимости целевых продуктов приходится на драгоценный металл. Также катализатор часто невозможно полностью отделить от продукта реакции. Высокий расход платины и ее необратимое распыление требуют разработки альтернативных каталитических систем. Для решения данных проблем в настоящее время одним из важных направлений исследований является разработка более дешевых и доступных каталитических систем на основе 3d-металлов.

Среди таких катализаторов хорошо себя зарекомендовал  $Mn_2(CO)_{10}$ . Его использование обусловлено такими факторами, как возможная экономическая выгода, хорошая растворимость в высокогидрофобных средах, а также большая распространенность марганца. Устраняется необходимость в использовании внешних восстановителей из-за того, что марганец находится в восстановленной форме. Существующие подходы к реакции гидросилилирования с использованием карбонильных комплексов марганца требуют добавления дорогих лигандов, активации при высокой температуре или при УФ-облучении, при этом возможно гидросилилирование только ограниченного круга субстратов, а в случае газообразных алкенов необходимо создание повышенного давления и барботирования газа.

### Список литературы:

- Goncharova, I. K., Filatov S. A., Drozdov A. P. et al., *J. Cat.*, **2024**, 429, 115269.
- Obligacion, J. V., Chirik, P. J. *Nat. Rev. Chem.*, **2018**, 2, 15-34.
- Dong, J., Yuan, X. et al., *Nat. Chem.*, **2021**, 13, 182-190.

**Автор**

Некрасов Р. И.

**Основной докладчик**

Дроздов А. П.

15.03.2024



## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА С ПОЛИЭФИРАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

**ВИХРОВ Антон Олегович**

выпускник магистратуры МФТИ 2024 г

лаборатория Асимметрического катализа, №116

Комплексы переходных металлов с макроциклическими полиэфирными лигандами – краун-эфирами широко используются в катализе. К нашему удивлению, в литературе отсутствуют примеры использования таких комплексов для катализа полимеризации этилена. В связи с этим были получены каталитические системы, состоящие из ионных гомо- и гетерометаллических комплексов титана и щелочных металлов и Al/Mg активаторов. Синтез катионных комплексов титана (+3) осуществлен либо в результате восстановления молекулярных соединений титана (+4) в присутствии сильных оснований Льюиса с последующим комплексообразованием, либо прямым взаимодействием комплексов солей титана (+3) с подходящим лигандом и предшественником аниона ( $\text{AlCl}_3$ ) (рис.1). Катионный комплекс состава  $[\text{TiCl}_2 \cdot 15\text{-Crown-5}]^+[\text{AlCl}_4]^-$  был получен обоими методами: восстановлением  $\text{TiCl}_4$  диэтилалюминийхлоридом ( $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) в присутствии краун-эфира и взаимодействием комплекса  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$  с 15-краун-5 и безводным  $\text{AlCl}_3$ .

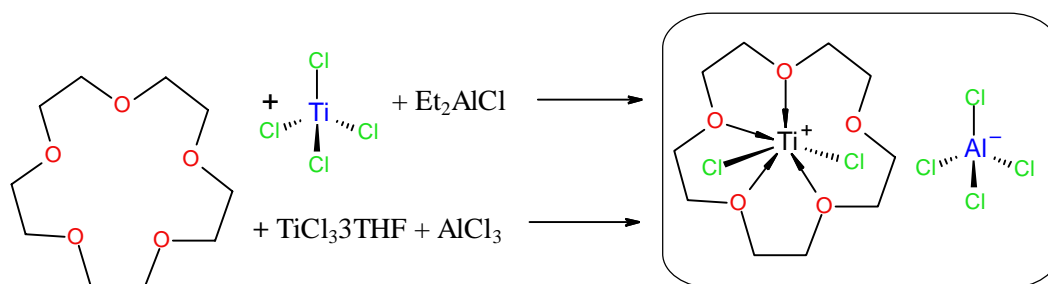


Рисунок 1. Схема синтеза комплексов титана (+3)

Ионные комплексы состава  $[\text{M} \cdot \text{Crown}]^+[\text{TiCl}_5]^-$ , где M - Li, Na, K; Crown - дибензо-18-краун-6, бензо-15-краун-5, дибензо-24-краун-8, были синтезированы взаимодействием хлорида щелочного металла, тетрахлорида титана и краун-эфира в безводном толуоле. Продукты реакций представляют собой высокодисперсные рентгеноаморфные порошки, состав которых определен методами элементного анализа, ЯМР и МАЛДИ масс-спектрометрии. Проведение этих же синтезов в среде безводного ацетонитрила позволило получить сольватированные комплексы в кристаллическом состоянии и определить их структуру методом РСА.

Изучение каталитической активности синтезированных соединений проводилось на модельной реакции полимеризации этилена в условиях, способствующих получению полимера с низкой степенью переплетения макромолекул. Активности комплексов титана с краун-эфирами, варьирующиеся в диапазоне 1920 – 4650 кг/(моль\*час\*атм.), существенно превышают активность диметоксиэтанового комплекса, что подтверждает наше предположение о способности макроциклических лигандов – краун-эфиров эффективно стабилизировать каталитически активные частицы.

**Автор:**

**Руководитель:**

Вихров А.О.

к.фарм.н. Тускаев В.А.

01.03.2024

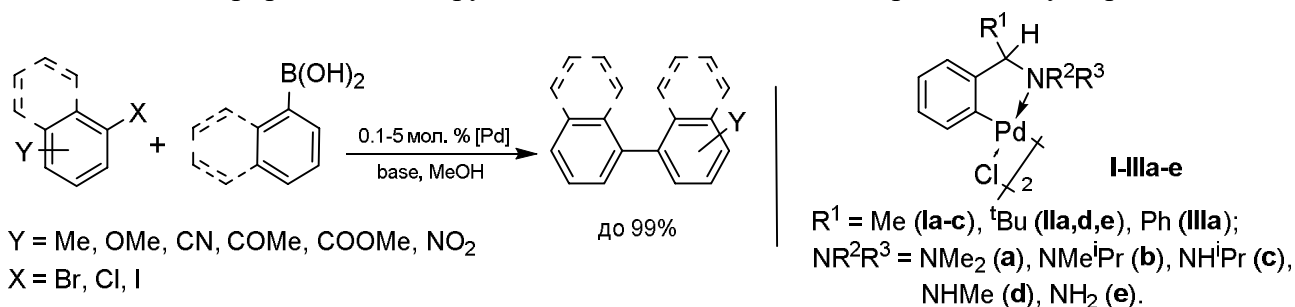
## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БЕНЗИЛАМИНАТНЫХ *CN*-ПАЛЛАДАЦИКЛОВ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ-МИЯУРА

*ТИМЕРКАЕВА* *Маргарита Павловна*

выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева 2024 г.  
лаборатория **Гомолитических реакций элементоорганических соединений, № 128**

Реакции кросс-сочетания в общем и реакция Сузуки-Мияура, в частности, являются одним из наиболее популярных методов образования С–С связи и играют огромную роль в органическом синтезе. Циклопалладированные комплексы (ЦПК) благодаря высокой термической, окислительной и гидролитической стабильности известны как эффективные катализаторы как ахиральных, так и энантиоселективных реакций. При всем структурном разнообразии палладациклов, используемых для катализа реакции сочетания Сузуки-Мияура, димерные бензиламинатные *CN*-палладациклы практически не применялись в этом процессе.

Цель работы – исследование каталитической активности серии бензиламинатных димерных *CN*-палладациклов в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура, а также оценка влияния структурных особенностей комплексов на их каталитическую активность. В качестве модельных (пре)катализаторов была выбрана серия рацемических ЦПК **I-III**, отличающихся природой аминогруппы и объемом заместителя при  $\alpha$ -атоме углерода:



В реакции сочетания арилбромидов с фенилборной кислотой, катализируемой ЦПК **I-III**, целевые биарилы образуются с выходами до 99% при комнатной температуре. На примере реакции *para*-броманизола с фенилборной кислотой показано, что ЦПК **IIe** и **IIIa**, содержащие объемистый заместитель при  $\alpha$ -атоме углерода, наиболее активны. Высокие выходы целевого биарила в реакции с комплексом **IIIa** сохраняются даже при снижении загрузки катализатора до 10<sup>-3</sup> мол. % [Pd], хотя и при нагревании [1]. Использование катализатора **IIIa** при загрузке в 1 мол. % [Pd] в реакциях малореакционноспособных арилхлоридов с PhB(OH)<sub>2</sub> позволяет получать биарилы с высокими выходами. Кроме того, эффективность комплекса **IIIa** была продемонстрирована на примере реакций различных арилгалогенидов с арилборными кислотами. (Пре)катализаторы **Ic** и **IIIa** с успехом использованы и в синтезе пространственно затрудненного 2-метоксибинафтила.

### Список литературы

1. О.Н. Горунова, **М.П. Тимеркаева**, К.А. Кочетков, В.В. Дунина, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2024, **73**, 733–736.

**Автор:**

/М.П. Тимеркаева /

**Руководитель:**

/с.н.с., к.х.н. О.Н. Горунова/

01.03.2024

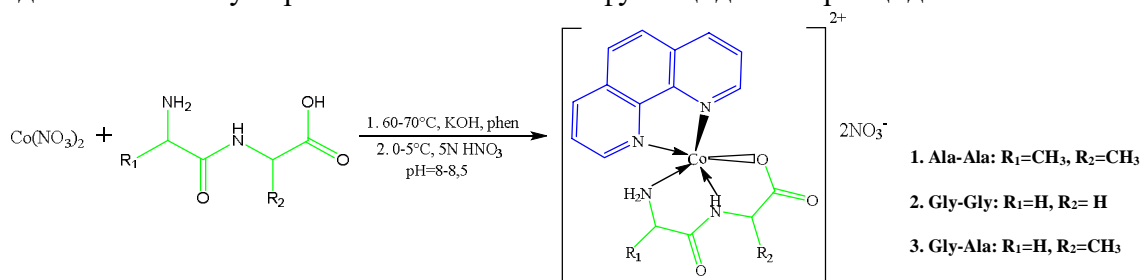
# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОТЕНЦИАЛЬНО БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С *o*-ФЕНАНТРОЛИНОМ И РАЗЛИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ

КОЛЕСНИКОВ Алексей Сергеевич

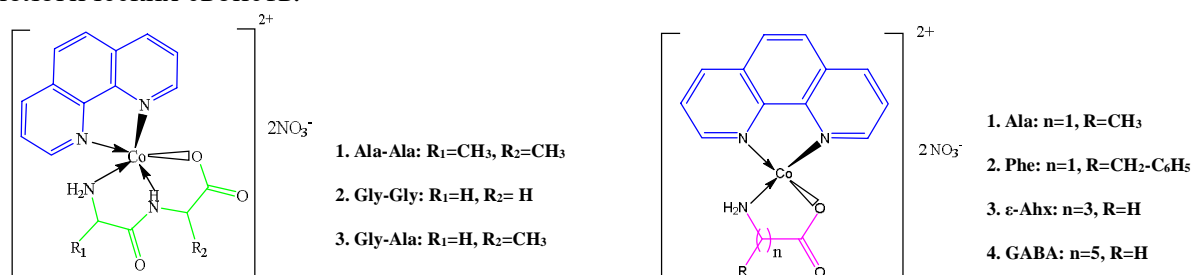
выпускник магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева 2024 г

лаборатория Гомолитических реакций элементоорганических соединений, №128

Биологическая активность *o*-фенантролина обусловлена его способностью связывать микроэлементы, и считается, что образующиеся в результате комплексы металлов являются потенциально биологически активными соединениями. Комплексы, содержащие *o*-фенантролин, продемонстрировали значительный потенциал в качестве агентов широкого спектра действия, способных вызывать цитотоксичность по отношению к различным заболеваниям. Также известно, что 1,10-фенантролин, его аналоги с различными заместителями и их комплексы с металлами ингибируют рост грибковых патогенов и следовательно могут применяться в качестве фунгицидов и гербицидов.



Целью данной работы было получение совершенно новых смешанных комплексов на основе *o*-фенантролина. Помимо этого было решено исследовать известные фенантролиновые соединения, обладающие физиологической активностью с целью обнаружения у них новых биологических свойств.



По итогам работы были синтезированы различные соединения, включая смешанные комплексы с аминокислотными и дипептидными лигандами. Исследование ростстимулирующей активности полученных комплексов показало, что они обладают потенциалом в использовании в качестве средств повышения всхожести семян пшеницы и регуляторов роста растений.

Автор:

Колесников А. С.

Руководители:

проф., д.х.н. Кочетков К. А.

н.с. Шепета Н.Ю.

01.03.24

# ЛЕГКОДОСТУПНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА НА ОСНОВЕ ТИТАНА

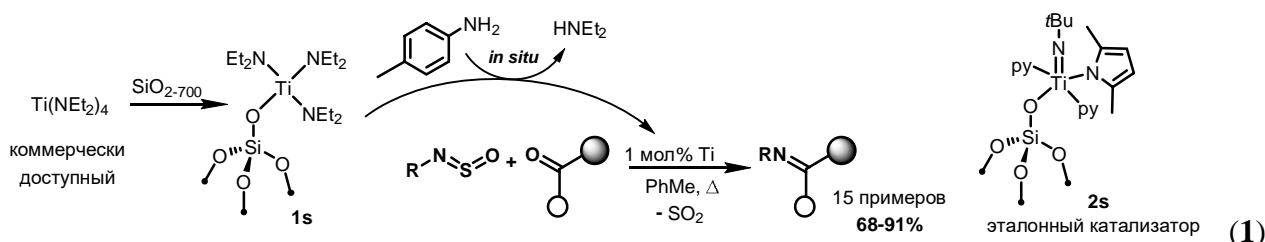
**БУШКОВ Николай Сергеевич**

аспирант 3-го года обучения

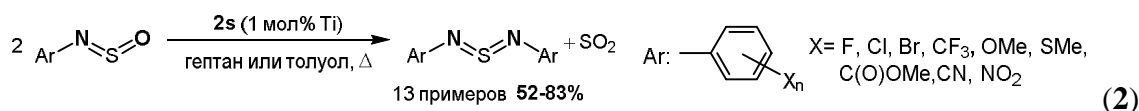
лаборатория **Металлоорганических соединений, №101**

В рамках развития методологии оксо-имидного гетерометатезиса ключевыми направлениями ЛМОС являются разработка более активных и доступных катализаторов, а также поиск новых синтетических приложений метода. Приоритетными задачами в текущем отчётном периоде были: 1) создание легкодоступных каталитических систем на основе титана и 2) изучение метатезисной самоконденсации *N*-сульфиниламинов в сульфодиимины.

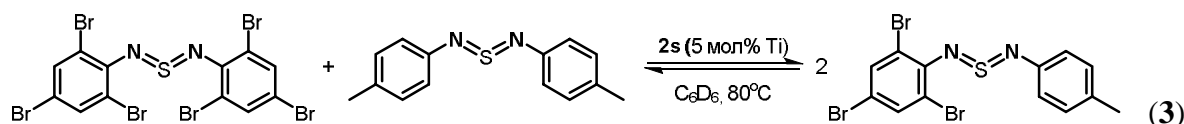
Иммобилизованные имиды титана, полученные методами *SOMC* (Surface Organometallic Chemistry), проявляют высокую каталитическую активность в реакциях гетерометатезиса, однако трудоемкий многостадийный синтез молекулярных прекурсоров катализатора на фоне их высокой чувствительности к влаге воздуха делает актуальным поиск более простых систем на основе Ti. Нами найдено, что привитый на SiO<sub>2</sub> диэтиламидный комплекс **1s** [1], активированный *in situ* *n*-замещенными анилинами, показывает активность на уровне **2s** - лучшего из серии полученных ранее катализаторов (Схема 1) [2]. Показано, что метод с использованием системы **1s**/*p*-TolNH<sub>2</sub> пригоден для получения кетиминов, формамидинов, имидатов, имидинов и дииминов серы.



Изучение превращения сулфиниланилинов в диимины серы с использованием катализатора **2s** показало, что данная реакция протекает с высокими выходами, при этом наблюдается толерантность к ряду функциональных групп (Схема 2). Субстраты с электроноакцепторными заместителями, например полигалогензамещенные, оказались более реакционноспособными, тогда как с донорными аналогами реакция идёт труднее, не позволяя выделить чистый продукт в отдельных случаях.



Также продемонстрировано, что **2s** катализирует метатезис дииминов серы (Схема 3).



Список публикаций:

1. A.V. Rumyantsev, N.S. Bushkov, M.A. Ryzhikova, A.A. Zhizhin, R.U. Takazova, V.N. Talanova, E.I. Gutsul, R.A. Novikov, P.A. Zhizhko, D.N. Zarubin. *Dalton Trans.* **2024**, <https://doi.org/10.1039/D3DT04388F>.

2. P.A. Zhizhko, A.V. Pichugov, N.S. Bushkov, F. Allouche, A.A. Zhizhin, D.N. Zarubin, N.A. Ustynyuk. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10879.

**Автор:**

/Бушков Н.С.

**Руководитель:**

/Зарубин Д.Н.

## МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ

**ГОЛУБКОВ** Сергей Сергеевич

аспирант 3-го года обучения

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Бушкова Николая Сергеевича

Металлоорганическая химия на поверхности (*surface organometallic chemistry, SOMC*) — область химии, возникшая в результате развития гетерогенного катализа. Суть данного метода заключается в ковалентном присоединении металлокомплексного катализатора к предварительно обработанной поверхности частицы-носителя, обычно оксиду металла или кремния [1-3]. Такой подход позволяет получать каталитические системы с высокой активностью с возможностью достаточно легко управлять свойствами катализатора через регулировку размера носителя, плотности прививки и варьирования лигандов в комплексе [2].

Для иммобилизации используются гидроксильные группы на поверхности подложки. Полученные частицы обычно сохраняют свои специфические вспомогательные лиганды, которые обеспечивают активность, селективность и стабильность такого рода катализаторов. Ковалентное присоединение металлов к поверхности обеспечивает прочное связывание катализатора, препятствующее агрегации частиц и вымыванию катализатора в реакционную среду [2-4].

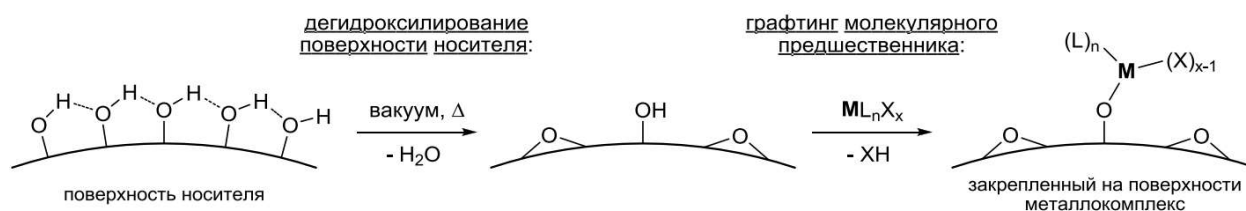


Рисунок 1. Общий принцип иммобилизации металлоорганического соединения на носитель

Благодаря прочному связыванию комплекса с подложкой достигаются преимущества, свойственные гетерогенному катализу, а благодаря развитой поверхности наночастиц удаётся добиться высоких показателей эффективности катализаторов. В настоящее время, благодаря быстрому прогрессу в методах исследования поверхности и вычислительных методах, понимание механизмов реакций и структур активных центров стало доступным с беспрецедентным уровнем детализации. В перспективе метод SOMC имеет потенциал выйти за рамки катализа и найти применение в создании функциональных материалов с заданными магнитными, сенсорными, люминесцентными и иными свойствами.

### Список литературы:

1. P.A. Zhizhko et al. *Coordination Chemistry Reviews*. **2021**, 448, 214112
2. C. Copéret, A. Fedorov, P.A. Zhizhko. *Catalysis Letters*. **2017**, 147(9), 2247-2259
3. C. Copéret et al. *Ang. Chem. Inter. Edit.* **2018**, 57(22), 6398-640
4. C. Copéret et al. *Ang. Chem. Inter. Edit.* **2003**, 42(2), 156-181

Автор:

/С.С.Голубков/ 15.03.24

Основной докладчик:

/Н.С. Бушков/ 15.03.24

# СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ИЗОКУМАРИНОВ И ИЗОХИНОЛОНОВ

*АРСЕНОВ Михаил Анатольевич*

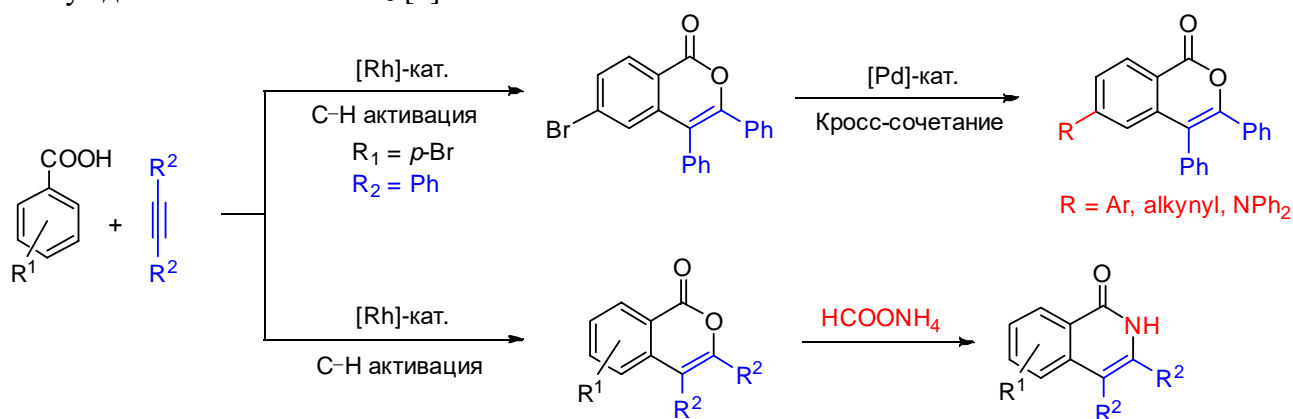
аспирант 3-го года обучения

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

Ранее нами было показано, что реакции С-Н активации/аннелирования являются эффективным и атом-экономичным подходом в синтезе изокумаринов различного строения, которые являются перспективным блоком для создания органических флуорофоров [1-3].

В рамках текущего отчетного периода целью работы была разработка простого пути синтеза ряда новых б-замещенных изокумаринов с помощью двух последовательных реакций, катализируемых переходными металлами: С-Н активации и кросс-сочетания (Рисунок 1). Было обнаружено, что простейшие арилзамещенные изокумарины демонстрируют очень слабую флуоресценцию из-за безызлучательной потери энергии, вызванной низкой стабильностью первого возбужденного состояния  $S_1$ , в то время как сопряженные или аминозамещенные производные фотостабильны и проявляют повышенную эффективность люминесценции (квантовый выход до 95%) [4].

Помимо этого, мы разработали эффективный двухстадийный подход к синтезу изохинолонов, основанный на С-Н активации/аннелировании легкодоступных бензойных кислот и алкинов с последующей обработкой образующихся изокумаринов формиатом аммония (Рисунок 1). Сравнительное исследование оптических свойств показало, что изохинолоны обладают более высокими квантовыми выходами люминесценции, чем изокумарины, что может также быть связано с большей стабильностью их первого возбужденного состояния  $S_1$  [5].



**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.
- [3] M.A. Arsenov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, D. A. Loginov, *J. Org. Chem.*, 2023, **88(13)**, 9360–9371.
- [4] E.S. Fedina, M.A. Arsenov, K. L. Isakovskaya, D. V. Muratov, D. A. Loginov, *Mendeleev Commun.*, 2024, **34(1)**, 107-109.
- [5] V.B. Kharitonov, M.A. Arsenov, A. A. Danshina, D. A. Loginov, *INEOS OPEN*, 2023, **6(1)**, 10–15.

**Автор:**

\_\_\_\_\_

Арсенов М.А.

**Руководитель:**

\_\_\_\_\_

Логинов Д.А.

01.03.2024

## ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛКАТАЛИЗИРУЕМОГО СИНТЕЗА ИЗОХИНОЛОНОВ

**БИРЮКОВ** Клим Олегович

аспирант 3-го года обучения

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Арсенова Михаила Анатольевича

Изохинолоны – важный класс гетероциклических соединений, который в настоящее время привлекает все больше внимания исследователей. Эти соединения могут выступать в роли фотоинициаторов<sup>1</sup>, обладают биологической активностью<sup>2</sup>, являются удобными прекурсорами для синтеза различных изохинолиновых люминофоров<sup>3</sup>, а также могут играть роль даже флуоресцентных сенсоров на фторид-ион<sup>4</sup>.

В настоящее время есть несколько основных каталитических подходов к получению изохинолонов (Рис.1)<sup>5</sup>.

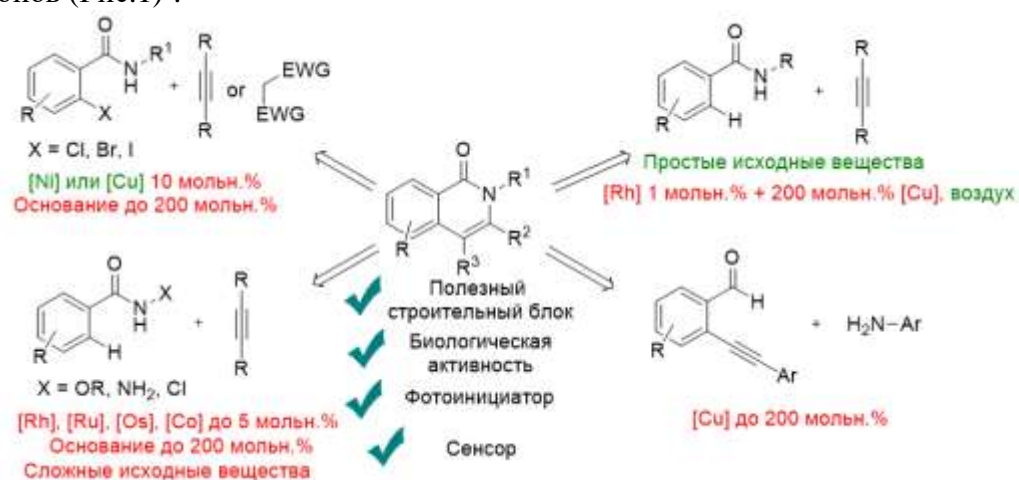


Рисунок 1 – Основные пути металлкатализируемого синтеза изохинолонов

Большинство из этих подходов основано на взаимодействии дизамещенного алкина с различными производными бензамида. Несмотря на широкую применимость и высокую эффективность описанных в литературе методов, они имеют ряд существенных недостатков. Большинство из них базируются на использовании префункционализированных субстратов сложного строения, также ряд подходов требует высокой загрузки катализатора или основания. В связи с этим актуальной задачей является разработка надежного, атом-экономичного и эффективного метода синтеза изохинолонов из простых и доступных соединений.

Список литературы:

- 1 P. Xiao, F. Dumur, B. Graff, J. Zhang, F. Morlet-Savary, D. Gigmes, J. P. Fouassier and J. Lalevée, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2014, **53**, 567–575.
- 2 V. K. Maikhuri, M. Rawat and D. S. Rawat, *Adv. Synth. Catal.*, 2023, **365**, 4458–4494.
- 3 P. S. Griбанov, D. V. Vorobyeva, S. D. Tokarev, D. A. Petropavlovskikh, D. A. Loginov, S. E. Nefedov, F. M. Dolgushin and S. N. Osipov, *European J. Org. Chem.*, 2022, **2022**, 1–7.
- 4 D. Li and ZhongzhenTian, *J. Mol. Struct.*, 2020, **1206**, 127631.
- 5 R. Hua, *Catalysts*, 2021, **11**, 620.

Автор:

/К.О. Бирюков/ 15.03.24

Основной докладчик:

/М.А. Арсенов/ 15.03.24

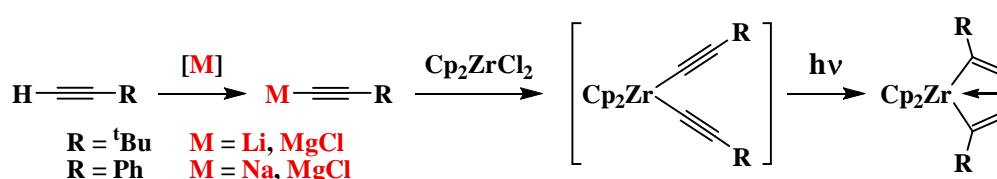
# ФОТОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЯТИЧЛЕННЫХ ЦИРКОНАЦИКЛОКУМУЛЕНОВ

**ФРОЛОВ Михаил Алексеевич**

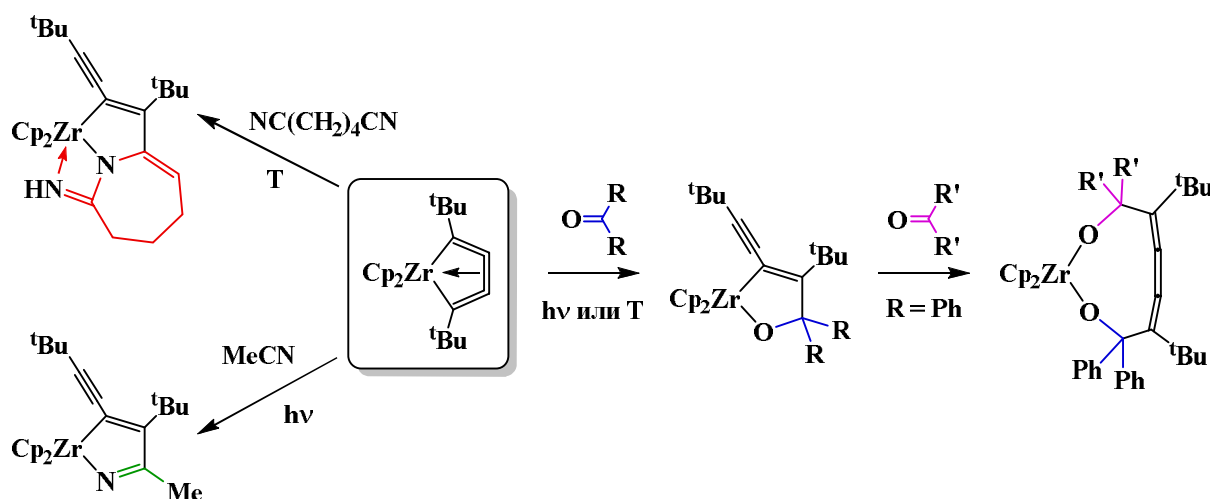
аспирант 2-го года обучения

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

К настоящему времени получено довольно большое количество пятичленных металациклокумуленовых комплексов с различными Cp-лигандами и заместителями в металацикле. При этом большинство методов получения таких соединений основывается на взаимодействии активных форм металлоценов с диацетиленами. Однако использование терминальных ацетиленов вместо диацетиленов могло бы расширить синтетическую доступность этих комплексов. В отчетный период мы исследовали влияние различных алкинилирующих реагентов при получении диацетиленидов цирконоцена, из которых в дальнейшем при действии ультрафиолета образуются цирконациклокумулены.



Другим направлением работы является исследование химических свойств металациклокумуленов. Ранее мы изучили продукты протолиза пятичленных кумуленовых комплексов [1,2], а в отчетный период мы исследовали взаимодействие  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4\text{}^t\text{Bu})$  с кетонами и нитрилами. Установлено, что термическое или фотохимическое воздействие на реакционные смеси может приводить к разным продуктам.



## Список публикаций:

1. Andreev M.V. Protolysis of five-membered metallacyclocumylene complexes of zirconocene and hafnocene / Andreev M.V., Bogdanov V.S., Frolov M.A., Nurzhanova E.R., Smol'yakov A.F., Burlakov V.V. // *Mendeleev Communications*. – 2023. – Т 33. – № 6. – С. 750–752.

2. Tugashov K.I. Synthesis and structure of the first bromide complex of the four-mercury anticrown  $[(o,o'\text{-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4\text{Br}]^-$  / Tugashov K.I., Andreev M.V., Frolov M.A., Bogdanov V.S., Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Burlakov V.V. // *Mendeleev Communications*. – 2024. – Т 34. – № 2 – С. 188–191.

**Автор:**

**Руководители:**

Фролов М.А.  
д.х.н. Бурлаков В.В.  
к.х.н. Андреев М.В.  
01.03.2024



## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЯТИЧЛЕННЫХ МЕТАЛЛАЦИКЛОКУМУЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕМЕНТОВ 4 ГРУППЫ

**ШАКУРОВ Иван Иванович**

аспирант 2-го года обучения

1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Фролова Михаила Алексеевича

В элементоорганической химии активно развивается направление напряженных металлациклических систем. Ярким представителем таких циклов являются пятичленные металлациклокумуленовые комплексы элементов 4 группы. Они обладают необычным строением и интересными химическими свойствами. Взаимодействие атома металла с кольцевыми атомами углерода обуславливает стабильность таких циклов, а их структура описывается с помощью нескольких резонансных форм [1].

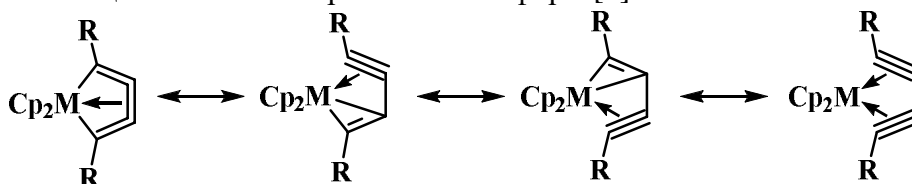


Рисунок 1. Схема резонансных форм пятичленных циклокумуленов.

В литературе описывается взаимодействие циклокумуленов с нитрилами [2] и карбонильными соединениями [3]. В первом случае продуктами реакций являются димерные азапентадиены, бициклические амидиновые комплексы и трициклические металлациклы. Во втором сначала встраивается одна молекула карбонила, образуя дигидрофуран, а затем присоединяется вторая, давая девятичленный диоксаирконоциклокумулен.

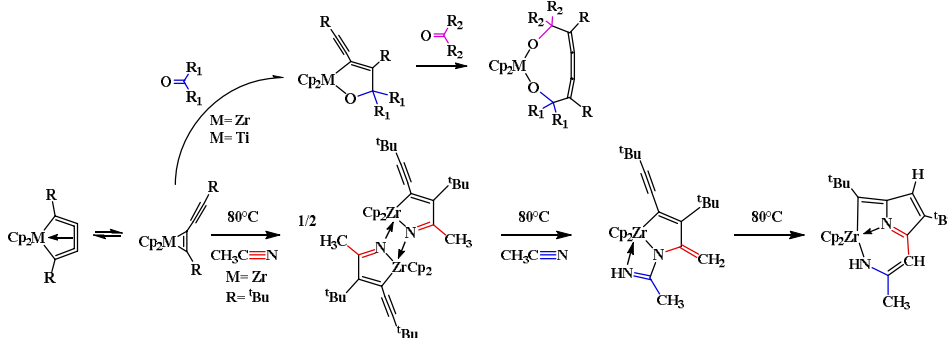


Рисунок 2. Реакционная способность пятичленных циклокумуленов.

### Список литературы:

1. S. Roy, U. Rosenthal, E.D. Jemmis, *Accounts of Chemical Research*, 2014, **47**, 2917-2930.
2. M.V. Andreev, I.A. Akishkina, V.S. Bogdanov, R.R. Aysin, F.M. Dolgushin, V.V. Burlakov, *Organometallics*, 2023, **42**, 11, 1115-1124.
3. X. Fu, S. Yu, G. Fan, Y. Liu, Y. Li, *Organometallics*, 2012, **31**, 531-534.

**Автор:**

**Основной докладчик:**

**Шакуров И.И.** 14.03.2023

**Фролов М.А.**

## СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА ЧЕРЕЗ ЕГО НИТРИЛИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

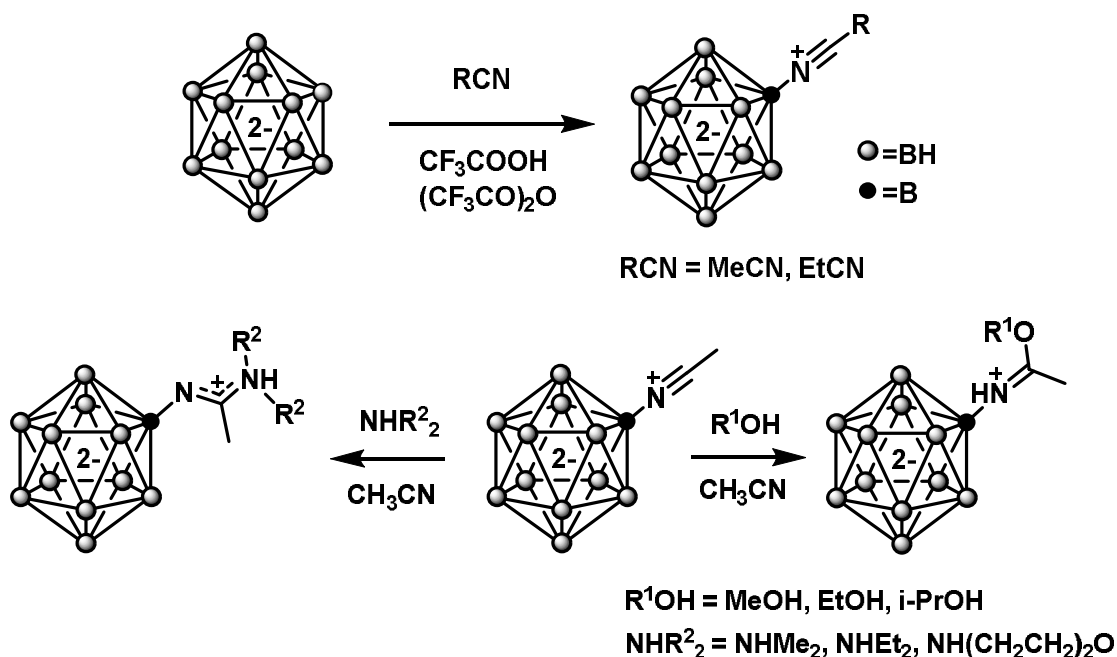
**СЕРДЮКОВ** Александр Андреевич

аспирант 1-го года обучения

лаборатория Аллюминий- и борорганических соединений, №104

Додекагидро-клозо-додекаборат-дианион  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  — это один из представителей полиэдрических гидридов бора, каркас которого состоит из 12 атомов бора. Органические производные  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  представляют интерес для использования в медицине, в частности для бор-нейтронозахватной терапии рака. Однако, для синтеза различных производных  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , на первой стадии, возникает необходимость во введении в структуру борного остова первичного заместителя, который затем может быть модифицирован.

Мы предложили удобную методику синтеза нитрилевых производных  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  и изучили их реакции с нуклеофилами, такими как спирты и вторичные амины, приводящие к амидатам и амидинам. Поскольку реакции нуклеофильного присоединения к активированной тройной связи протекают в мягких условиях при комнатной температуре, использование нитрилевых производных открывают широкие перспективы для получения новых органических производных клозо-додекаборатного аниона.



Автор:

Руководитель:

\_\_\_\_\_ А.А. Сердюков

\_\_\_\_\_ И.Б. Сиваев

01.03.2024

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА ЧЕРЕЗ ОКСОНИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

**ПЕРЕПЕЛКИН Евгений Игоревич**

аспирант 1-го года обучения

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Сердюкова Александра Андреевича

Кластерные соединения бора уже более 60 лет привлекают внимание исследователей во многом благодаря широким перспективам использования в медицине. Они применяются в бор-нейтронозахватной терапии рака, обладают противовирусной и антибактериальной активностью [1,2]. Однако, сами по себе полиэдрические гидриды бора не обладают необходимым гидрофильно-липофильным балансом для проникновения сквозь клеточную мембрану [3]. Таким образом, для успешного применения борных кластеров требуется введение органического лиганда, который может проникнуть внутрь клетки.

Для синтеза конъюгатов полиэдрических гидридов бора с органическими лигандами возникает необходимость во введении в структуру борного остова первичного заместителя, который затем может быть модифицирован. Несмотря на структурные различия и заряды, все анионные полиэдрические гидриды бора обладают одним общим свойством, а именно, способностью к образованию стабильных, зарядкомпенсированных оксониевых производных (Схема 1) [4].

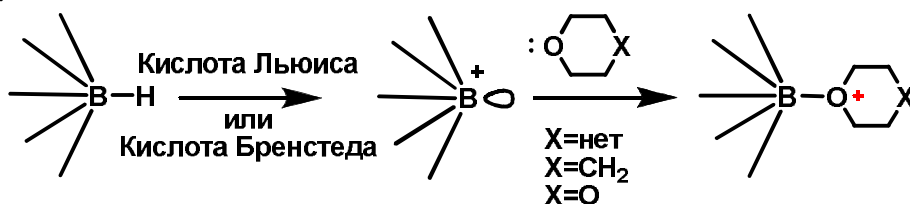


Схема 1. Схема синтеза оксониевых производных анионных полиэдрических гидридов бора.

Реакции протекают через отрыв гидрид-иона с образованием борониевого катиона, который атакуется циклическим эфиром. Дальнейшее взаимодействие полученных оксониевых производных с нуклеофилом приводит к раскрытию цикла с образованием конъюгатов борных полиэдров с целевой молекулой (Схема 2).

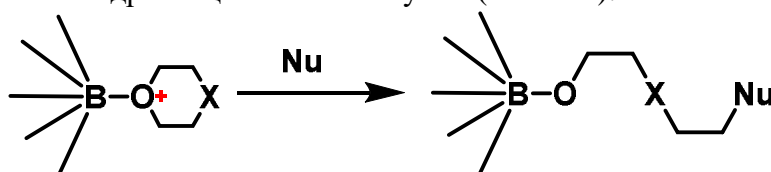


Схема 2. Общая схема раскрытия оксониевого производного нуклеофилом.

Такая конструкция является весьма перспективной для синтеза борсодержащих биологически активных молекул, поскольку длина спейсера позволяет нивелировать стерическое и электронное влияние борного кластера на биологически активную часть молекулы [5].

### Список литературы:

1. N. Murphy, E. McCarthy, R. Dwyer, P. Farras, *J. Inorg. Biochem.*, 2021, **218**, 111412
2. K. Fink, M. Uchman, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **431**, 213684.
3. Z.J. Lesnikowski, *Expert Opin. Drug Discov.*, 2021, **16**, 481-483.
4. A.A. Semioshkin, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, *Dalton Trans.*, 2008, **8**, 977-992.
5. I. Kosenko, J. Laskova, A. Semioshkin, A. Kozlova, V. Bregadze, *J. Organomet. Chem.*, 2020, **921**, 1-29.

**Автор:**

Перепелкин Е.И.

**Основной докладчик:**

Сердюков А.А.

15.03.2024

# СИНТЕЗ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА (I) С ТРИФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

*КОВАЛЕНКО Сергей Александрович*

аспирант 1-го года обучения

лаборатория Гидридов металлов, №119

В последние двадцать лет наблюдается активное развитие каталитических систем на основе 3d-металлов, которые потенциально могут стать достойной альтернативой благородным металлам в различных каталитических реакциях. В частности, комплексы марганца (I) хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов реакций (де)гидрирования и гидросилилирования органических субстратов. Ключевыми процессами в таких каталитических реакциях являются перенос протона и/или гидрид-иона, а в качестве активных интермедиатов образуются гидриды металлов и нековалентно связанные аддукты с субстратами.

Наши предыдущие исследования, посвященные реакционной способности серии трикарбонильных гидридов марганца (I) с фосфитными, фосфиновыми и фосфинкарбеновым лигандами, позволили составить шкалу одной из важнейших характеристик, кинетической гидридности ( $\Delta G^{\ddagger}_{298\text{K}}$ ), зачастую коррелирующей с каталитической активностью [1]. В докладе будут представлены результаты по синтезу новых бромидных, гидридных и катионных дикарбонильных комплексов марганца с трифосфиновыми лигандами линейного (triphos) и разветвленного (tripod) типа (Схема 1), а также изучению реакционной способности гидридных комплексов ( $1^{\text{H}}$  и  $2^{\text{H}}$ ) при переносе гидрид-иона методами ИК ( $\nu_{\text{CO}}$ ) и ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) спектроскопии в широком диапазоне температур (160-298 К).

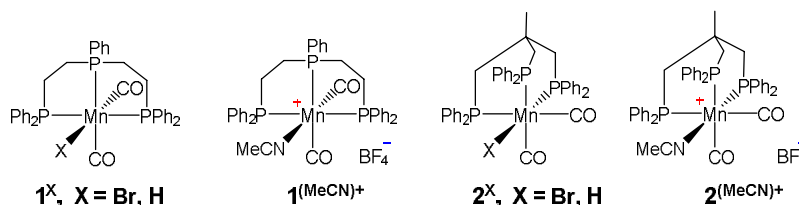


Схема 1.

Для определения кинетической гидридности проводилось исследование взаимодействия гидридных комплексов ( $1^{\text{H}}$  и  $2^{\text{H}}$ ) с кислотой Льюиса  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  при низких температурах. Рассчитанные значения  $\Delta G^{\ddagger}_{298\text{K}}$  позволили дополнить шкалу гидридности гидридов марганца (I) и установить влияние природы фосфинового лиганда на эту величину. Каталитическая активность трифосфиновых комплексов **1**, **2** была протестирована в реакциях гидросилилирования кетонов, нитрилов и сложных эфиров в присутствии фенилсилана.

Список публикаций:

1. E. S. Osipova, S. A. Kovalenko, E. S. Gulyaeva, N. V. Kireev, A. A. Pavlov, O. A. Filippov, A. A. Danshina, D. A. Valyaev, Y. Canac, E. S. Shubina, N. V. Belkova. // *Molecules*, **2023**, 28(8), 3368.

Автор:

(Коваленко С.А.)

Руководители:

(Шубина Е.С.)

(Филиппов О.А.)

29.02.2024

**ХЛОПОВ** Степан Алексеевич

аспирант 1-го года обучения

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Коваленко Сергея Александровича

Классические катализаторы на основе благородных металлов широко применяются в органическом синтезе. В частности, они используются для таких важных реакций как (де)гидрирование и гидросилилирование двойных и тройных связей (СС, CN, СО). К сожалению, они обладают существенными недостатками – высокая стоимость и токсичность, из-за чего поиск альтернативных катализаторов является практически значимым и актуальным. Одним из возможных решений данной проблемы является использование каталитических систем на основе комплексов 3d металлов. В частности, перспективным, но при этом малоизученным в данном отношении является марганец.

Для разработки новых каталитических систем необходимо рассмотреть механизм протекания реакции и участвующие в ней промежуточные частицы (интермедиаты). Гидриды металлов играют ключевую роль в процессах, протекающих с переносом ионов водорода. При этом такие соединения в зависимости от внешнего реагента могут выступать в качестве доноров протона или гидрид-иона (Схема 1).

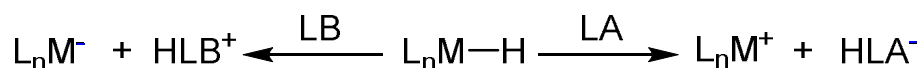


Схема 1. Возможные пути протекания реакции.

При взаимодействии с основанием Льюиса (LB) происходит перенос протона и образование анионного комплекса. Так, комплексы  $HCo(CO)_4$  и  $[Rh_{13}(CO)_{24}H_3]^{2-}$  описаны в литературе как протонодоноры [1, 2]. Наиболее удобным в определении кислотности показателем служит  $pK_a$ . Ее значение варьируется в пределах от 8,3 у самого кислого  $HCo(CO)_4$  до  $>30$  у  $\eta^5-C_5Me_5Re(NO)(PPh_3)H$  [3]. При взаимодействии с кислотой Льюиса (LA) происходит перенос гидрид-иона и образование катионного комплекса. Этот процесс определяет гидридность  $L_nM-H$ , которая характеризуется значением  $\Delta G_H$ . Примерами таких комплексов являются  $Cr^*Os(CO)_2H$  и  $Cr^*Ru(CO)_2H$  [4].

Примечательно, что некоторые гидридные комплексы проявляют амфотерные свойства, т.е. способны выступать в качестве доноров как протона, так и гидрид-иона. Такими необычными свойствами обладают комплексы  $HMn(CO)_5$ ,  $CrW(CO)_3H$ ,  $CrMo(CO)_3H$  [5].

Гидридность комплексов коррелирует с каталитической активностью в процессах с переносом ионов водорода. Недавно было показано, что в серии комплексов марганца с бидентатными лигандами наибольшей эффективностью обладает комплекс  $(bisNHC)Mn(CO)_3X$  [6-7].

### Список литературы:

- [1] E. J. Moore et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108(9), 2257-2263.
- [2] R. T. Weberg et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112(3), 1105-1108.
- [3] G. L. Crocco, J. A. Gladysz. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110,18, 6110-6118.
- [4] T. Y. Cheng et al. *Organometallics*, **2002**, 21(11), 2325-2331.
- [5] O. A. Filippov et al. *Russian Chemical Bulletin*, **2014**, 63, 2428-2433.
- [6] E. S. Osipova et al. *Molecules*, **2023**, 28, 3368.
- [7] E. S. Gulyaeva et al. *Chem. Sci.*, **2024**, 15, 1409-1417.

Автор

Хлопов С.А. 15.03.2024

Основной докладчик

Коваленко С.А. 15.03.2024

# ПОЛУЧЕНИЕ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ *S,C,N*-ТИПА

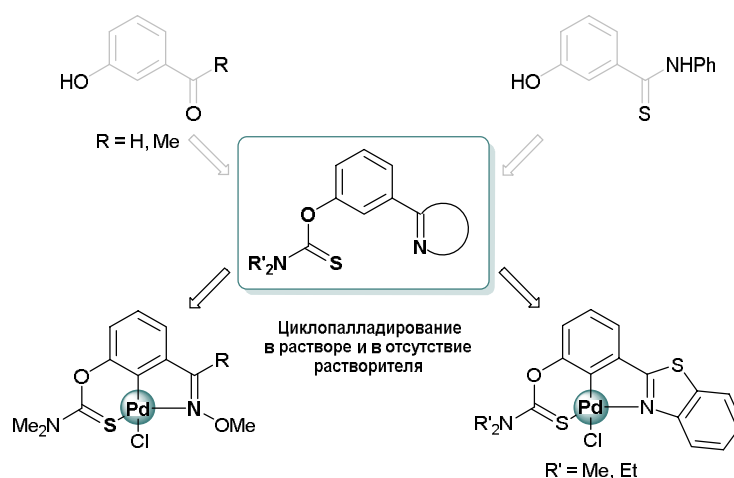
**СПИРИДОНОВ Александр Анатольевич**

аспирант 1-го года обучения

лаборатория **Фосфорорганических соединений, №112**

В последнее время особую популярность в металлоорганической химии приобрели комплексы переходных металлов так называемого пинцерного типа с тридентатным моноанионным каркасом. Представители этого класса соединений показали себя как высокоэффективные катализаторы, перспективные люминофоры и потенциальные терапевтические средства. Принимая это во внимание, целью данного исследования стала разработка методов синтеза новых типов несимметричных пинцерных лигандов и изучение особенностей их прямого циклопалладирования в растворе и в отсутствие растворителя.

На основе *мета*-замещенных фенолов были получены две серии гибридных лигандов, сочетающих тиокарбаматную донорную группу с иминным или гетероциклическим фрагментом. Последовательная обработка *мета*-гидроксibenзальдегида или его кетоналога  $\text{ClC(S)NMe}_2$  и метилгидроксиламином привела к целевым лигандам *S,C,N*-типа на основе функционализированных оксимов. Их аналоги с бензотиазольным фрагментом были получены из соответствующего тиоанилида путем внутримолекулярной циклизации по реакции Якобсона и тиокарбамоилирования.



Полученные лиганды гладко подвергались прямому циклопалладированию под действием  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  в растворе, приводя к целевым комплексам пинцерного типа с высокими выходами. Кроме того, синтез циклопалладированных производных может быть также осуществлен в отсутствие растворителя (в том числе под действием механической нагрузки). Полученные комплексы были протестированы на цитотоксическую активность в НИИЦ онкологии им. Н. Н. Блохина на клетках различных опухолевых линий человека и показали высокую эффективность, обусловленную координацией ионами  $\text{Pd(II)}$ . Наиболее перспективное соединение на основе диметиламинозамещенного бензотиазольного производного проявило выраженную способность индуцировать клеточный апоптоз.

Автор:

Руководитель:

01.03.2024

А. А. Спиридонов

Д. В. Алексанян

## ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ ПРЕПАРАТЫ

**ХРОМОВ** Георгий Алексеевич

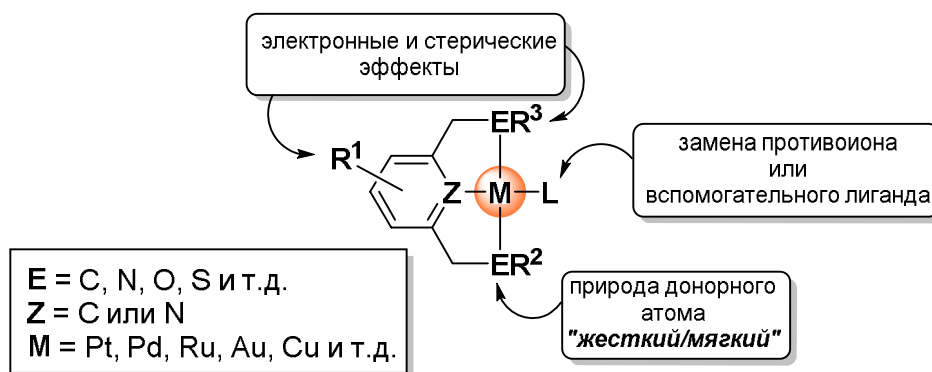
аспирант 1-го года обучения

1.4.3 «Органическая химия»

Содоклад к работе Спиридонова Александра Анатольевича

Пинцерные комплексы переходных металлов в настоящее время привлекают к себе особое внимание благодаря широкому спектру практически значимых свойств. Они используются в области катализа различных химических реакций и процессов, а также молекулярного распознавания и оптоэлектроники [1, 2]. Такое широкое применение обусловлено структурными особенностями тридентатного моноанионного каркаса. Огромное разнообразие вариантов модификации скелета лиганда включает в себе колоссальный химический потенциал для получения новых соединений с желаемыми характеристиками. Так, варьируя стерические и электронные свойства лигандного остова, а также природу донорных центров и противоиона, можно тонко регулировать свойства синтезируемых комплексов [2].

### Классическая структура пинцерных комплексов



В последнее время особый интерес вызывает биологическая активность подобных соединений. В частности, показано, что пинцерные комплексы обладают выраженными противоопухолевыми свойствами, благодаря чему они могут использоваться в качестве перспективных препаратов для лечения онкологических заболеваний. Преимущественно описаны комплексы на основе платины и ее ближайшего аналога палладия, хотя также встречаются представители на основе золота, меди, рутения и железа (рис. 1) [3]. Таким образом, опираясь на имеющиеся примеры, можно утверждать, что химия этого класса координационных соединений имеет большие возможности в дальнейшем развитии в области терапии рака.

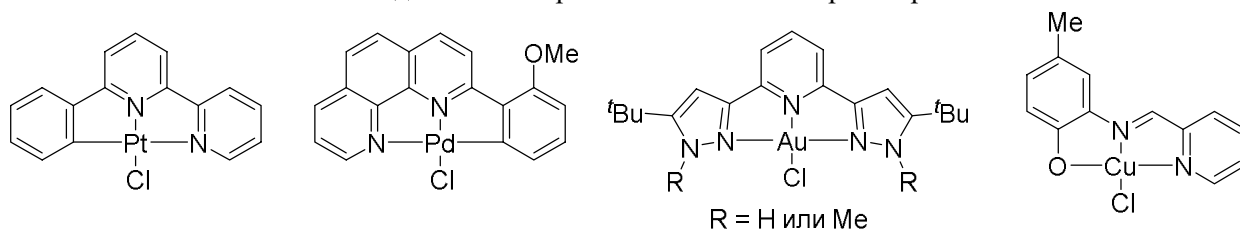


Рис. 1. Примеры пинцерных комплексов, проявляющих противоопухолевую активность [3]

### Список литературы

1. M. A.W. Lawrence, K.-A. Green, P. N. Nelson and S. C. Lorraine, *Polyhedron*, 2018, **143**, 11-27
2. E. Peris and R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 1959-1968
3. S. Wu, Z. Wu, Q. Ge, X. Zheng, and Z. Yang, *Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 5254-5273

Автор:

Хромов Г.А., 15.03.2024

Основной докладчик:

Спиридонов А.А., 15.03.2024

# ХИРАЛЬНЫЕ ИНДЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ НА ОСНОВЕ ПИНЕНА: СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

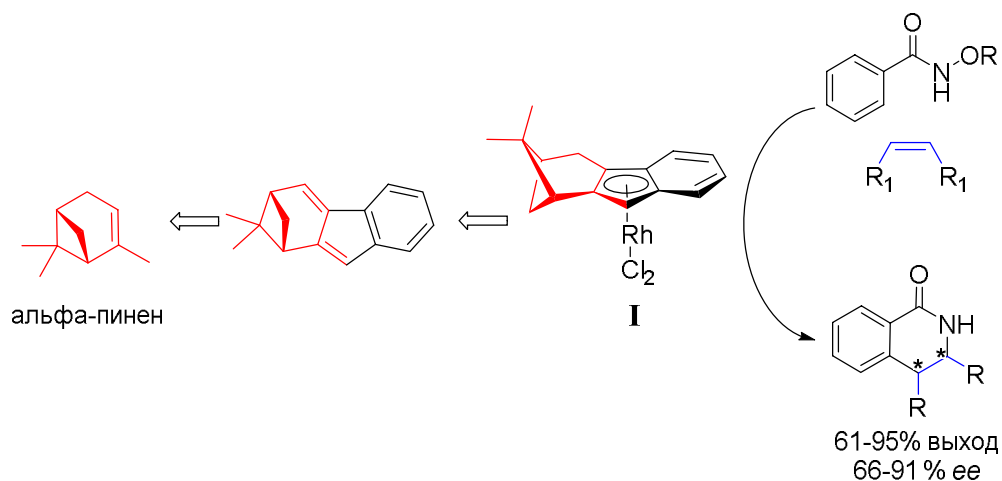
**ХАРИТОНОВ** Владимир Борисович

аспирант 2-го года обучения

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

Комплексы родия с  $\pi$ -координированным стабилизирующим лигандом находят применение в качестве катализаторов множества органических реакций, в том числе в асимметрическом варианте [1]. Роль стабилизирующего лиганда может выполнять инденил анион [2]. В частности, ранее нами было установлено, что инденильные комплексы на основе 1,2,3,4-тетрагидрофлуоренового лиганда проявляют высокую каталитическую активность в реакциях СН активации без стереоиндукции [3,4]. В настоящий момент в литературе известны лишь единичные примеры применения инденильных комплексов в хиральном катализе, причем синтез таких катализаторов обычно требует многостадийных процедур или трудоемкого разделения энантиомеров.

Целью настоящей работы являлся поиск простого синтетического подхода к получению хирального инденильного комплекса родия, имеющего в своей структуре 1,2,3,4-тетрагидрофлуореновый каркас. В качестве источника хиральности был выбран природный терпен – альфа-пинен. Исходя из альфа-пинена в 4 стадии был получен инденильный комплекс родия **I** (Схема 1). Каталитическая активность полученного комплекса была протестирована в реакции сочетания пивалатов гидроксамовых кислот с алкенами. В результате была синтезирована серия дигидроизохинолонов с высокими выходами и значениями энантиомерного избытка от 66 до 91% [5].



## 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, S. A. Runikhina, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Chusov, D. A. Loginov *Chem. A Eur. J.* 2021, 27, 42, 10903–10912  
 [4] V. B. Kharitonov, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. A. Loginov *Mend. Comm.*, 2024, 34, 1, 57-60  
 [5] V. B. Kharitonov, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Loginov *Org. Lett.*, 2023, 25, 49, 8906-8911

Автор:

Харитонов В.Б.

Руководитель:

Логинов Д.А.  
27.02.2024



## ТИПЫ ХИРАЛЬНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

*ГАЖЕЕВ Сорол Тумэнович*

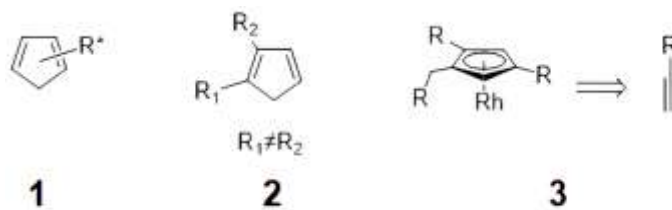
*аспирант 1-го года обучения*

*1.4.7. “Высокомолекулярные соединения”*

*Содоклад к работе Харитонов Владимир Борисовича*

За последнее десятилетие реакции функционализации С-Н связей, катализируемые переходными металлами, стали новой и эффективной стратегией формирования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. Циклопентадиенильные комплексы родия (далее  $\text{Cp}^{\text{Rh}}$ ) стали мощными катализаторами широкого спектра реакций данного класса, открывая доступ к большому количеству структурных блоков. В частности, хиральные  $\text{Cp}^{\text{Rh}}$  комплексы позволяют проводить реакции С-Н активации в асимметрическом варианте<sup>а</sup>.

Существует три подхода для получения хиральных фрагментов  $\text{Cp}^{\text{Rh}}$ : комплексообразование с хиральным циклопентадиеном (далее  $\text{Cp}^{\text{Rh}}$ ) (Рис. 1. 1), прохиральным  $\text{Cp}^{\text{Rh}}$  2 и сборка циклопентадиенильного фрагмента из ациклического прекурсора на родии 3.



**Рис. 1.** Виды прекурсоров хиральных комплексов родия (III)

Хиральные  $\text{Cp}^{\text{Rh}}$  делятся на две подгруппы: полностью хиральные и  $\text{C}_2$ -симметричные. Значимый прогресс достигнут в использовании  $\text{C}_2$ -симметричных хиральных  $\text{Cp}^{\text{Rh}}$  так как при комплексообразовании эти лиганды дают меньшее количество изомеров. В случае комплексообразования с полностью хиральным лигандом возможно получение изомеров относительно стороны атаки родия по пятичленному циклу.

Ахиральные  $\text{Cp}^{\text{Rh}}$  с минимум двумя разными заместителями, имеющие плоскость симметрии, которая исчезает при координации родия, называются прохиральными. При образовании комплекса с такими циклопентадиенами, образуется пара энантиомеров с планарной хиральностью, разделение которых – трудоемкий процесс<sup>б</sup>.

Сборка  $\text{Cp}$  на родиевом центре - перспективный подход к синтезу комплексов, позволяющий значительно сократить число стадий синтеза. Продуктом такой реакции, как и в случае с прохиральными  $\text{Cp}^{\text{Rh}}$  является рацемическая смесь  $\text{Cp}^{\text{Rh}}$  комплексов, что является основным недостатком метода<sup>б</sup>.

Список используемой литературы:

- а) В. Ye, N. Cramer, *Acc. Chem. Res.* 2015, **48**, 5, 1308–1318.
- б) С. Zhang, J. Jiang, X. Huang, J. Wang, *ACS Catal.* 2023, **13**, 15, 10468–10473.
- в) Trifonova, E. A., Ankudinov, N. M., Mikhaylov, A. A., Chusov, D. A., Nelyubina, Y. V., & Perekalin, D. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 26, 7714–7718.

**Автор:**

Гажеев С.Т. 15.03.24

**Основной докладчик:**

Харитонов В.Б. 15.03.24

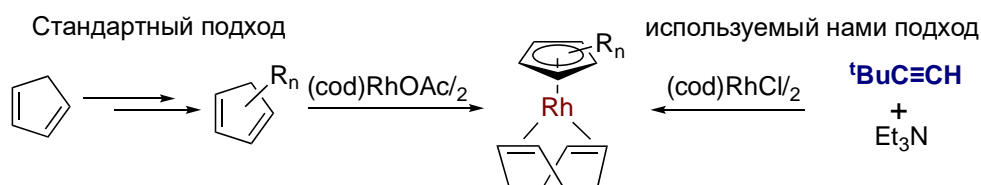
## КРОСС-ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛКИНОВ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

*КОЛОС Андрей Владимирович*

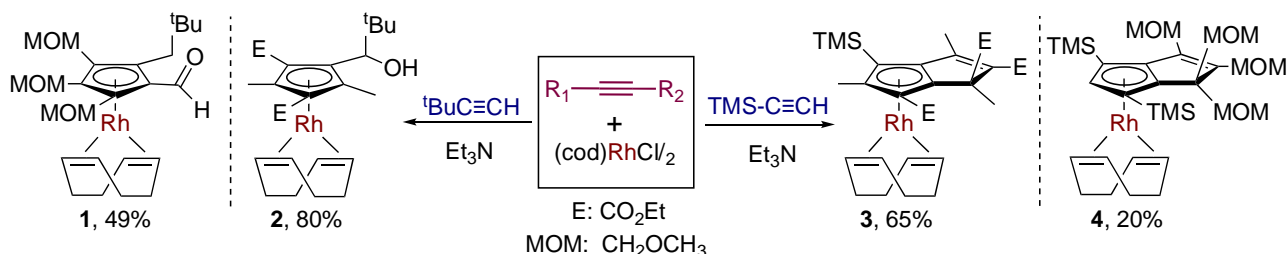
аспирант 3-го года обучения

Лаборатория **Функциональных элементарорганических соединений, №133**

Циклопентадиенильные комплексы родия широко применяются в современном катализе [1]. Классический подход к получению таких комплексов заключается в многостадийном синтезе замещенного циклопентадиена и последующей его координации к металлу. Мы используем другой подход, основанный на циклизации алкинов в координационной сфере родия с образованием циклопентадиенильного комплекса. Ранее было показано, что при использовании *трет*-бутилацетилена в зависимости от условий реакции может образовываться продукт, содержащий либо три, либо четыре молекулы алкина [2-3].



Целью нашей работы стало исследование реакций кросс-циклизации терминальных и интернальных алкинов в координационной сфере родия. При использовании *трет*-бутилацетилена циклизация приводит к циклопентадиенильным комплексам построенным из трех молекул ацетиленов **1** и **2**. В случае реакции менее затрудненного TMS-ацетиленом образуются бициклические производные, построенные из четырех молекул алкинов **3** и **4**.



Предложена схема процесса кросс-циклизации, а также исследована каталитическая активность и селективность полученных комплексов в реакциях C-H активации.

### Список публикаций

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

Автор

\_\_\_\_\_

А.В. Колос

Руководитель

\_\_\_\_\_

д.х.н. Д.С. Перекалин

29.02.2024

## РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ РОДИЯ(III)

СПИРИДОНОВ Александр Анатольевич

аспирант 1-го года обучения

1.4.8. «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Колоса Андрея Владимировича

Катализируемая комплексами переходных металлов С-Н активация является одним из важных синтетических подходов в современной химии. Среди многих гомогенных катализаторов, хорошо себя зарекомендовали системы на основе циклопентадиенильных комплексов родия (III). Они нашли себе применение в реакциях получения различных гетероциклических соединений. Однако в случае использования несимметричных субстратов может образовываться смесь региоизомерных продуктов [1]. Например, в реакции производного гидроксамовой кислоты с алкенами образуются гетероциклы с разным расположением алкильной группы (Схема 1). То в каком месте окажется заместитель в продукте определяется циклопентадиенильным лигандом связанным с родиевым центром [2].

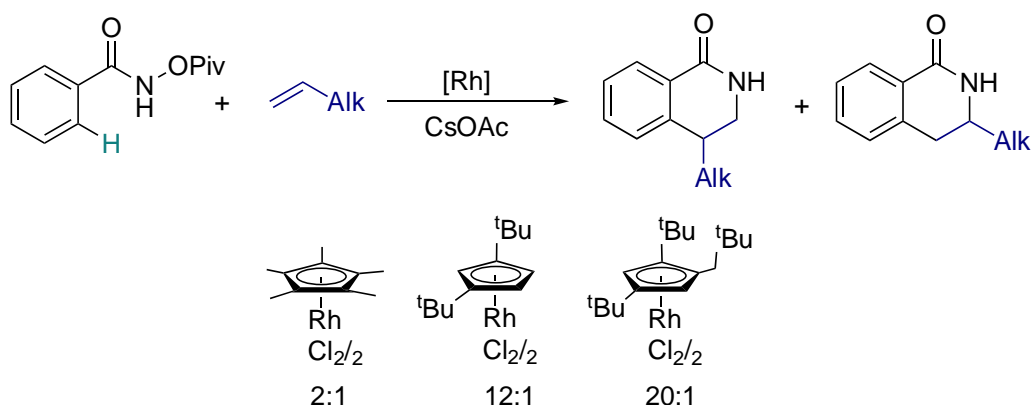


Схема 1. Влияние структуры циклопентадиенила на региоселективность.

Подбор подходящей лигандной системы позволяет значительно повысить выход желаемого региоизомера. Введение в структуру циклопентадиена объемных заместителей, таких как *tert*-бутильные или триметилсилильные группы является эффективным способом улучшить селективность катализатора [3].

## Список литературы:

- [1] Guimond, N.; Gorelsky, S. I.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6449–6457.
- [2] Piou, T.; Romanov-Michaïlidis, F.; Romanova-Michaelides, M.; Jackson, K. E.; Semakul, N.; Taggart, T. D.; Newell, B. S.; Rithner, C. D.; Paton, R. S.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1296–1310.
- [3] Trifonova, E. A.; Ankudinov, N. M.; Kozlov, M. V.; Sharipov, M. Y.; Nelyubina, Y. V.; Perekalin, D. S. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 16570–16575.

Автор:

Основной докладчик:

А. А. Спиридонов

А. В. Колос

13.03.2024

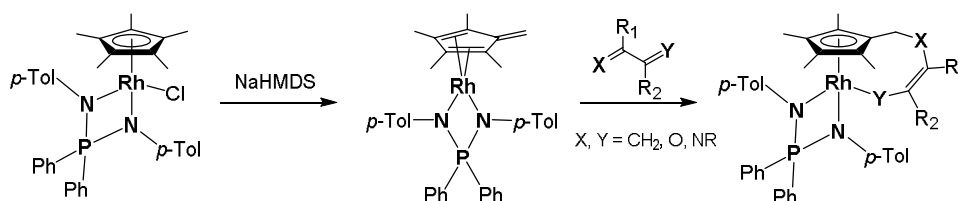
## МЕТАЛЛОЦИКЛОПРИСОЕДИЕНИЕ ДИЕНОВ К ФУЛЬВЕНОВЫМ ИМИНОФОСФОНАМИДНЫМ КОМПЛЕКСАМ РОДИЯ

*НЕКРАСОВ Роман Игоревич*

аспирант 3-го года обучения

Лаборатория **Металлоорганических соединений, №101**

Ранее в нашей группе была получена серия 18 $\bar{e}$  и 16 $\bar{e}$  полусэндвичных комплексов родия с иминофосфонамидным (NPN) лигандом [Cr<sup>\*</sup>Rh{Ph<sub>2</sub>P(NR)<sub>2</sub>}X] (R = *p*-Tol, Me; X = Cl, PF<sub>6</sub>), изучены их координационные свойства и каталитическая активность в гидрировании кетонов изопропанолом. В отчетный период нам удалось получить  $\eta^4$ -тетраметилфульвеновые NPN-комплексы родия и охарактеризовать их спектрально. Эти соединения являются высокореакционноспособными и описаны в литературе слабо. Нами обнаружено, что эти комплексы взаимодействуют с некоторыми диенами с образованием продуктов 1,4-металлоциклоприсоединения (Схема). В частности, продукт присоединения изопрена (X = Y = CH<sub>2</sub>; R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H) был выделен, полностью охарактеризован спектрально и методом РСА.



Это первый пример *межмолекулярного* металлоциклоприсоединения к родиевым фульвеновым комплексам. Ранее в литературе были описаны только примеры внутримолекулярного присоединения диеновых фрагментов из лигандного окружения металла. А взаимодействие исходного Cr<sup>\*</sup>RhCl(bipy)<sup>+</sup> с диенами в условиях генерации фульвенового интермедиата приводило к продукту [4+2] присоединения по Дильсу-Альдеру, где фульвеновый лиганд выступал диенофилом за счет экзоциклической двойной связи.

Нами были изучены в этой реакции различные диены,  $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды, кетоны и имины. Благодаря наличию атома фосфора в NPN лиганде, являющегося удобным ЯМР-маркером, мониторинг реакции возможен по характерным для алкильных комплексов родия химическим сдвигам и КССВ ( $^2J_{Rh-P}$ ) в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P. Несмотря на низкую стабильность фульвеновых интермедиатов и конкурентное образование продуктов разложения, нам удалось показать, что не только диены, но и  $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды и кетоны вступают в эту реакцию, причем стерический фактор играет определяющую роль в выходе продукта. В настоящее время для нескольких реперных соединений выращиваются монокристаллы для подтверждения структуры методом РСА.

### Список публикаций:

1. R. Nekrasov, T. Peganova, I. Fedyanin, *et al. Inorg. Chem.* **2022**, 61, 40, 16081–16092
2. Некрасов Р. И., Пеганова Т. А., Кальсин А. М., Белкова Н. В. *Коорд. Хим.* **2024** (в печати)

Автор

Некрасов Р.И.

Руководитель

к.х.н., с.н.с. Кальсин А.М.

01.03.2023

## ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ МЕТАЛЛОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ В ФУЛЬВЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ РОДИЯ

САРАЧЕНО Даниэле

аспирант 3-го года обучения

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Некрасова Романа Игоревича

Комплексы родия(III) с циклопентадиенильными лигандами ( $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ ) распространены в металлоорганической химии в качестве катализаторов широкого спектра реакций. В частности, активно применяются соединения родия с пентаметилциклопентадиенильным лигандом ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) из-за его большей способности стабилизировать атом металла. За счет повышенной лабильности протона в метильной группе этот лиганд под действием сильных оснований или нагревания может быть модифицирован в  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_n(\text{CH}_2\text{R})_{5-n}$  непосредственно в координационной сфере атома металла. Так,  $\text{CH}_3$ -протон может быть заменен на аминогруппу; на алкановый, алкеновый, арильный и эфирный фрагменты; на атомы галогена<sup>а</sup>. По всей видимости, данная функционализация протекает через промежуточное образование фульвенового интермедиата, который в случае родиевых комплексов зафиксировать удастся только косвенными методами. В то же время хорошо известны рентгеноструктурные исследования подобных родиевых комплексов, в которых экзоциклическая двойная связь координирована на атоме металла<sup>б</sup>.

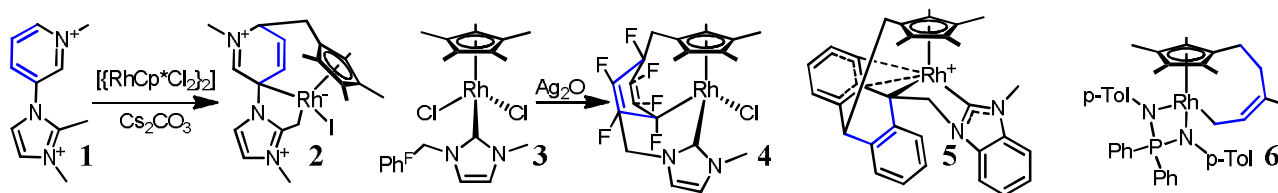


Рисунок 1. Примеры металациклов, полученных по реакции циклоприсоединения

Одним из интересных направлений модификации таких *in situ* сгенерированных фульвеновых комплексов является получение металациклов с диенами по реакции циклоприсоединения. На текущий момент известны лишь несколько примеров, где такая реакция происходит с диеновыми системами, входящими в состав лиганда (Рис. 1). Так, группой Перисса было обнаружено, что в присутствии основания  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -комплекс родия с имидазолпирролидиновым лигандом **1** подвергается внутримолекулярному металлоциклоприсоединению диена пиридинового кольца с образованием соединения **2**<sup>а</sup>. Подобная потеря ароматичности с получением металацикла **4** также наблюдалась Сандерсом при обработке комплекса **3** оксидом серебра<sup>г</sup>. На основании подобного внедрения в антраценовый фрагмент лиганда команде Хартингера даже удалось получить комплекс родия с нонадентатным лигандом **5**, где все 9 донорных атомов являются углеродами<sup>д</sup>. Однако единичные попытки провести такую реакцию межмолекулярно приводили к продукту реакции Дильса-Альдера по экзо-двойной связи фульвенового лиганда<sup>е</sup>. И только недавно группой основного докладчика была опубликована работа, в которой впервые показано циклоприсоединение изопрена к иминофосфамидному  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -комплексу родия с образованием металацикла **6**<sup>е</sup>.

### Список используемой литературы:

- а) J.H. Nelson et al., *Organometallics*, **1996**, 15, 19, 3924–3934.
- б) R. Alberto et al., *Organometallics*, **2020**, 39, 14, 2713–2718.
- в) E. Peris et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 43, 10841–10845.
- г) G.C. Saunders et al., *Organometallics*, **2018**, 37, 9, 1339–1341.
- д) C.G. Hartinger et al., *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 12, 8734–8741.
- е) P.J. Sadler et al., *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 3177–3185.
- ё) A.M. Kalsin et al., *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 40, 16081–16092

Автор:

Основной докладчик:

Д. Сарачено, 15.03.2024

Р.И. Некрасов, 15.03.2024

## НОВЫЕ КАТИОННЫЕ БИС(N,N-ДИМЕТИЛ-O-ТОЛУИДИНОВЫЕ) КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

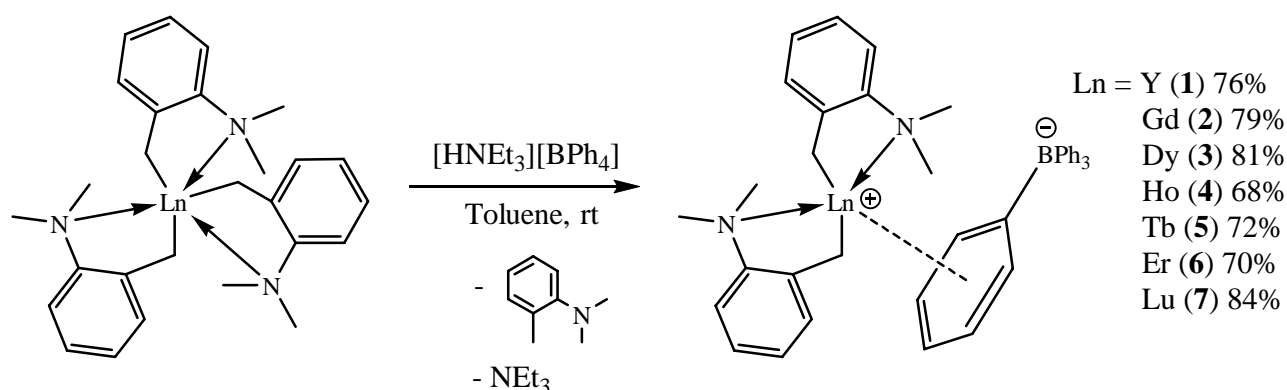
**ГОГОЛЕВ** *Илья Александрович*

аспирант 2-го года обучения

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

Катионные алкильные комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют интерес в качестве прекурсоров для синтеза широкого круга металлоорганических соединений, а также как катализаторы реакций полимеризации олефинов, дегидросочетания, гидрофосфинирования и т.д. Важным условием для использования подобных соединений, как в синтезе, так и в катализе, является высокая активность в сочетании с термической стабильностью.

Целью данной работы была разработка методики получения активных, но термически стабильных катионных комплексов РЗЭ для дальнейшего получения алкоксидных комплексов РЗЭ. В ходе работы нами была синтезирована серия комплексов **1-7**. Строение полученных соединений подтверждено рентгеноструктурным анализом. Все соединения **1-7** устойчивы при комнатной температуре неограниченное время и способны выдержать нагревание до 60°C в течение 24 часов.



**Схема 1.** Методика синтеза комплексов **1-7**

Использование полученных соединений в синтезе катионных бис(алкоксидных) и бис(арилоксидных) комплексов позволяет исключить необходимость охлаждения, а также избежать диспропорционирования, приводящего к получению дикатионных комплексов [1,2].

Список литературы:

1. Long, J., Lyubov, D. M., Kissel, A. A., Gogolev, I. A., Tyutyunov, A. A., Nelyubina, Y. V., Salles, F., Guari, Y., Cherkasov, A.V., Larionova, J. & Trifonov, A. A. Effect on the geometry over the slow relaxation of the magnetization in a series of erbium (iii) complexes based on halogenated ligands, CrystEngComm, 2022, 24, 39, 6953-6963.
2. Gogolev, I. A., Kissel, A. A., Nelyubina, Y. V., Tyutyunov, A. A., & Trifonov, A. A. An Organometallic Approach to the Synthesis of Cationic Yttrium Bis(Alkoxide) Complexes, INEOS OPEN, 2023, 6 (1), 5–9.

Автор:

Руководитель:

Гоголев И.А.

Трифонов А.А.

29.02.2024

## МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ

КАЛГАНОВА Наталия Владимировна

аспирант 3-го года обучения

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Гоголева Ильи Александровича

Мономолекулярные магниты (Single-Molecule Magnets, SMMs) – комплексные соединения переходных и редкоземельных металлов (РЗМ), демонстрирующие медленную релаксацию намагниченности на уровне одной молекулы. Важными параметрами SMMs являются барьер перемагничивания ( $U_{\text{eff}} = |D|S^2$ ) и температура блокировки  $T_B$ , ниже которой наблюдается магнитный гистерезис. Улучшение данных характеристик является необходимым условием для внедрения SMMs в устройства сверхплотного хранения информации, спиновых транзисторов и создания на их основе элементов квантовых компьютеров.

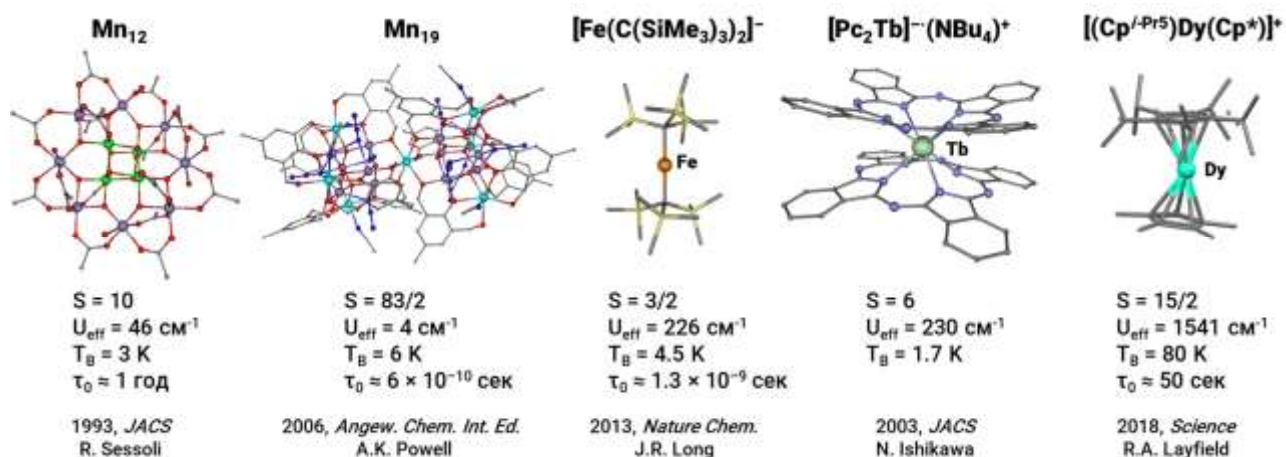


Рис. 1. Мономолекулярные магниты на основе 3d- и 4f-элементов

После открытия в 1993 году первого SMMs – ацетата смешанновалентного марганца «Mn<sub>12</sub>» (Рис.1), была опубликована серия работ по получению высокоспиновых соединений (максимальный  $S = 83/2$  для «Mn<sub>19</sub>») [1,2]. Однако большее развитие получило направление по увеличению магнитной анизотропии  $D$  комплексов путём варьирования иона металла и лигандного окружения. В результате было получено соединение-лидер [Fe(C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> с максимальным  $U_{\text{eff}}$  среди комплексов 3d-металлов [3]. Первые SMMs на основе РЗМ со фталоцианиновыми лигандами ([Pc<sub>2</sub>Tb]<sup>-</sup>(NBu<sub>4</sub>)<sup>+</sup>) закрепили представление о SMMs как соединениях только с одним молекулярным ионом и сформировали принципы подхода «обменных взаимодействий» к молекулярному дизайну магнитов с улучшенными параметрами [4]. Серьёзным недостатком SMMs по-прежнему оставалось низкое значение  $T_B$ , однако в 2018 году была опубликована работа с рекордным значением  $U_{\text{eff}}$ , для соединения [(Cp<sup>i</sup>-Pr<sup>5</sup>)Dy(Cp<sup>\*</sup>)]<sup>+</sup> с характерным магнитным гистерезисом при 80 К, преодолевающим температуру кипения жидкого азота [5].

## Список используемой литературы:

1. R. Sessoli et al. *JACS*, 1993, **115**(5), 1804–1816.
2. A.K. Powell et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **118**(30), 5048–5051.
3. J.R. Long et al. *Nature Chem.*, 2013, **5**(7), 577–581.
4. N. Ishikawa et al. *JACS*, 2003, **125**(29), 8694–8695.
5. R.A. Layfield et al. *Science.*, 2018, **362**(6421), 1400–1403.

Автор:

Н. В. Калганова

15.03.2024

Основной докладчик:

И. А. Гоголев

15.03.2024

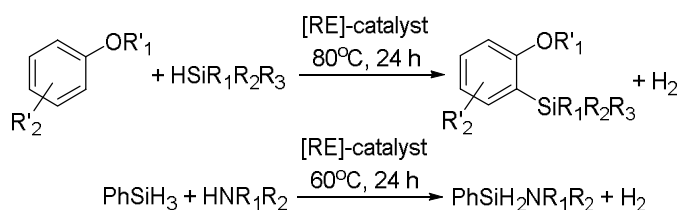
# АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С N,N,O-ГЕТЕРОСКОРПИОНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕГИДРОКАПЛИНГЕ ГИДРОСИЛАНОВ С АРЕНАМИ И АМИНАМИ

**БАБКИН Александр Игоревич**

аспирант 1-го года обучения

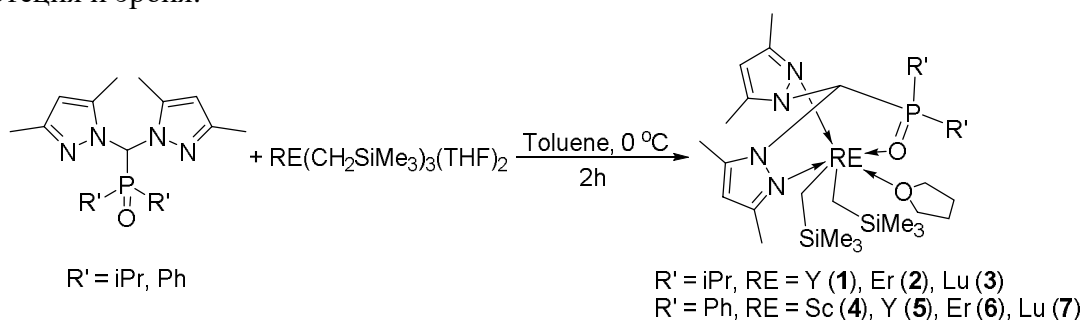
лаборатория **Пи-комплексов переходных металлов, №102**

Каталитическое дегидросочетание гидросиланов представляет собой эффективный и атом-экономный метод получения соединений кремния в качестве альтернативы традиционным способам, основанным на применении хлорпроизводных соединений. В этой связи разработка новых стабильных катализаторов на основе алкильных комплексов лантаноидов для реакции дегидросочетания гидросиланов с аренами и аминами представляет собой актуальную задачу.



Целью работы является синтез алкильных комплексов редкоземельных элементов, стабилизированных N,N,O-гетероскорпионатными лигандами, и изучение их каталитической активности в реакциях дегидросочетания гидросиланов с аренами и аминами.

Ранее неизвестный  $\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{iPr}_2$  ( $\text{PzI}^{\text{Me}_2}$  – 3,5-диметилпиразол), а также  $\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2$  были использованы для синтеза бис(алкильных) комплексов скандия, иттрия, лютеция и эрбия.



Катионные алкильные комплексы, генерированные *in situ* по реакции эквимольных количеств **1-3** с  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , продемонстрировали активность в катализе реакции дегидросочетания алкоксиаренов с различными гидросиланами ( $\text{PhSiH}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{PhMeSiH}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ ,  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) с селективным образованием продуктов силилирования в *орто*-положение бензольного кольца. Комплексы **1-3** проявили активность в реакции дегидросочетания  $\text{PhSiH}_3$  с аминами ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) с селективным образованием силанов.

**Автор:**

Бабкин А.И.

**Руководитель:**

чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифонов А.А.

01.03.2024



## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОСОЧЕТАНИЕ АЛКОКСИАРЕНОВ С ГИДРОСИЛАНАМИ В КАЧЕСТВЕ ПОДХОДА К ОБРАЗОВАНИЮ СВЯЗИ Si-C

**БИЛЬ Игорь Витальевич**

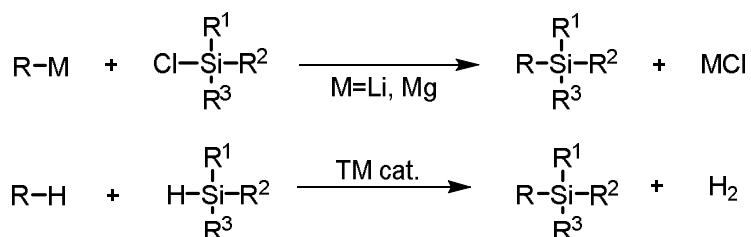
аспирант 1-го года обучения

1.4.3 «Органическая химия»

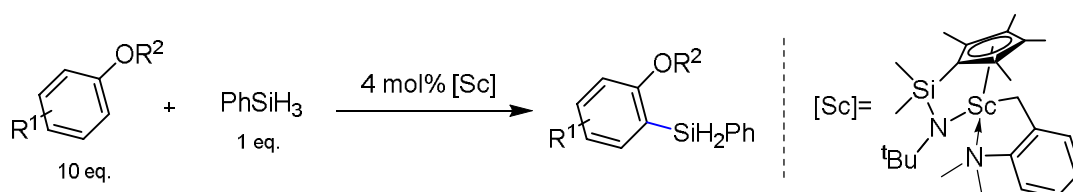
Содоклад к работе Бабкина Александра Игоревича

Кремнийорганические соединения относятся к одному из наиболее востребованных классов веществ, нашедших применение в строительстве, авиационной промышленности, органической электронике, фотонике, а также в фармацевтике и протезировании [1].

Классические методы синтеза кремнийорганических соединений основаны на обменных реакциях хлорпроизводных кремния с литий- и магнийорганическими соединениями. Существенными недостатками такого подхода являются низкие выходы, ограниченный круг применяемых субстратов, высокие температуры процесса или образование большого количества примесей [2]. К эффективным способам решения вышеописанных проблем относится каталитическая C-H-активация ароматических соединений с использованием металлоорганических комплексов.



В литературе представлено множество примеров использования комплексов Ir, Rh, Ru, Pt, Pd и Ni как катализаторов в реакциях дегидросочетания гидросиланов с ароматическими соединениями. Однако комплексы редкоземельных металлов изучены в существенно меньшей степени и представлены лишь несколькими примерами [3]. Так, было показано, что алкильный комплекс скандия, координированный анса-циклопентадиениламидным лигандом, является эффективным катализатором силилирования ароматических соединений.



### Список литературы:

1. Yang, Y., Wang, C, *Sci. China Chem.*, **58**, 1266–1279 (2015).
2. Babkin, A.I., Kissel, A.A., Ob'edkov, A.M. et al, *Russ Chem Bull.*, **71**, 1955–1968 (2022).
3. Galina A. Gurina, Alexander A. Kissel, Anatoly M. Ob'edkov, Anton V. Cherkasov, Alexander A. Trifonov, *Mendeleev Communications*, **31(5)**, 631-634 (2021).

**Автор:**

Биль И.В., 14.03.2024

**Основной докладчик:**

Бабкин А.И., 14.03.2024

## (АМИНОАЛКИЛ)ФОСФИНСУЛЬФИДЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ЛИГАНДОВ ПИНЦЕРНОГО ТИПА

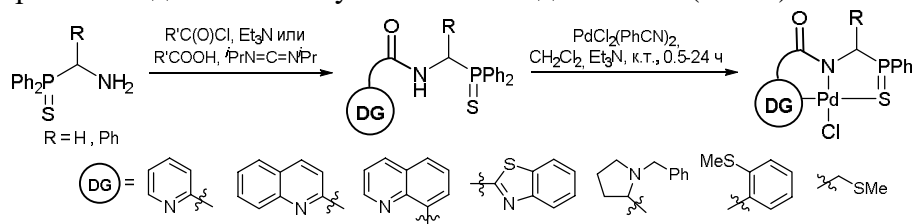
**КОНОВАЛОВ Александр Васильевич**

аспирант 1-го года обучения

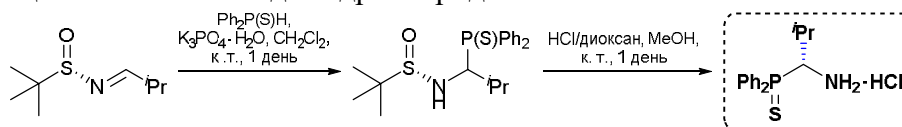
лаборатория **Фосфорорганических соединений, №112**

В настоящее время в ряду лигандов пинцерного типа все больше внимания уделяется функционально замещенным амидам карбоновых кислот со вспомогательными донорными группами как в кислотной, так и в аминной компоненте. Преимуществами таких систем являются высокая доступность благодаря возможности получения путем модульной сборки и легкость металлирования амидной связи. Среди комплексов подобных соединений особый интерес представляют *S,N,N*-палладоциклы на основе тиофосфорилированных анилинов, обладающие высокой каталитической активностью и противоопухолевыми свойствами. В то же время в литературе описано лишь несколько примеров их аналогов на основе алифатических тиофосфорилированных аминов. Целью данной работы является разработка методов получения  $\alpha$ -(аминоалкил)фосфинсульфидов и функционализированных амидов на их основе, а также изучение комплексообразующих свойств новых лигандов.

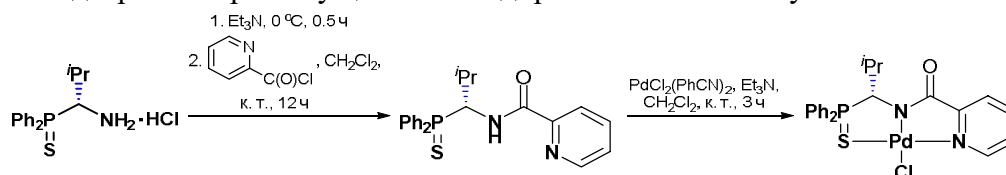
За отчетный период на основе тиофосфорилированных алкиламинов были получены несколько новых амидных лигандов, содержащих дополнительный *N*- или *S*-донорный центр. Использование производных различных карбоновых кислот позволило оценить влияние природы кислотной компоненты на комплексообразующие свойства функционализированных амидов и, в дальнейшем, на цитотоксические свойства их циклометаллированных производных. Синтез пинцерных комплексов Pd(II) на основе P(*S*)-замещенных амидов был легко осуществлен при взаимодействии полученных лигандов с  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ .



Кроме того, с целью получения хиральных производных в энантиомерно чистом виде нами был разработан удобный метод получения  $\alpha$ -(аминоалкил)фосфинсульфида с дополнительным изопропильным заместителем в мостиковом звене, соединяющем аминогруппу с тиофосфорильным фрагментом. В качестве ключевого предшественника был использован *трет*-бутилзамещенный сульфенимин. Обработка сульфенимида, полученного присоединением  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{H}$  к сульфенимину, раствором  $\text{HCl}$  в диоксане позволила получить оптически чистый целевой амин в виде гидрохлоридной соли.



Ацилирование *in situ* генерированного свободного амина хлорангидридом пиколиновой кислоты привело к функционализированному амиду в энантиомерно чистом виде, который гладко подвергся прямому циклопалладированию в мягких условиях.



Все полученные комплексы были протестированы на противоопухолевую активность в НИИЦ онкологии им. Н. Н. Блохина и показали, как правило, высокий уровень эффективности. Основные закономерности «структура–активность» будут представлены в докладе.

**Автор:**

**Руководитель:**

01.03.2024

А.В. Коновалов

В.А. Козлов

## БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II) НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ АМИДОВ

**МЕНЬШИКОВ** Михаил Андреевич

аспирант 1-го года обучения

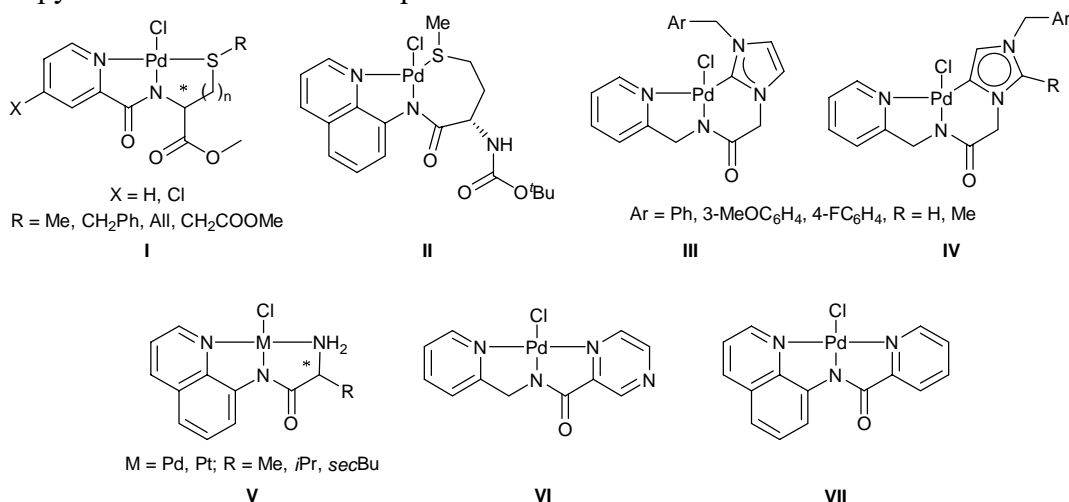
1.4.3. «Органическая химия», 1.4.4. «Физическая химия»

Содоклад к работе Коновалова Александра Васильевича

Координационные соединения палладия(II) могут проявлять противоопухолевую активность, при этом по сравнению с платиновыми аналогами они, как правило, менее токсичны и обладают более высокой растворимостью. С другой стороны, высокая реакционная способность соединений Pd(II) может приводить к дезактивации потенциальных противоопухолевых препаратов в биологических средах. Использование тридентатных лигандов пинцерного типа способно обеспечить оптимальное сочетание термодинамической стабильности и кинетической лабильности комплексов Pd(II) для достижения высокой противоопухолевой активности.

В ряду лигандов пинцерного типа особый интерес представляют функционально замещенные амиды карбоновых кислот, содержащие вспомогательные донорные группы в аминном и кислотном фрагментах. Простота получения таких соединений путем модульной сборки открывает широкие возможности для тонкой модификации свойств металлокомплексов.

Среди описанных в литературе примеров биологически активных пинцерных комплексов на основе функционализированных амидов можно отметить соединения **I** и **II**, содержащие *S*-донорные аминокислотные остатки, которые проявили не только значимую цитотоксичность, но и высокую селективность в отношении линий раковых клеток. Хорошо зарекомендовали себя также комплексы с карбеновыми группами (соединения **III** и **IV**) и гетероциклическими фрагментами (соединения **V–VII**). При этом для пинцерных комплексов Pd(II) со схожими по строению функционализированными амидными лигандами *N,N,N*-типа была обнаружена высокая антибактериальная активность.



### Список литературы:

1. P. V. Simpson, N. M. Desai, I. Casari, M. Massi, M. Falasca, *Future Med. Chem.*, 2019, 11, 119–135.
2. T. Lazarević., A. Rilak, Ž. D. Bugarčić, *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, 142, 8–31.

Автор:

Основной докладчик:

Меньшиков М.А.

Коновалов А.В.

15.03.2024

*Секция*  
*«Высокомолекулярные соединения»*

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

*КРИЖАНОВСКИЙ* Илья Николаевич

аспирант 4-го года обучения

лаборатория **Интеллектуальных материалов №326**

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

В нашей лаборатории хорошо отработаны методы синтеза функциональных кремнийорганических соединений самой разной архитектуры, причём как с одним, так и с двумя (и более) типами функциональных групп в составе одной молекулы. В качестве наиболее интересного примера таких молекул, можно привести стереорегулярные органосилесквиоксановые макроциклы. Разработка удобного метода последовательной модификации таких соединений открывает путь к получению на их основе широкого ряда веществ и материалов с управляемыми свойствами.

Наиболее доступными функциональными группами для кремнийорганической химии являются Si-H и Si-Vin. Реакции, которые идут по этим группам с высокими выходами и широко применяются в кремнийорганической химии – это гидротииолирование и гидросилилирование [1]. Таким образом, сама логика современных исследований и коммерческая доступность прекурсоров с соответствующими функциональными группами подталкивают к исследованию сочетания этих реакций для контролируемого получения сложных, высокофункциональных и амфифильных соединений (Рис. 1).



Рис.1. Общая схема последовательного гидротииолирования и гидросилилирования.

Целью данной работы являлась разработка универсального метода синтеза и модификации высокомолекулярных кремнийорганических соединений различной архитектуры при помощи последовательного применения реакций гидротииолирования и гидросилилирования.

На первом этапе работы нами была разработана оригинальная методика гидротииолирования соединений с сохранением Si-H связи. Мы показали полное отсутствие побочных реакций по Si-H связи при количественном выходе продуктов гидротииолирования на широком ряде кремнийорганических субстратов [2].

Последующие опыты по гидросилилированию соответствующих серосодержащих субстратов показали, что не все они обладают высокой реакционной способностью. Наличие серы в определённом положении относительно атома кремния приводит к образованию

прочных хелатных комплексов с соответствующим силианом, образование которых было подтверждено расчётными и экспериментальными данными (Рис.2).

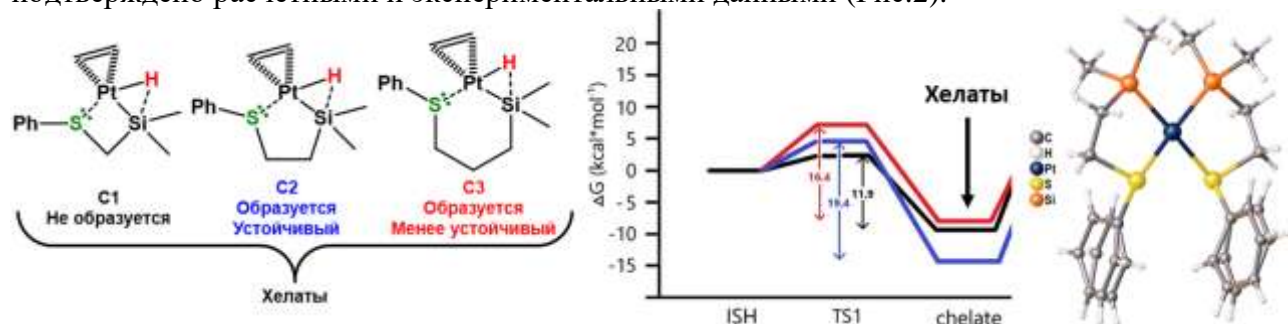


Рис.2. Хелатирование платины силианом, содержащим Si-H группу и серу при β атоме С.

При использовании в качестве субстратов для реакции гидросилилирования продуктов гидротииолирования винилтетраметилдисилоксана или силсесквиоксановых макроциклов подобных эффектов не наблюдалось. Мы использовали их в качестве модельных соединений для отработки и оптимизации реакции гидросилилирования серосодержащих субстратов. В результате были определены оптимальные условия, позволяющие достигать высоких (>90%) выходов и получен ряд полифункциональных и амфифильных соединений [3].

Далее, разработанный метод последовательного гидротииолирования и гидросилилирования был применён для синтеза высокомолекулярных функциональных кремнийорганических соединений различной архитектуры (Рис.3).

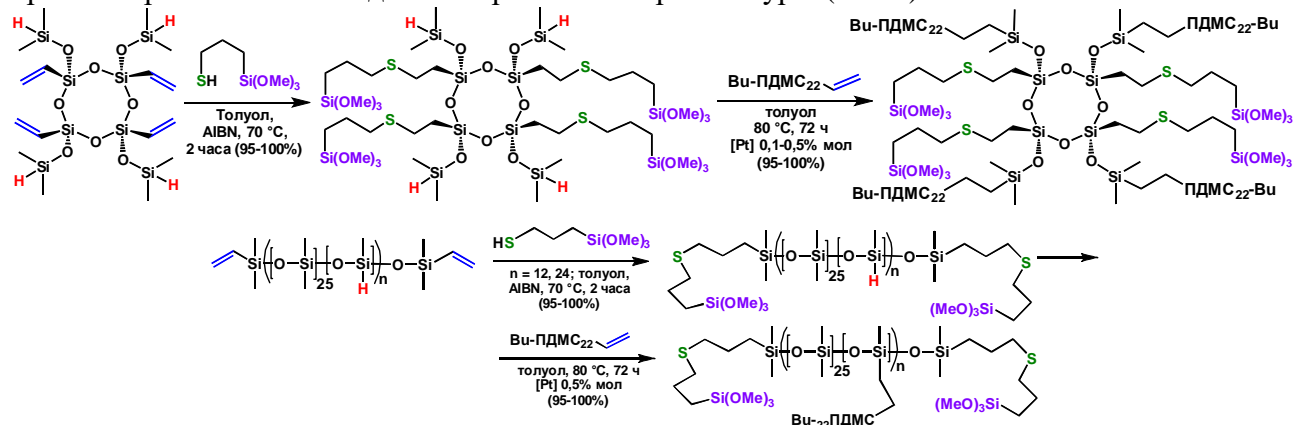


Рис.3. Применение разработанного метода к синтезу высокомолекулярных соединений.

Были синтезированы полисилоксаны с привитыми цепями, функционализированные по концам и звездообразный полимер с функциональными группами. Последний получен в двух вариантах: со стереорегулярной Янус-архитектурой и в виде набора изомеров, при идентичном составе и функциональности.

Разработанный нами метод контролируемого синтеза функциональных высокомолекулярных кремнийорганических соединений со сложной архитектурой открывает доступ к удобному и гибкому получению предорганизованных поверхностно-активных веществ, модельных соединений для исследования связи структура-свойства и прекурсоров для материалов специального назначения.

Список публикаций:

- [1] I.N. Krizhanovskiy et al. *Polymers (Basel)* **2022**, *14*, 3079.
- [2] I.N. Krizhanovskiy et al. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 5764.
- [3] I.N. Krizhanovskiy et al. *React. Chem. Eng.* **2023**, *8*, 1005.

Автор:

Крижановский И.Н.

Руководитель:

с.н.с., к.х.н. Темников М.Н.  
01.03.2024 г.

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ

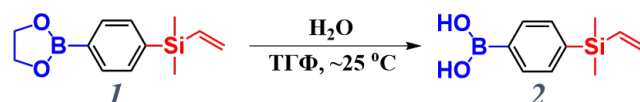
*МАНОХИНА* *Елизавета Андреевна*

аспирант 4-го года обучения

лаборатория **Кремнийорганических соединений, №304**

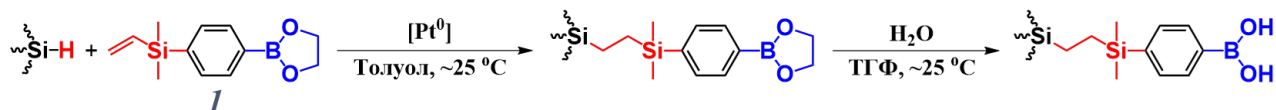
Фенилбороновые кислоты являются эффективным инструментом для создания самособирающихся систем вследствие чувствительности к внешним условиям и реализации различных типов взаимодействий. Известно, что на их основе возможно формирование высококристаллических ковалентных органических каркасов. Помимо этого, они нашли широкое применение в качестве прекурсоров для реакций кросс-сочетаний. Производные фенилбороновых кислот также можно использовать для получения полиборосилоксанов, обладающих уникальными реологическими и механическими свойствами. Однако ранее не было описано удобных подходов к синтезу и установлению взаимосвязи между структурой и свойствами таких соединений и материалов на их основе.

Важной задачей данного исследования было синтезировать соединение, подходящее для его прививки к силоксановым матрицам и обладающее достаточной стабильностью при хранении. Таким образом был получен модификатор **1**. Простота удаления защитной диоксаборолановой группы являлась не менее важным фактором (**Рис. 1**).



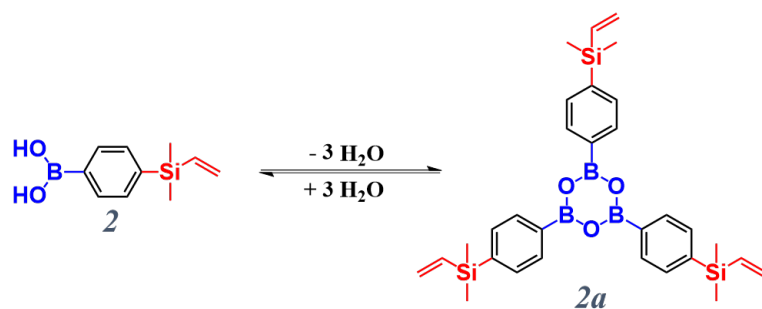
**Рисунок 1** – Схема реакции удаления защитной группы с модификатора **1**

Реакционную способность соединения **1** по механизму гидросилилирования (**Рис.2**) проверяли на кремнийорганических субстратах различного строения, содержащих разное количество гидридных групп при атоме кремния. Было показано, что реакции проходили в течение нескольких часов, присоединение происходило селективно без образования побочных продуктов и с количественными выходами, а с полученных соединений также возможно удаление защитной группы в мягких условиях с использованием воды. Все полученные соединения были охарактеризованы методами  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР- и ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией.



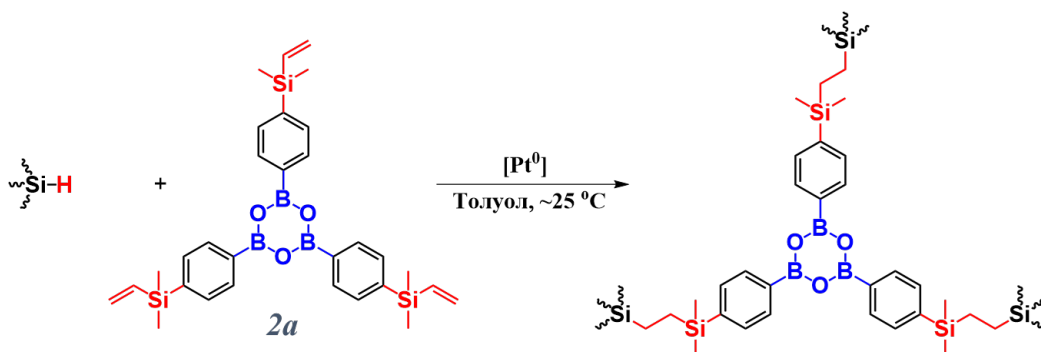
**Рисунок 2** – Общая схема реакций гидросилилирования с модификатором **1** с последующим удалением диоксаборолановой группы

Однако, при переходе на полимерные системы при удалении защитных групп в своей работе мы столкнулись с рядом сложностей установления точной структуры получаемых силиконов, связанной, в частности, с понижением их способности к растворению в органических растворителях. Это стало причиной более подробного изучения синтезируемых ранее низкомолекулярных и олигомерных соединений. Так, было обнаружено, что соединение **2** в действительности представляет собой не фенилбороновую кислоту, а имеет циклическую бороксиновую структуру **2a** (**Рис.3**). Это было подтверждено комплексом физико-химических методов анализа, таких как  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией, ТГА, РСА.



**Рисунок 3** – Обратимая дегидратация фенолбороновой кислоты **2** с образованием бороксина **2a**

В ходе дальнейшей работы было определено, что возможна прямая модификация кремнийорганических субстратов фенолбороновым производным **2a** без необходимости постановки на него дополнительных защитных групп для проведения реакции гидросилилирования (**Рис.4**). При этом присоединение проходило также селективно и без существенного изменения времени реакции, а в случае использования полифункциональных гидрид-содержащих кремнийорганических соединений наблюдались процессы желатинизации систем. Завершение реакции определяли с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии.



**Рисунок 4** – Общая схема реакций гидросилилирования гидрид-содержащих силоксанов различного строения соединением **2a**

Важным результатом данного исследования стало то, что при проведении реакции гидросилилирования с использованием как соединения **1**, так и соединения **2a**, возможна химическая модификация полидиметилсилоксанов, приводящая к получению различных по структуре и свойствам полимерных материалов, которые исследовались методами  $^1\text{H}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии, ТГА, ДСК, а также при проведении реологических испытаний. В первом случае наблюдалось значительное увеличение вязкости систем за счет влияния донорно-акцепторных взаимодействий из-за наличия фенолборонного фрагмента с защитной группой в структуре полимеров, а во втором – продемонстрирована возможность образования пространственно-сшитых материалов, способных к самозаживлению.

**Список публикаций:**

- F. V. Drozdov, E. A. Manokhina, T. D. Vu and A. M. Muzafarov, *Polymers*, 2022, **14**, 4824–4843.
- E. A. Manokhina, A. A. Anisimov, F. V. Drozdov, R. S. Tukhvatshin, A. S. Peregudov, S. A. Aksenova and A. M. Muzafarov, *J. Org. Chem.*, 2023, **88**, 8583–8599.

**Автор:**

Манохина Е. А.

**Руководитель:**

Анисимов А. А., 01.03.2024



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

**ВОРОЖЕЙКИНА** Алеся Витальевна

аспирант 4-ого года обучения

лаборатория **Физической химии полимеров, №311**

Стимул-чувствительные полимеры, способные направленно и обратимо изменять физико-химические свойства под влиянием внешних воздействий (температура, pH, свет, ионная сила раствора и др.), находят широкое применение в системах направленной доставки, в качестве эффективных катализаторов или нанореакторов для биохимических реакций. Особый интерес представляют термочувствительные сополимеры N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ), обладающие хорошей биосовместимостью с тканями живых организмов и низкой токсичностью [1]. Наличие имидазольных звеньев в составе, превращает такие сополимеры в синтетические аналоги ферментов, способные ускорять различные химические реакции (эстеролиз, присоединение нуклеофилов к акцепторам Михаэля, ацелирование спиртов, тиолов, аминов и пр.). В связи с этим изучение процессов синтеза сополимеров ВКЛ и ВИ является актуальной задачей.

В настоящей работе сополимеры ВКЛ и ВИ получены свободнорадикальной сополимеризацией в массе в присутствии динитрила азобисизомаляной кислоты (ДАК) (Рис.1). Также изучены каталитические свойства комплексов сополимеров ВКЛ и ВИ с ионами меди, которые могут рассматриваться как синтетические аналоги фермента тирозиназы.

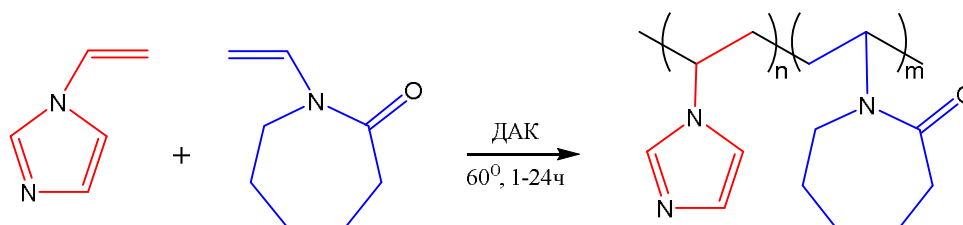


Рис.1. Схема реакции свободнорадикальной сополимеризации ВКЛ и ВИ в массе

В ходе изучения кинетики сополимеризации установлено, что сополимеры, выделенные из реакционных смесей при общей конверсии ( $q$ ), не превышающей 10 %, во всей области составов обогащены звеньями ВИ, а константы сополимеризации составляют  $r_{\text{ВКЛ}} = 0.19 \pm 0.01$ ,  $r_{\text{ВИ}} = 5.21 \pm 0.5$  [2]. Произведение констант  $r_{\text{ВКЛ}} \times r_{\text{ВИ}} \approx 1$  указывает на случай «идеальной» виниловой сополимеризации.

Для сополимеров, выделенных при  $q > 10$  %, установлено постоянство состава вплоть до полного исчерпания ВИ в реакционной смеси. На Рис.2а представлены данные по составу сополимеров при глубоких степенях превращения. Постоянство состава сополимеров с конверсией может быть обусловлено постоянством соотношений между концентрациями мономеров в активной зоне реакции (Рис. 2б), возникающим вследствие ассоциативного поведения амфифильных макрорадикалов, формирующих агрегаты, способные сольбилизовать мономеры, сохраняя неизменным соотношение их концентраций.

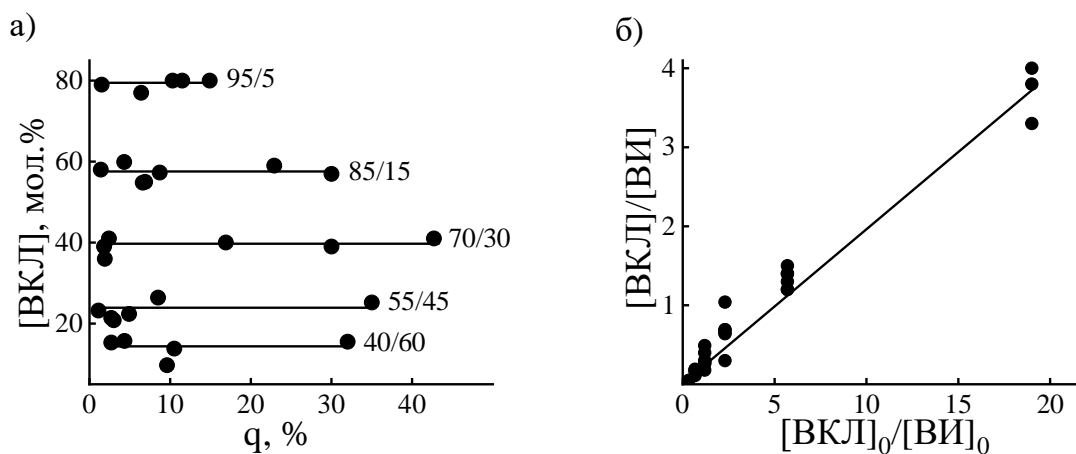


Рис.2. (а) Зависимость содержания звеньев ВКЛ в сополимерах, полученных из реакционных смесей разных составов, от  $q$ . (б) Зависимость отношения звеньев  $[VKL]/[VII]$  в сополимере от соотношения  $[VKL]_0/[VII]_0$  в исходной смеси

Комплексы сополимеров ВКЛ и VII разного состава с  $Cu^+$  демонстрируют каталитическую активность в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения (Рис.3). Морфология и структура полученных катализаторов, изучены методами элементного анализа, СЭМ, СЭМ-ЭДС, XANES-, EXAFS- и ИК-спектроскопии.

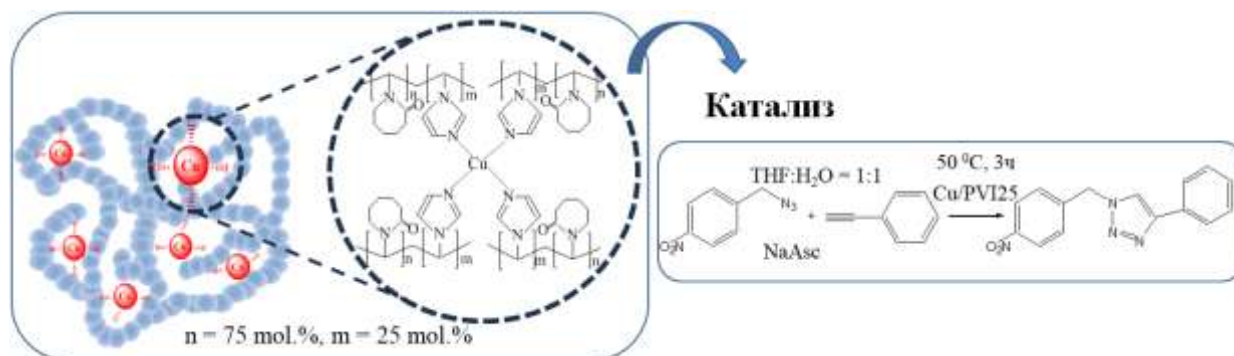


Рис.3. Схема реакции азид-алкинового циклоприсоединения в присутствии  $Cu/PVI25$

В присутствии комплекса сополимера, содержащего 25 мол. % VII ( $Cu/PVI25$ ), реакция протекает без добавления триэтиламина с выходом триазола 99 %. Эффективность комплекса  $Cu/PVI25$  сохраняется, по крайней мере, в пяти циклах [3]. Повышенную основность катализатора можно объяснить локализацией звеньев VII на поверхности агрегатов со структурой ядро-оболочка, образованных термочувствительным PVI25 в условиях реакции, а способность комплекса  $Cu/PVI25$  к рециклизации – высоким содержанием меди, координированной звеньями VII (координационное число 4).

#### Список публикаций

- [1] Вышиванная О.В., Пархоменко Е.Р., Барабанова А.И., Ворожейкина А.В., Гринберг Н.В., Бутова Т.В., Гринберг В.Я., Благодатских И.В., *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2023, **65**, 235-245
- [2] Vorozheykina A.V., Barabanova A.I., Khokhlov A.R., *The 7th Congress of Federation of Asian Polymer Societies FAPS2021.*, 2021, 60
- [3] Mitrofanov A.Y., Muraskina A.V., Barabanova A.I., Vorozheikina A.V., Zubavichus Y.V., Khokhlov A.R., Beletskaya I.P., *Molecular Catalysis.*, 2023, **541**, 112915

Автор:

Ворожейкина А.В.

Руководитель:

Барабанова А.И.

29.02.24

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ.

ХАСЯК Ярослав Кириллофович

аспирант 4-го года обучения

лаборатория Кремнийорганических соединений, №304

Синтез макромолекул сложной архитектуры становится все более актуальной задачей химиков и материаловедов. Получение известных типов полимеров с принципиально новой структурной формой открывает новые возможности их использования в различных областях человеческой деятельности.

Полисилоксаны – важнейший класс полимеров, использующийся практически во всех областях человеческой деятельности. Они имеют высокую термо- и термоокислительную стабильность, высокие диэлектрические свойства, имеют широкий температурный диапазон работоспособности. Кроме того, фенильный радикал в случае полифенилсилсесквиоксанов придает данным соединениям такие свойства как: повышенная термическая и окислительная стабильность, а также радиационная стойкость. Сверхразветвленная структура данных полимеров представляет значительный интерес. Во-первых, сверхразветвленные полимеры обладают комплексом уникальных свойств: низкая вязкость растворов, малая зависимость гидродинамического радиуса от молекулярной массы, большая концентрация функциональных групп на периферии, способность к инкапсулированию гостевых молекул. Соответственно разработка методов и подходов к синтезу, а также исследование структурных особенностей данных соединений является актуальной задачей.

Первым получение сверхразветвлённых (СРП) молекул предсказал Флори в 1952 году. Он же вывел ряд условий, необходимых для получения таких структур: для синтеза необходим мономер  $AB_{1+n}$  типа, где А и В – разноименные группы, реагирующие только гетерофункционально, n – количество В групп, принимающее значение 1 и более; отсутствие внутримолекулярной циклизации и реакций обрыва цепи (в предельном случае возможно образование одного цикла); равная реакционная способность всех функциональных групп А и В на любой стадии реакции.

В литературе описаны три пути синтеза сверхразветвленных полиорганосилоксанов. Первый способ — это гидролиз органотриалкоксисиланов. X. F. Lei, et. al. предполагают, что мономер  $AB_2$  образуется *in situ* при гидролизе одной алкокси- группы. В дальнейшем для образования истинного СРП необходимо протекание исключительно гетерофункциональной конденсации Si-OH с Si-OAlk группой. Однако в данном подходе возможен ряд слабо контролируемых побочных процессов, которые не позволяют считать полученные полимеры истинными СРП.

Более приемлемым способом является синтез через образование мономера  $AB_{n+1}$  типа из исходного алкоксисилана. Из исходного алкоксисилана получают ацетокси- или натриокси производное. Далее мономер  $AB_2$  или  $AB_3$  типа подвергается гетерофункциональной конденсации. На сегодня имеются примеры получения сверхразветвленных метил-, винил-, гаммааминопропил-, гаммаазидопропил и фенилсилсесквиоксанов, а также сверхразветвленного этилсиликата. Однако этот способ имеет ограничения. В частности, низкая (около 2 kDa) молекулярная масса ( $M_w$ ) образующихся СРП.

Среди имеющихся примеров получение кремнийорганических СРП можно выделить поликонденсацию Si-H и Si-OAlk групп по реакции Пирса – Рубинштейна. Метод интересен тем, что не требуется дополнительная стадия получения СРП, с последующим удалением побочного продукта, при этом молекулярная масса продукта выше. Рубинштейн вместе с соавторами получили сверхразветвленный полиметилметоксисилоксан из исходного метилдиметоксисилана. За большой промежуток времени был опубликован один результат

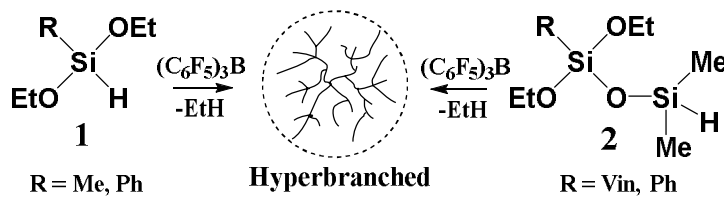


Рис. 1. Синтез СРП по Пирсу-Рубинштейну.

В диссертационной работе представлен синтез кремнийорганических СРП из различных мономеров АВ<sub>2</sub> типа (Рис. 1). Было показано, что из мономера 1 с Ph- заместителем нельзя получить СРП. В широком ряде условий из мономера 1 образуется смесь линейных и циклических фенилалкоксисиланов. В случае мономера 2 в условиях реакции Пирса-Рубинштейна образуются СРП. Варьируя условия реакции удается получить СРП с молекулярной массой от 3 до 24 кДа. Структура всех продуктов доказана методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, ГПХ и МАЛДИ. Их гидродинамические свойства были исследованы методом светорассеяния и вискозиметрии, термические свойства были исследованы методами ТГА и ДСК.

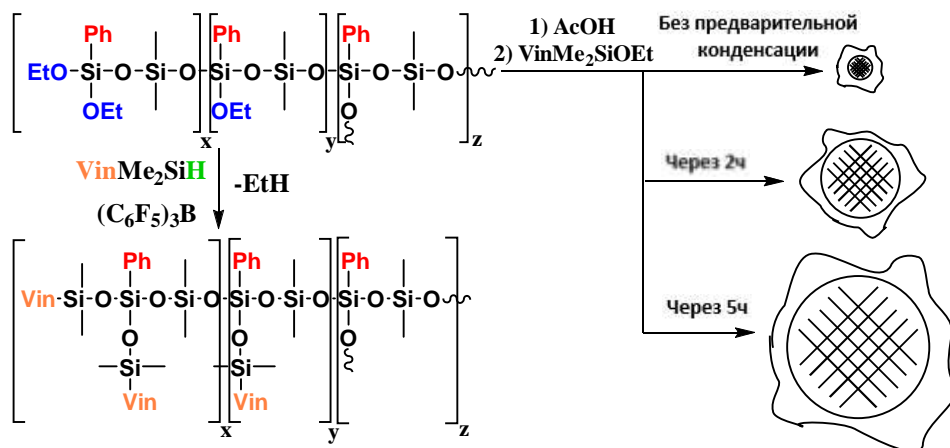


Рис. 2. Блокирование СРП по Пирсу-Рубинштейну и синтез наногелей.

Полученный из мономера 2 полифенилсилсесквиоксан с алкокси- группами функционализировали по Пирсу-Рубинштейну (Рис. 2). Так же была проведена внутримолекулярная полициклизация остаточных -OEt групп полученного СРП и одновременное/последующее добавление блокирующего агента. В зависимости от времени добавления данного агента могут образовываться продукты с более плотным ядром и более высокой молекулярной массой, что должно приводить к увеличению М<sub>w</sub> и вязкости образующегося наногеля. Резкое изменение физических свойств при минимальных изменениях в химическом составе является характерной особенностью, присущей данным объектам и хорошо иллюстрирующей взаимосвязь между структурой и свойствами. Полученные полимеры исследовали методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, ГПХ и динамического светорассеяния.

Полученные СРП перспективны в качестве смазок, теплоносителей и пластификаторов. Пластифицирующие свойства СРП, были продемонстрированы на примере механических свойств их композитов с лестничными полифенилсилсесквиоксанами.

### Список публикаций:

1. Hasiak Y.K. et al. Synthesis of hyperbranched polyphenylsilsesquioxanes Pierce-Rubinstein reaction. 2024 (статья готовится к печати).
2. Hasiak Y.K. et al. Analysis of the polycondensation of alkoxyxilanes by the Pierce-Rubinstein reaction. 2024 (статья готовится к печати).

Автор:

Хасяк Я.К.

Руководитель:

к.х.н., с.н.с. Темников М.Н.

01.03.2024

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕИЗОЦИАНАТНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ

*КАЗАНЦЕВА Александра Юрьевна*

выпускник магистратуры РТУ МИРЭА 2024 г.

лаборатория **Кремнийорганических соединений №304**

Полисилоксануретаны - сополимеры, структура которых образована неполярными силоксановыми блоками и органическими блоками, содержащими полярные уретановые группировки. Эти полимеры представляют значительный интерес сочетанием уникальных свойств полиорганосилоксанов (высокая газопроницаемость, атмосферо- и термостойкость) с ценными свойствами органических полиуретанов (широкий диапазон механических свойств, хорошая износостойкость и др.). В настоящее время практически все полиуретаны производятся на основе диизоцианатов и олигодиеолидов различного строения. Этот метод не отвечает современным экологическим требованиям, ввиду высокой токсичности как изоцианатов, так и фосгена, который используется в их производстве. В связи с этим, актуальными являются исследования по разработке альтернативных путей синтеза данных полимеров. Наиболее перспективным методом синтеза неизоцианатных полиуретанов (НИПУ) является реакция аминолита циклокарбонатов, т.к. исходные компоненты не обладают такой токсичностью, как изоцианаты и фосген (Рисунок 1).

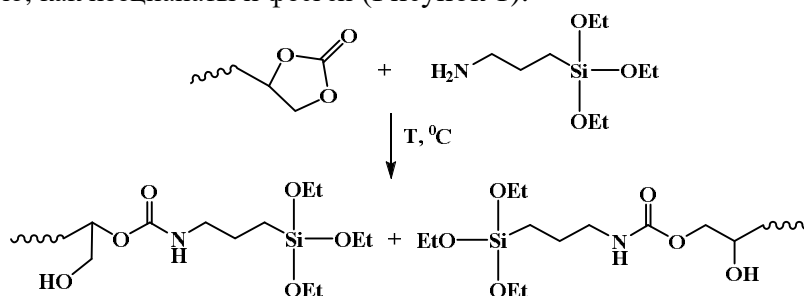


Рисунок 1. Схема аминолита

В представленном исследовании, изучен аминолит циклокарбонатов различного строения и функциональности (линейного дициклокарбоната, разветвленного трициклокарбоната, ароматического дициклокарбоната)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом и  $\gamma$ -аминопропилметилдиэтоксисиланом. В результате проведенных кинетических исследований было показано, что на скорость реакции аминолита положительно влияет ряд факторов - температура, катализатор, а также избыток амина. Процесс проводился без использования растворителей. Конверсия циклокарбонатов определялась с помощью ИК-спектроскопии.

На основе полученных силилированных уретановых олигомеров синтезированы новые сшитые неизоцианатные полисилоксануретаны (НИПСУ). Были изучены физико-механические и термические характеристики пленочных материалов. Анализ полученных данных показал, что на прочностные характеристики (модуль Юнга, величина относительного удлинения) оказывает влияние как строение органического сегмента, так и плотность узлов силоксановой сетки; процессы терморазложения начинаются при температуре выше 220 °С.

### Список публикаций:

Trankina E.S., Kazantseva A.Yu, Khanin D.A., Lyubimov S.E., Kononova E.G., Andropova U.S., Muzafarov A.M., Polymer Science - Series C. **2023**, 65 (2), 152-161.

**Автор:**

**Казанцева А. Ю. 1.03.2024**

**Руководитель:**

**к.х.н., с.н.с. Транкина Е. С. 1.03.2024**

# МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ ГИДРОТИОЛИРОВАНИЯ И ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

*РАТНИКОВ Андрей Кириллович*

выпускник МФТИ, Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной физики, 2024 г.  
Лаборатория Кремнийорганических Соединений, №304

Наиболее распространенным способом защиты металлов и сплавов от коррозии является нанесение защитных покрытий, чаще всего представляющих собой лакокрасочные материалы (ЛКМ). Основой любого ЛКМ является плёнообразователь. В качестве сырья для плёнообразователей можно использовать нефтеполимерные смолы (НПС) – продукты полимеризации жидких отходов пиролиза. Основные их достоинства – низкая цена и возможность модификации. Но есть и ряд недостатков: цветность, плохая адгезия к металлическим поверхностям, плохие механические характеристики. Недостатки устраняют различными способами модификации НПС по двойным С-С связям.

Наиболее изученные и распространённые реакции присоединения кремнийорганических модификаторов по двойным С-С связям – это гидротиилирование и гидросилилирование. Мы провели ряд реакций гидротиилирования и гидросилилирования различных смол. В качестве модификаторов были использованы меркаптопропилтриметоксисилан (гидротиилирование), триэтоксисилан и коммерческий гидрофобизатор Пента-804 (гидросилилирование). Реакция гидротиилирования перспективнее, гидросилилирование, так как последняя ухудшает цветность продукта, требует более жёстких условий, идёт значительно дольше и подразумевает использование дорогостоящего платинового катализатора.

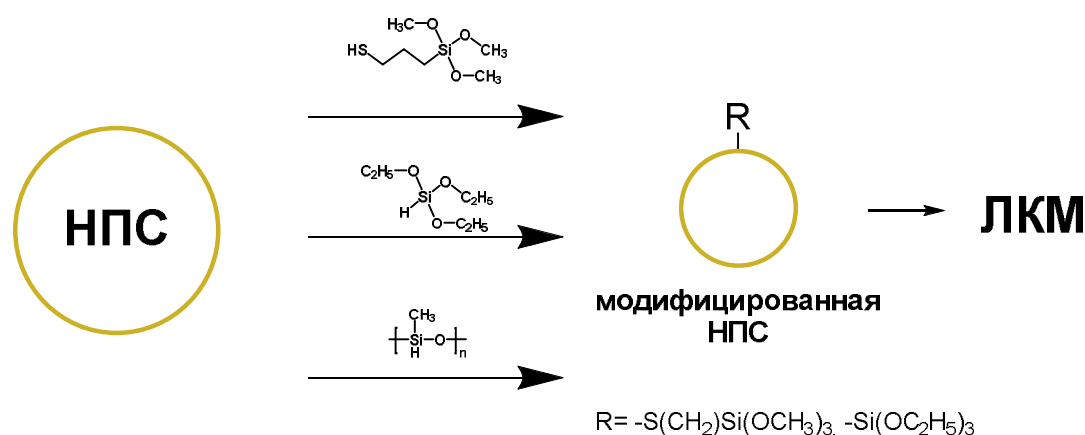


Рисунок 1. Модификация НПС кремнийорганическими модификаторами.

Полученные смолы были охарактеризованы методами ИК, ЯМР и ГПХ. На основе наиболее удачного образца были получены покрытия, исследованные методом импедансной спектроскопии. Их защитная способность также была исследована в камере соляного тумана. Сравнение аналогичных покрытий на основе модифицированных и немодифицированных смол показали, что модифицированное покрытие лучше защищает металл в условиях агрессивной среды.

**Автор:**

**Руководитель:**

Ратников А.К.

к.х.н., с.н.с.

Темников М.Н., 01.03.2024

## ЭЛЕКТРОСПИННИНГОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКОННЫЕ МАТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ: ПОРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

*ВТЮРИНА* *Елизавета Сергеевна*, аспирант 2-го года обучения  
лаборатория **Синтеза гетероциклических полимеров, №308**

Полиакрилонитрил (ПАН) и полигетероарилены, такие как полибензимидазол (ПБИ) и полимер с внутренней микропористостью (ПИМ-1), могут применяться для получения нанопористых электроспиннинговых (ЭС) углеродных нановолоконных (УНВ) матов, используемых в качестве самонесущих электродов в высокотемпературных топливных элементах на полимерной электролитной мембране (ВТ-ПОМТЭ). Варьирование полимерных прекурсоров и условий пиролиза может обеспечить необходимую оптимизацию УНВ для применения в качестве электродов в ВТ-ПОМТЭ. Так, ПАН является наиболее часто используемым полимером для производства УНВ методом ЭС. Благодаря наличию гетероциклов в структуре ПБИ, при пиролизе предположительно может быть достигнута лучшая графитизация, по сравнению с ПАН. ПИМ-1 является интересным из-за внутренней микропористости, возникающей за счет наличия спиро-фрагментов в его структуре. Ранее [1] были получены и охарактеризованы ЭС-УНВ-электроды на основе ПИМ-1 и ПАН, пиролизованные при 900, 1000 и 1200 °С; пиролиз нановолоконного ПИМ-1 при 900-1200 °С приводил к электропроводящим УНВ с более высокими значениями удельной площади поверхности ( $S_{уд}$ ) и удельного объема ( $V_{уд}$ ) микропор ( $d < 2$  нм).

В данной работе [2] были получены маты УНВ на основе ПАН, ПБИ и ПИМ-1 методом ЭС с последующим пиролизом при 1500 °С. Также было проведено сравнение их порометрических характеристик, используя методы адсорбции  $N_2$  (при 77 К) и  $CO_2$  (при 273 К). Для УНВ на основе ПБИ  $S_{уд}$  микропор достигает 919  $m^2/g$  (по данным адсорбции  $CO_2$ ), и 873  $m^2/g$  в соответствии с  $t$ -методом (по данным адсорбции  $N_2$ ). Близкие значения подтверждают более высокую доступность микропор по сравнению с УНВ на основе ПИМ-1, где значения  $S_{уд}$  микропор, полученные по данным адсорбции  $CO_2$  и  $N_2$ , отличаются и указывают на частичную недоступность микропор для азота при низких температурах (77 К). Для композиционного УНВ на основе ПАН, содержащего Ni и Zr,  $S_{уд}$  и  $V_{уд}$  составили 280  $m^2/g$  и 0,094  $cm^3/g$  соответственно (по адсорбции  $CO_2$ ). При этом по данным адсорбции  $N_2$ ,  $S_{уд}$  мезопор составляет только 49  $m^2/g$  при отсутствии микропор, что позволяет охарактеризовать материал как относительно мезопористый с более «закрытой» системой микропор. УНВ были охарактеризованы методами КР-спектроскопии, РФЭС, элементного анализа, электронной микроскопии, также была измерена их электропроводность. Маты УНВ с нанесенными наночастицами платины (Pt/УНВ) были успешно протестированы в качестве электродов (как аноды, так и катоды) для ВТ-ПОМТЭ.

### Список публикаций:

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

[2] E.S. Vtyurina, I.I. Ponomarev, A.V. Naumkin, S.S. Bukalov, R.R. Aysin, Iv.I. Ponomarev, O.M. Zhigalina, D.N. Khmelenin, K.M. Skupov, *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**, 7(4), 4313–4323.

**Автор:**

(Е.С. Втюрина)

**Руководитель:**

(к.х.н. К.М. Скупов)

## **ЭЛЕКТРОСПИННИНГ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН**

**СТУКАЛОВА Мария Петровна**

*аспирант 2-го года обучения*

*лаборатория Асимметрического катализа, №116*

*1.4.3 «Органическая химия»*

*1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»*

*Содоклад к работе Втюриной Елизаветы Сергеевны*

Углеродные материалы (активированный уголь, сажа, графит, графитизированные материалы и т.д.) уже много лет используются в качестве носителя для промышленных катализаторов (например, для Pt/C) [1]. К примеру, для низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) на полимерной протонообменной мембране, для которых используется мембрана Nafion, (работающая при  $<80^{\circ}\text{C}$ ) и механизм протонного переноса через мембрану происходит за счет воды, сажа используется в качестве электрода (носителя электрокатализатора – наночастиц Pt). Из-за необходимости постоянного увлажнения и высоких требований к чистоте водорода (без примесей CO после риформинга), ТЭ на мембране Nafion уступают высокотемпературным ( $150\text{-}200^{\circ}\text{C}$ ) ТЭ на полибензиимидазольной (ПБИ) мембране. Механизм протонного переноса в высокотемпературных ТЭ происходит за счет  $o\text{-H}_3\text{PO}_4$ . Для данного типа ТЭ возможно использование  $\text{H}_2$ , загрязненного CO, и не требуется увлажнения мембранно-электродного блока (МЭБ). Однако, при высоких потенциалах электрод на основе сажи разрушается в кислотной среде во время работы ТЭ. Поэтому, необходима замена на более структурированные углеродные материалы, например, на углеродные нановолокна (УНВ) [2].

Одним из основным этапов получения УНВ является *электроспиннинг*. В отличие от других методов формования, он позволяет производить нановолокна из различных растворов полимеров (а также получать композитные нановолокна). Относительно высокая производительность и простота установки делают данный метод весьма привлекательным как для научной сферы, так и для промышленности. Процесс формирования нановолокна происходит следующим образом: вязкий раствор полимера подается на струну (электрод) при разности потенциалов ( $\sim 30\text{-}70$  кВ). При достижении критического состояния, при котором происходит преобладание отталкивания поверхностного заряда над поверхностным натяжением, происходит формирование конуса Тейлора. Струя вытягивается и при испарении растворителя происходит утоньшение волокна (рис. 1).



*Рисунок 1. Формирование волокон в процессе электроспиннинга.*

Последующими этапами получения УНВ являются стабилизация полученных нановолокнистых матов ( $250\text{-}350^{\circ}\text{C}$ , воздух), а затем карбонизация ( $>800^{\circ}\text{C}$ ). Платинированные УНВ успешно используются в качестве электродов в МЭБ для высокотемпературных ТЭ на мембране ПБИ.

### **Список литературы:**

1. M. Inagaki, Y. Yang and Kang, F., Adv. Mater., 2012, **24**: 2547-2566.
2. A. L. Dicks, J. Power Sources., 2006, **156(2)**, 128-141.

**Автор:**

**Стукалова М.П. 15.03.2024**

**Основной докладчик:**

**Втюрина Е.С. 15.03.2024**



## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич, аспирант 2-го года обучения  
лаборатория Физической химии полимеров, №311

В последние годы перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) являются активной областью исследования, так как менее чем за 10 лет удалось достичь их эффективности, превосходящей традиционные солнечные фотоэлементы на основе кристаллического кремния.

В ПСЭ электрон-транспортный слой (ЭТС) играет значительную роль в стабильности и эффективности солнечного фотоэлемента, он отвечает за перенос заряда от перовскитного фотоактивного слоя к катоду. Наиболее широко известным и активно используемым электрон-транспортным материалом в инвертированных перовскитных гибридных солнечных батареях является РСВМ (Phenyl-C61-butyrac methyl ester). По сравнению с производными фуллерена, нефуллереновые органические полупроводники обладают рядом уникальных преимуществ, таких как разнообразие молекулярной структуры, легкость модификации, регулируемые граничные молекулярные орбитали.

С этой целью, нами, в предыдущем отчетном периоде был синтезирован и охарактеризован ряд полимеров **P1 – P7** основе пирилендиимида, а в текущем расширен еще рядом полимеров **P8 – P15**, которые исследованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ , гель-проникающей хроматографией, элементным анализом, циклической вольтамперометрией и спектроскопией поглощения (Рис.1).

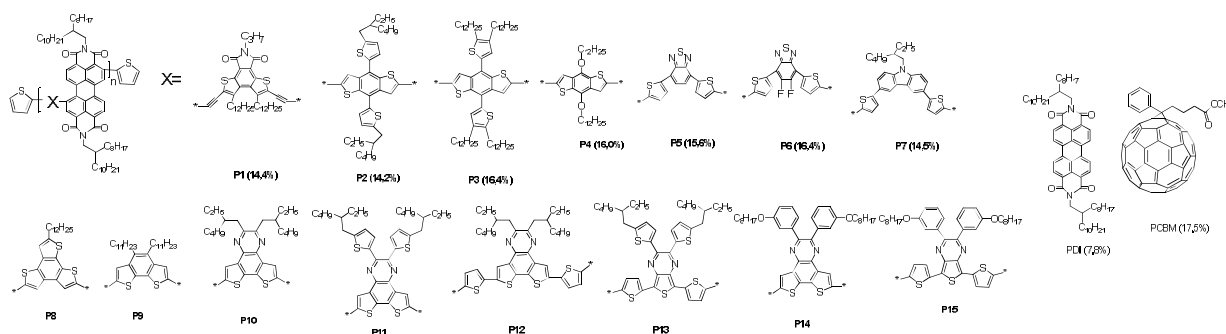


Рисунок 1. Структуры PDI, РСВМ и полученных полимеров (P1-P15). В скобках указан КПД в ПСЭ.

Эффективность ПСЭ с использованием полимеров **P1-P7** в качестве ЭТС в сравнении с реперным РСВМ и PDI (пирилендиимид как индивидуальное вещество) представлена на рисунке 1.

Несмотря на то, что не удалось превзойти показатели устройств с РСВМ, нужно подчеркнуть, что по сравнению с низкомолекулярными производными перилендиимида, сопряженные полимеры демонстрируют существенно более высокие эффективности преобразования света (16,4% против 7,8%). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о перспективности поиска новых материалов для электрон-транспортных слоев на основе полимеров, содержащих блоки PDI.

Автор:  
Руководитель:

(А.Н. Галиуллин)  
(д.х.н. С.А. Кузнецов)

## СТРУКТУРА И СПОСОБЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**БОТЕЗАТУ** Анатолий

аспирант 2-го года обучения

1.4.3 «Органическая химия», 1.4.4 «Физическая химия»

Содоклад к работе Галиуллина Альберта Наилевича

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) привлекают большое внимание исследователей из-за их низкой стоимости изготовления и высокой эффективности преобразования энергии [1]. Подобные солнечные элементы обычно состоят из перовскитного светопоглощающего слоя, электрон транспортного слоя (ЭТС), дырочного транспортного слой (ДТС) и двух электродов (Рисунок 1).



Рисунок 1. Структура перовскитных солнечных элементов.

На данный момент выделяют 3 вида ЭТС: неорганические, фуллереновые и нефуллереновые [2]. Несмотря на высокую востребованность первых двух видов, они характеризуются узким диапазоном уровней НСМО, относительно плохой морфологической стабильностью, высокой стоимостью синтеза и очистки. Нефуллереновые ЭТС, напротив, обладают способностью образовывать однородные пленки, химической стабильностью и гидрофобностью. Ещё одним значительным преимуществом нефуллереновых ЭТС является возможность тонкой настройки электронных и оптических свойств за счёт возможности химического модифицирования. Основными представителями нефуллереновых ЭТС являются производные перилендиимидов, нафталиндиимидов, азаценов и индаценодитиофенов, а также полимеры на их основе. Однако все они сталкиваются с проблемой сильной агрегации, приводящей к ухудшению электронных свойств. Разработка новых ЭТС становится все более важной задачей, так как модифицирование транспортных слоев позволяет существенно влиять на общую производительность устройства [3].

Список литературы:

1. Daizhe Wang, Tengling Ye and Yong Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 20819-20848.
2. Yunhao Fan, Fei Wu and Zhen Li, *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 2544-2550.
3. Yunhao Fan, Fei Wu, Fan Liu and Zhen Li, *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 2544-2550.

Автор:

Основной докладчик:

15.03.24

Ботезату А.

Галиуллин А.Н.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕЗОИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ (СИДНОНОВ).

*Шакуров Иван Иванович*

аспирант 2-го года обучения

Лаборатория **Кремнийорганических соединений** №304.

Процессы гидросилилирования широко применяются для введения функциональных групп в мономеры и силоксановые полимеры. В настоящее время все больше работ направленно на синтез новых полисилоксанов с разнообразными функциональными группировками, обуславливающими различные типы межмолекулярных взаимодействий за счет водородных связей, диполь-дипольного связывания и т.д., на основе которых могут быть разработаны стимул-чувствительные материалы различного назначения. Мезоионные соединения обладают уникальным электронным строением, необычными физико-химическими свойствами (высокий дипольный момент и коэффициент экстинкции), а также широким спектром биологической активности. Введение их в структуру полиорганосилоксанов может не только улучшить межмолекулярное взаимодействие, отвечающее за изменение физико-механических свойств, а также придать характеристики (фунгицидные, бактерицидные и др.) несвойственные традиционным полимерам.

В представленной работе изучена реакционная способность сиднонилзамещенных силанов, имеющих гидридные или винильные группировки, в процессе гидросилилирования (Рис.1).

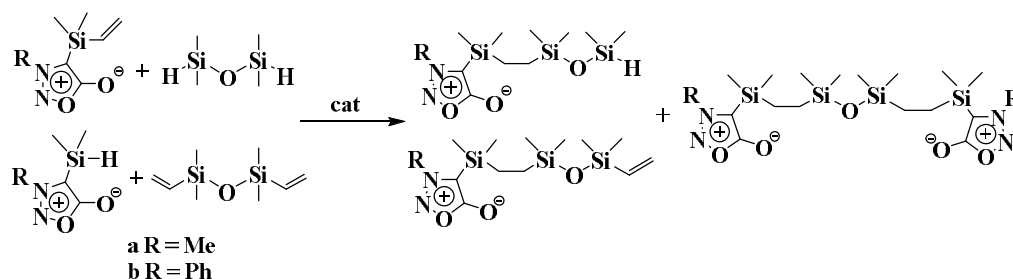


Рис.1. Схема реакции гидросилилирования на модельных дивинилтетраметилдисилоксане и тетраметилдисилоксане.

В качестве катализаторов были исследованы различные соединения платины ( $[Pt]^0$ ,  $H_2PtCl_4$ ,  $Cr_2PtCl_2$ ) и родия ( $Rh[P(C_6H_5)_3]_3Cl$ ). Показано, что процесс гидросилилирования с использованием катализатора на основе родия позволяет получить продукты моноприсоединения с высокими выходами. При использовании платинового катализатора  $Cr_2PtCl_2$  реакция протекает не селективно с образованием продуктов как моноприсоединения, так и дисиднонил-замещенные силоксаны.

Автор:

Шакуров И.И.

Руководитель:

к.х.н., с.н.с. Гранкина Е. С. 29.02.2024

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ: МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна

аспирант 2-го года обучения

1.4.3. Органическая химия

Содоклад к работе Шакурова Ивана Ивановича

Полиорганосилоксаны (далее ПОС) представляют собой широкий класс соединений, обладающих термической и окислительной стабильностью, газопроницаемостью, физиологической инертностью и влагостойкостью<sup>[1]</sup>. Благодаря такой комбинации свойств материалы на их основе активно используются в разных областях. Однако полисилоксаны обладают рядом недостатков, прежде всего, невысокими механическими характеристиками, вызванными слабым межмолекулярным взаимодействием цепей. Поэтому существует необходимость в модификации полисилоксанов для расширения применения материалов на их основе<sup>[2]</sup>. Улучшение физико-химических характеристик ПОС может быть достигнуто за счёт создания дополнительных межмолекулярных взаимодействий, что подразумевает введение полярных групп. Получение ПОС посредством предварительной функционализации мономеров может осуществляться для ограниченного числа полярных групп, последующая полимеризация таких мономеров может приводить к их деструкции и образованию побочных продуктов. Поэтому наиболее эффективной стратегией функционализации ПОС является осуществление предварительного синтеза силоксанов с заместителями, способными вступать в дальнейшие реакции введения полярных групп. Такими заместителями являются группы Si-H и Si-Vin (Vin- = винил-).

Реакция каталитического гидросилилирования (Схема 1, а) – важнейший процесс создания связи Si-C взаимодействием группы Si-H в исходном полимере и непредельных органических соединений. Вариативность заместителей ограничивается возможным ингибированием катализатора, что преодолевается использованием защитных групп<sup>[3]</sup>. Функционализация ПОС присоединением нуклеофильных агентов к связи Si-Vin представлена реакциями гидротииолирования<sup>[4]</sup> и гидрофосфинирования (Схема 1, б)).

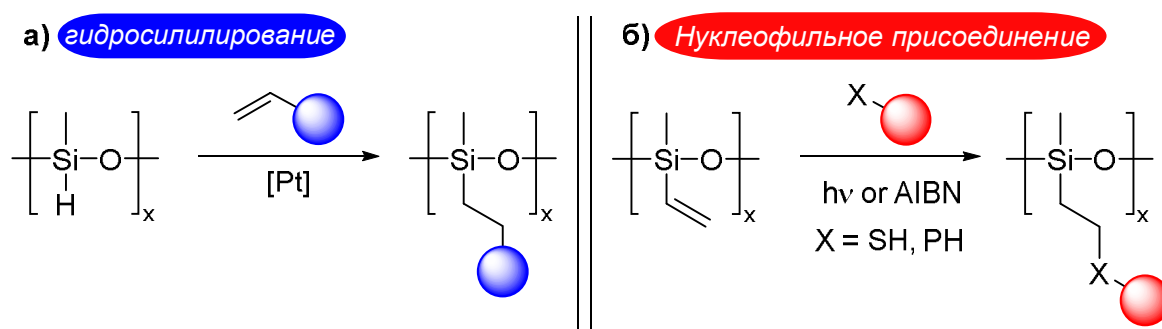


Схема 1. Реакции введения полярных функциональных групп.

### Список литературы

- [1] I. A. Cherepanov, E. S. Trankina, N. G. Frolova, I. A. Godovikov, K. A. Lyssenko, *J. Organomet. Chem.* 2020, **923**, 121349.
- [2] E. S. Trankina, N. G. Frolova, I. A. Godovikov, I. A. Cherepanov, *INEOS OPEN*, 2020, **3**, 35–42.
- [3] B. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, A. Ratsimihety, in *Silicon-Containing Polym.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2000, pp. 79–112.
- [4] Y. Sheima, Y. Yuts, H. Frauenrath, D. M. Opris, *Macromolecules*, 2021, **54**, 5737–5749.

Автор:

(Балалаева А.И.), 15.03.2024

Основной докладчик:

(Шакуров И.И.), 15.03.2024

**ВМС**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХИТОЗАНА С ПОЛИКИСЛОТАМИ И БЕЛКОМ  
В СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ**

***ТИЩЕНКО** Никита Андреевич*  
аспирант 4-го года обучения  
лаборатория **Физической химии полимеров, №311**

Хитозан – биосовместимый аминокислотосодержащий полисахарид природного происхождения, обладающий антимикробной активностью. Существенным ограничением для создания лекарственных форм на основе хитозана является потеря им растворимости выше значений рН 6.2-6.5. Решением данной проблемы является частичное гомогенное реацетилирование, приводящее к статистическому распределению N-ацетил-D-глюкозаминных звеньев по цепи и повышению растворимости хитозана в щелочных средах.

В нашей работе исследуется взаимодействие реацетилированных короткоцепных хитозанов (РА-ХИ) с поликислотами, золев золотом, стабилизированным сополимером этилена и малеиновой кислоты (ЭМК), и бычьим сывороточным альбумином (БСА) при рН 7.4. На первом этапе нами было показано, что РА-ХИ образует полиэлектролитный комплекс (ПЭК) со слабой поликислотой карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ) в слабощелочной среде. Основным механизмом взаимодействия является ион-парное связывание, сопровождающееся переносом протонов с буферного вещества на хитозан.[1]

За отчетный период проведено изучение особенностей связывания РА-ХИ с ЭМК, золев золотом (ЭМК-Ау) и бычьим сывороточным альбумином (БСА). Показано, что взаимодействие с ЭМК происходит в 2 этапа и приводит к образованию устойчивых коллоидных растворов. Образование комплексов сопровождается переносом протонов с буферного вещества на хитозан. Взаимодействие РА-ХИ с ЭМК-Ау в главных чертах подобно взаимодействию с ЭМК. Исследование процесса комплексообразования БСА с РА-ХИ выявило, что увеличение степени ацетилирования от 24 до 40% приводит к изменению механизма связывания от электростатического к гидрофобному. Повышение ионной силы до 0.15M NaCl подавляет процесс комплексообразования как с белком, так и с КМЦ. Показано, что при образовании растворимых комплексов РА-ХИ/БСА не происходит изменений во вторичной структуре белка.

[1] Blagodatskikh, I. V., Vyshivannaya, O. V., Tishchenko, N. A., et al. //International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – V. 243 – P. 125277

Автор:

Тищенко Н.А

Руководитель:

д.х.н., в.н.с. Благодатских И.В. 28.02.2024

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА

**ФРОЛОВ Михаил Алексеевич**

Аспирант 2-го года обучения

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

Содоклад к работе Тищенко Никиты Андреевича

Хитозан представляет собой линейный полисахарид, состоящий из звеньев глюкозамина и N-ацетилглюкозамина посредством  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) связей, статистически или блочно распределенных по всей цепи биополимера. Получают его путем деацетилирования хитина – природного полисахарида, который встречается в экзоскелетах ракообразных, насекомых и грибов. После процесса деацетилирования хитозан обладает высокой плотностью положительных зарядов в кислой среде, за счет протонирования аминогрупп входящих в основную цепь.

Полиэлектролиты – это макромолекулы, несущие большое количество заряженных функциональных групп. Разнозаряженные полиэлектролиты могут образовывать друг с другом полиэлектролитные комплексы (ПЭК) за счёт электростатических взаимодействий (Схема 1). Обладая положительным зарядом, хитозан способен образовывать ПЭК с множеством различных полианионов, а биосовместимость и широкая доступность хитозана позволяет применять ПЭК на его основе в качестве носителя лекарственных веществ.

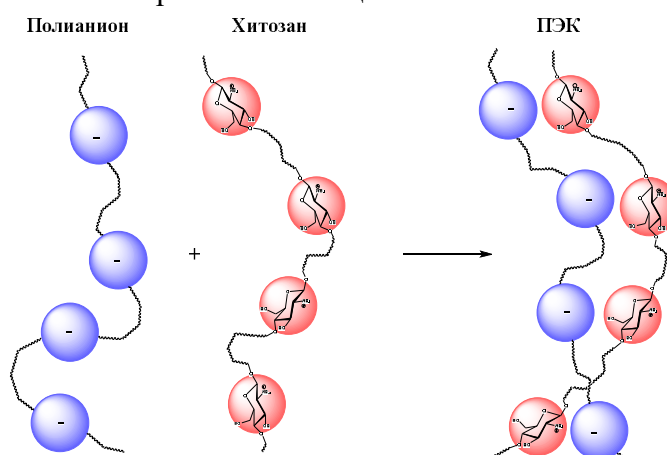


Схема 1. Образование ПЭК из полиэлектролитов.

Примером могут служить мукозальные вакцины, когда иммунный ответ инфицированных слизистых оболочек вызывается за счёт нанесения препарата на их поверхность. Другой областью применения является доставка белковых лекарств таких, как инсулин, в организм без использования неинвазивных методов и минуя агрессивную среду желудочно-кишечного тракта. Наночастицы ПЭК на основе хитозана способны проходить через плазматические мембраны клеток, что позволяет использовать их как носитель действующего компонента в онкотерапии, антиретровирусной терапии и как невирусный вектор доставки генов.

### Список литературы:

- а) Y. Luo and Q. Wang, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2014, **64**, 353–367.
- б) D. Wu, L. Zhu, Y. Li, X. Zhang, S. Xu, G. Yang and T. Delair, *Carbohydr. Polym.*, 2020, **238**, 116126.

**Автор:**

**Основной докладчик:**

Фролов М.А.

Тищенко Н.А.

15.03.24

# СИНТЕЗ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

СУХОВА Екатерина Алексеевна

выпускник МФТИ, Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной физики, 2024 г.  
лаборатория Макромолекулярной химии, № 301

Химия, строение и окислительно-восстановительные свойства ферроценсодержащих дендримеров привлекают большой интерес исследователей за счет потенциального применения данных систем в молекулярной электронике, катализе и в качестве сенсоров ионов. В таких соединениях электронные свойства ферроценильного фрагмента усиливаются за счет положительного дендритного эффекта, что позволяет добиться проявления полезных качеств, не наблюдающихся для одиночных ветвей дендримера или аналогичных полимеров.

Ранее нами было показано, что редокс-активные полифениленовые дендримеры даже младших генераций могут эффективно использоваться для создания модифицированных электродов, поверхность которых покрыта слоем адсорбированного дендримера. Однако такие макромолекулы оказались нечувствительны к присутствию ионов из-за значительного расстояния между рецепторной группой (триазольным циклом) и ферроценилом (Рис. 1а). Поэтому цель настоящей работы заключалась в разработке электрохимически обратимой дендритной системы с близким расположением данных групп (Рис. 1б), способной к эффективному детектированию ионов.

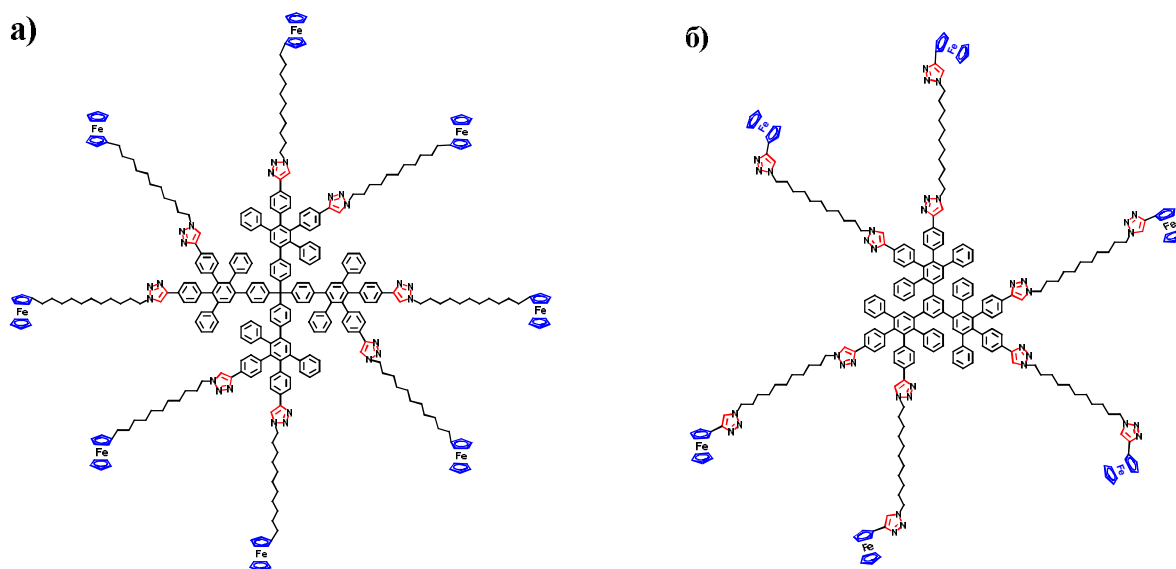


Рисунок 1. Ферроценсодержащие полифениленовые дендримеры

Дендример получали в мягких условиях Cu(I)-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения. Строение и состав продукта были подтверждены с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии ЯМР, MALDI-ToF масс-спектрометрии и элементного анализа. С помощью метода циклической вольтамперометрии было установлено, что процесс окисления/восстановления дендримера является электрохимически обратимым, а сформированный на основе данного дендримера модифицированный электрод способен детектировать ионы  $\text{Pd}^{2+}$  и  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ .

Автор:

Е.А. Сухова

Руководитель:

к.х.н. Е.С. Чамкина, 01.03.2024

## ПОЛИФЕНИЛЕНПИРИДИНЫ И ПИРОПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

КОВАЛЕВА Мария Алексеевна

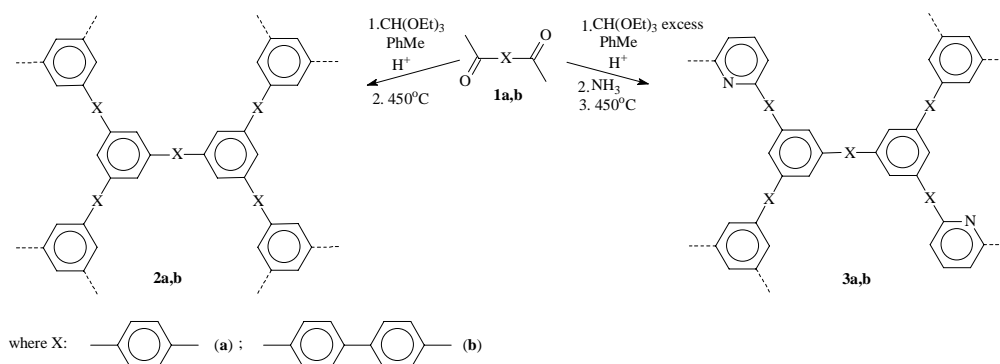
Студент 6 курса МИТХТ им. М. В. Ломоносова

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов, №314

В последнее время большое внимание уделяется полисопряженным азотсодержащим полимерам, которые рассматривают как прекурсоры для изготовления компонентов электрохимических источников тока. Целью настоящей работы являлось изучение возможности синтеза полифениленпиридинов ранее неописанным методом и первичный анализ строения и свойств этих полимеров.

Условия получения полифениленпиридинов первоначально тестировали на модельной реакции гомоконденсации ацетофенона в присутствии ортомуравьиного эфира и кислотного катализатора. Было установлено, что в зависимости от условий проведения реакции полимеробразующими фрагментами являлись фентриильный, фениленовый и дизамещенная пирилиевая соль, которая под действием аммиака превращалась в пиридин.

Полимеры синтезировали на основе дифункциональных мономеров – *n*-диацетилбензола (**1a**) и 4,4'-диацетилбифенила (**1b**). В зависимости от условий проведения реакции получались либо полифенилены (**2**), либо полифениленпиридины (**3**).



Строение полимеров подтверждалось с помощью данных ИКС и элементного анализа, по данным которого содержание азота в полимерах достигало  $\approx 4\%$ , что соответствовало соотношению пиридиновых и фентриильных колец 1:3.

Проведено изучение строения и свойств термообработанных при различных температурах полифениленпиридинов. Так, например, исследования проведенные нами с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что азот в пирополимерах, полученных при 800 и 1000°C, на основе синтезированных полифениленпиридинов на 90% находится в графито- и пиридиноподобном виде.

## Список публикаций

1. M. A. Kovaleva, A. I. Kovalev, I. A. Khotina. Alternative pathways of the reaction of acetophenone and triethyl orthoformate // Russ. Chem. Bull., — 2023, V. 72, P. 1186-1191.
2. A. I. Kovalev, I. A. Khotina, M. A. Kovaleva, A. V. Naumkin, I. S. Ionova, Ya. O. Mezhuev. Polyphenylenepyridines based on acetyl aromatic compounds // J. Comp. Sci., — 2023, V. 7, 359.
3. A. I. Kovalev, S. A. Babich, M. A. Kovaleva, N. S. Kushakova, Z. S. Klemenkova, Z. K. Blinnikova, A. Yu. Popov, I. A. Khotina. Microporous Polymers Based on Rigid-Chain Di- and Triacetyl Aromatic Compounds // Polym. Sci., Ser. B, — 2022, V. 64, P. 155-160.

Автор:

Ковалева М. А., 19.02.2024

Руководитель:

д.х.н., вед. научн. сотр. Хотина И. А., 19.02.2024



# ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫХ, НЕФУЛЛЕРЕНОВЫХ АКЦЕПТОРОВ НА ОСНОВЕ БИС-ДИТИОФЕНПИРРОЛОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

**ШИКИН Дмитрий ЯКОВЛЕВИЧ**

аспирант второго года обучения

лаборатория **Физической химии полимеров, № 311**

За последнее несколько лет, нефуллереновые акцепторы (НФА) с высоким коэффициентом поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях (NIR) привлекли большое внимание исследователей, благодаря следующим причинам: (1) солнечному спектру принадлежит около 50 % интенсивности излучения в области NIR, потому разработка органических полупроводников с Eg 1,5 эВ (начало поглощения 825 нм) до 1.2 эВ (начало поглощения 1000 нм) является желательной, поскольку расширяется поглощение в сторону NIR, что приводит к относительно высокой плотности тока короткого замыкания, и как следствие, высокой эффективности ПСФ, (2) НФА-NIR демонстрируют более сильные дипольные моменты и более низкие энергии связи экситонов, (3) эти материалы могут стать основой будущей технологии “интегрированные в здания полупрозрачные энергогенерирующие модули”. На сегодняшний день наиболее успешными нефуллереновыми акцепторами являются молекулы, имеющие акцептор-донор-акцепторную (A-D-A) структуру, которая позволяет манипулировать дизайном НФА, морфологией и даже оптоэлектронным процессом, включая внутримолекулярный перенос заряда (ICT). Отметим, что такие широко изученные НФА типа A-D-A (ITIC и его аналоги), обычно используют в качестве центрального ядра (D) громоздкие конденсированные блоки, которые гарантируют планарность основной цепи с алкильными боковыми заместителями для подавления чрезмерной самоагрегация и получения идеальной морфологии. Однако конденсированные лестничные молекулы требуют сложных этапов синтеза, что приводит к низкому выходу и высоким материальным затратам, что не способствует коммерческому применению. Разумно полагать, что должны быть другие альтернативы таким широко изученным конденсированным НФА.

Исходя из выше изложенных соображений, в этой работе разработаны новые неконденсированные нефуллереновые акцепторы NFA-4 и NFA-5 на основе предложенной нами стратегии построения НФА структуры A-D-D'-D-A с плоской геометрией (рис. 1).

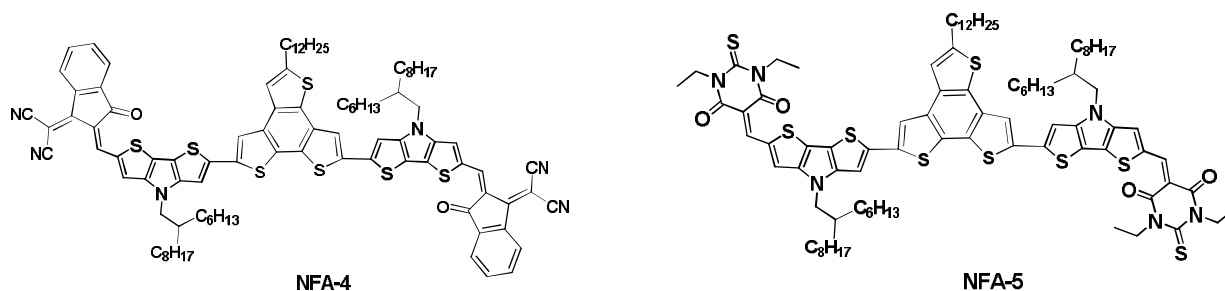


Рисунок 1. Нефуллереновые акцепторы типа A-D-D'-D-A

[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. 01.03.2024

Руководитель:

д.х.н., в.н.с.

Кештов М.Л. 01.03.2024

## ДИЗАЙН АКЦЕПТОРОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

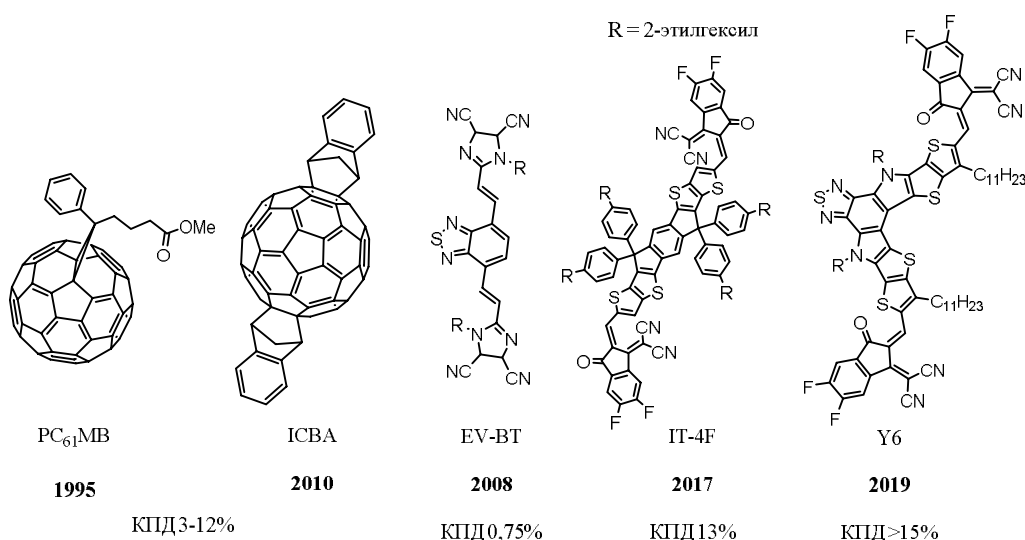
**ГОГОЛЕВ** Илья Александрович

аспирант 2-го года обучения

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Шикина Дмитрия Яковлевича

В течение двух последних десятилетий в качестве акцепторных элементов для органических солнечных батарей использовались производные фуллеренов  $PC_{61}BM$  и  $PC_{71}BM$ . Основными свойствами подобных акцепторов являются большое сродство к электрону, высокая подвижность электронов, способность формировать благоприятные наноразмерные морфологические сети и изотропия переноса заряда [1,2]. Нефуллереновые акцепторы (НФА), напротив, обладают меньшим сродством к электронам (что уменьшает вероятность образования т.н. «электронных ловушек»), они дешевле, а их физические свойства можно тонко настраивать, изменяя структуру [3]. В частности, переход от фуллереновых акцепторов к нефуллереновым позволяет расширить диапазон поглощения фотоэлементов в ближнюю ИК-область спектра [4]. Главным недостатком фотоэлементов на основе НФА до недавнего времени была сравнительно низкая эффективность, однако за последние десять лет такие фотоэлементы уже опередили свои фуллереновые аналоги по этому показателю, как видно из Рисунка 1.



**Рисунок 1.** КПД фотоэлементов на основе популярных акцепторов.

### Список литературы:

1. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., & Heeger, A. J. *Science*, 1995, **270**, 1789-1791.
2. Gurney, R. S., Lidzey, D. G., & Wang, T. *Reports on Progress in Physics*, 2019, **82**, 036601
3. Zhang, J., Tan, H. S., Guo, X., Facchetti, A., & Yan, H. *Nature Energy*, 2018, **3**, 720-731.
4. Yuan, J., Zhang, Y., Zhou, L., Zhang, G., Yip, H. L., Lau, T. K., & Zou, Y. *Joule*, 2019, **3**, P. 1140-1151.

**Автор:**

**Основной докладчик:**

Гоголев И.А.

Шикин Д.Я.

14.03.2024

# СИНТЕЗ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ С РАЗНООБРАЗНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

*ГАЖЕЕВ Сорол Тумэнович*

аспирант 1-го года обучения  
лаборатория **Стереохимии сорбционных процессов, №314**

Сверхсшитый полистирол нашёл бурное применение в клинической практике как гемосорбент. Среди других гемосорбентов сверхсшитые полимеры выгодно отличаются хорошей гемосовместимостью и высокой способностью поглощать как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные токсины различной полярности. Теория гемосорбции не поспевает за активным применением этих материалов в медицине, и связью структуры с биологическим воздействием.

Целью диссертационной работы является разработка сверхсшитых гемосорбентов с различной пористостью и изучение влияния структуры сетки на сорбционные свойства и гемосовместимость. Задачей этого года, является изучение условий синтеза исходного сополимера стирола с дивинилбензолом на пористость сверхсшитых продуктов.

Были синтезированы сополимеры стирола с 3 и 7 % дивинилбензола (**1**, Рис. 1), в присутствии следующих порогенов: толуол, октан, изобутанол и их смеси. В присутствии порогена – осадителя полистирола (октан, изобутанол), образуются макропористые сополимеры. Если порогеном выступает смесь толуола с приведёнными растворителями, образуются гелевые сетки. Также получают сорбенты со скрытой пористостью, поры которых коллапсируют при сушке материала.

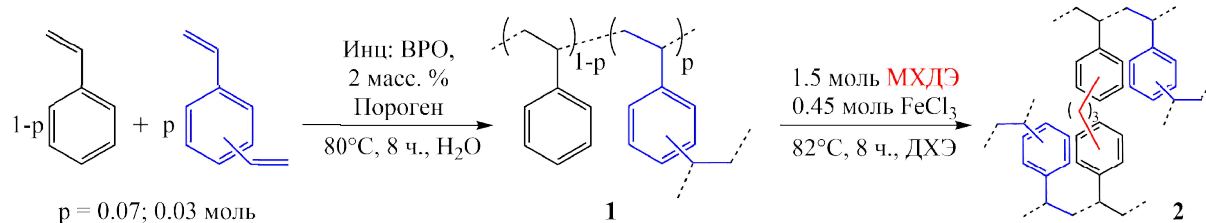


Рис. 1. Схема двухстадийного синтеза гемосорбента

Последующая сшивка этих сополимеров в набухом состоянии с помощью монохлордиметилового эфира в присутствии  $\text{FeCl}_3$  приводит к образованию жёсткой сетки **2**, в которой сохраняются все поры исходного сополимера. Перспективным сополимером является сетка, содержащая 7 мол. % дивинилбензола, полученный в присутствии смеси порогенов (1 об. мономеров :  $\frac{2}{3}$  об. октана :  $\frac{1}{3}$  об. толуола). Гемосорбент полученный на его основе обладает высокой удельной поверхностью  $1300 \text{ м}^2/\text{г}$ , в нём присутствуют микро, мезо и макропоры с суммарным объёмом  $0.95 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Автор:

Гажеев С.Т.

Руководитель:

к.х.н., н.с. Попов А.Ю., 01.03.2024

# СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛЬНЫЙ ГЕМОСОРБЕНТ

**БУБНОВА Александра Сергеевна**

аспирант 1-го года обучения

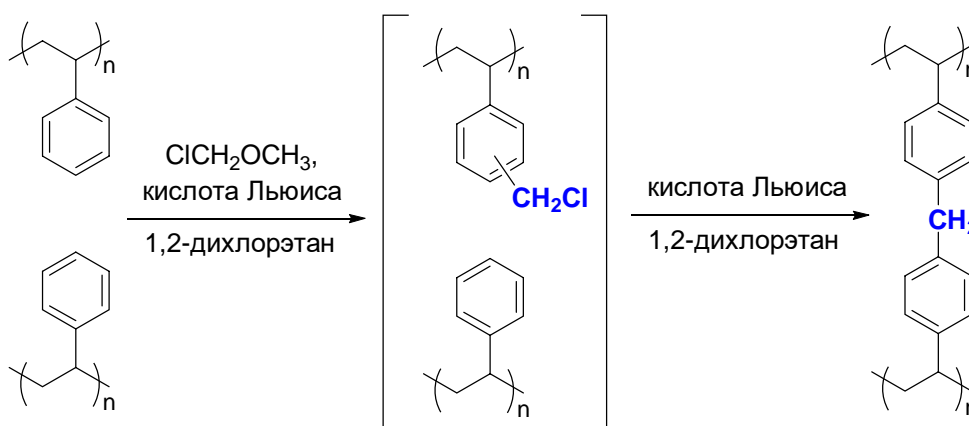
1.4.3. Органическая химия

Содоклад к работе Гажеева Сорола Тумэновича

Сшитыми (сетчатыми) полимерами называются высокомолекулярные соединения, обладающие поперечными связями, вследствие чего их макромолекулярная структура образует единую пространственную сетку. В конце 1960-х В.А. Даванковым была выдвинута принципиально новая идея синтеза сшитых полимеров. Результатом этого подхода стало появление сверхсшитого полистирола (степень сшивки более 40%), обладающего уникальными свойствами - развитой пористостью и способностью набухать в любых жидких и газообразных средах.

Принцип синтеза заключается в сшивании сольватированных цепей сополимера стирола с дивинилбензолом большим числом конформационно жестких мостиков-распорок, фиксирующих в пространстве полимерные цепи, вследствие чего они теряют подвижность. Возникающие при удалении растворителя внутренние напряжения в какой-то момент останавливают сжатие сетки, что приводит к образованию большого свободного объема. Общий подход к синтезу сверхсшитого полистирола приведен на схеме 1.

Схема 1



Сформированная таким образом структура жесткой ажурной сетки обуславливает описанные выше уникальные свойства сверхсшитого полимера, благодаря которым он широко применяется в качестве сорбента как в промышленных процессах, так и в аналитической химии. Кроме этого, сверхсшитый полистирол обладает великолепной гемосовместимостью и способен сорбировать белки с молекулярной массой от 5 до 60 кДа. Данные свойства позволяют использовать сверхсшитый полистирол в клинической практике как гемосорбент, в частности для удаления из крови больных сепсисом цитокинов и эндотоксинов, высокая концентрация которых приводит к септическому шоку.

Список используемой литературы:

- М.Р. Tsyurupa, V.A. Davankov, *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66, 768-779.
- J. Huang, S. R. Turner, *Polymer Reviews*, 2018, 58, 1-41.
- М. П. Цюрупа, З. К. Блинникова, Л.А. Павлова, А. В. Пастухов, В. А. Даванков, *Лаборатория и производство*, 2020, 11, 86-96.
- В. А. Даванков, М. П. Цюрупа, Л. А. Павлова, А. В. Пастухов, *Природа*, 2021, 4, 3-11.
- N. Y. Anisimova, *Immunological Pathogenesis of Sepsis and Use of Hemosorption for Treatment of Cancer Patients with Sepsis*, Nova Biomedical, New York, 2014.

Автор:

(Бубнова А.С.), 15.03.24

Основной докладчик:

(Гажеев С.Т.) 15.03.24

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

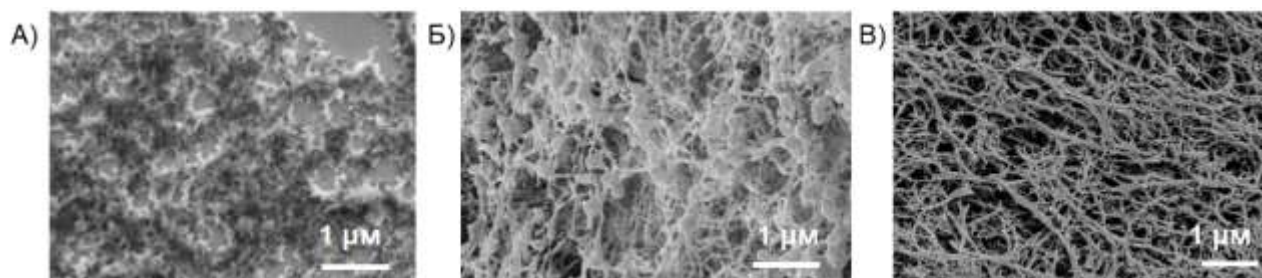
*ГОЛУБКОВ Сергей Сергеевич*

аспирант 3-го года обучения

лаборатория **Физической химии полимеров, №311**

Коллоидные гели на основе наночастиц (НЧ) востребованы для применения в биомедицине, косметической и пищевой промышленности. Их механические и реологические свойства, размер и форму пор, скорость формирования геля можно регулировать, изменяя соотношение компонентов. Было показано, что коллоидные гели на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) вследствие ее анизотропной формы имеют фибриллярную структуру (Рис. 1В), в то время как коллоидные гели на основе изотропных частиц, например, латексов, имеют структуру фрактальной сетки (Рис. 1А). В данной работе исследуется структурный переход от фибриллярных структур к кластерам в гелях на основе смеси изотропных и анизотропных частиц. Для количественного описания структур используется величина фрактальной размерности, позволяющая сделать предположение о механизме гелеобразования.

Гели получали из смеси изотропных положительно и отрицательно заряженных латексов на основе 1Н,1Н,5Н-октафторпентил метакрилата (Flu), а в качестве анизотропных наночастиц использовали коммерческую НКЦ, полученную кислотным гидролизом. Были исследованы диаграммы состояния гелей 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. %.



**Рисунок 1.** СЭМ-изображение внутренней структуры геля на основе изотропных частиц (А), смеси изотропных и анизотропных частиц (Б) и анизотропных частиц (В).

Все изученные гели были исследованы на реометре и обладали тиксотропными свойствами. Структура гелей согласно данным сканирующей электронной микроскопии (Рис.1) была фибриллярной для геля с соотношением НКЦ/латекс равным 2.0 и нефибриллярной для геля с преобладанием латексных частиц. Для всех материалов была определена фрактальная размерность методом малоуглового рентгеновского рассеяния (Курчатовский Источник Синхротронного Излучения) и показано, что она лежит в пределах от 2,1 до 2,7 ед., из чего следует вывод о реализации реакционно-ограниченного механизма гелеобразования.

**Автор:**

**Руководитель:**

1.03.2024

С.С. Голубков

к.х.н, Морозова С.М.

## ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

*КУЛИКОВА Василиса Андреевна*

*Аспирант 1-го года обучения*

*1.4.4 Физическая химия, 1.4.8 Химия элементоорганических соединений  
со доклад к работе Голубкова Сергея Сергеевича*

Наночастицы представляют огромный интерес для науки в связи с наличием специфических свойств, обусловленных их малым размером, но при этом большой площадью поверхности. Это делает их крайне привлекательными для разработки новых оптических материалов, медицинской диагностики и доставки лекарственных препаратов, катализа и других областей науки и промышленности.



Рисунок 1. Классификация методов получения наночастиц

Методы получения наночастиц можно разделить на две категории: физические («сверху-вниз») и химические («снизу-вверх») (Рис. 1) [1]. К первой категории относятся методы, основывающиеся на измельчении исходного материала. Однако, такие методы, как правило, имеют ограничения по форме и размерам получаемых частиц. Химические методы, напротив, основываются на сборке молекул в наноструктуру, что позволяет получать частицы меньших размеров. Одним из широко используемых химических способов получения наночастиц является эмульсионная полимеризация. Основное преимущество данного подхода – возможность образования стабильной системы, не нуждающейся в постоянном перемешивании, а также относительная дешевизна и простота метода. Эмульсионная полимеризация является важным способом синтеза органических наночастиц типа ядро-оболочка [2]. Химическими методами можно получать наночастицы и более сложной морфологии, такие как нанокристаллическая целлюлоза, представляющая собой наностержни. Простым и доступным способом получения нанокристаллов целлюлозы является кислотный гидролиз микрокристаллической целлюлозы [3].

### Литературные источники:

[1] N. Abid et al., *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, **300**, 102597.

[2] R. G. Chaudhuri and S. Paria, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 4, 2373–2433.

[3] J. M. Buffa, U. Casado, V. Mucci, M. I. Aranguren, *Cellulose*, 2019, **26**, 2317–2332.

Автор:

Куликова В.А., 12.03.24

Основной докладчик:

Голубков С.С., 12.03.24

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ХИТОЗАНА В БИФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА/УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ И ИХ СТАБИЛЬНОСТЬ *IN VIVO*

**ПЕРЕПЕЛКИН Евгений Игоревич**

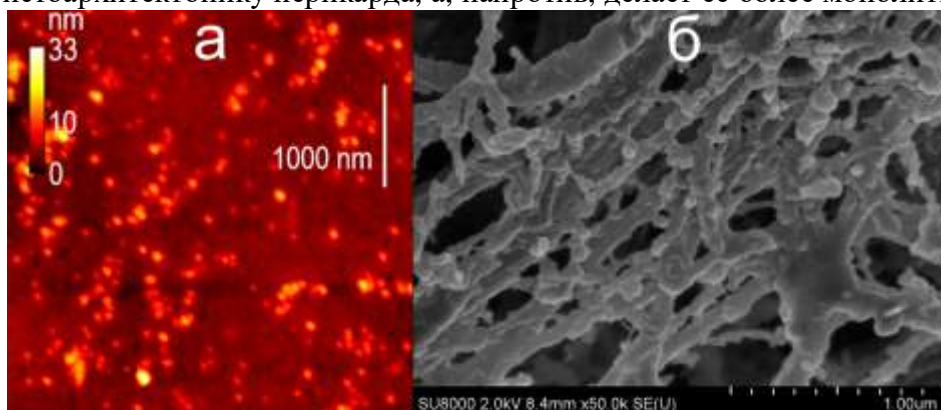
аспирант 1-го года обучения

лаборатория **Физической химии полимеров, № 311**

В современных биомедицинских технологиях уделяется большое внимание созданию новых гибридных биоматериалов с улучшенными функциональными свойствами. Особый интерес представляют биоматериалы с полимерными покрытиями, полученные в биосовместимых самонейтрализующихся растворителях [1,2].

Исследование было направлено на разработку и оптимизацию методик получения и нанесения на ксеноперикард наночастиц хитозана в угольной кислоте под давлением, а также на изучение влияния покрытия на функциональные свойства модифицированного биокомпозита.

Были получены стабильные наночастицы хитозана с ванкомицином размером ~60 нм (Рис. 1). Методом радиоактивных индикаторов установлено, что при давлении  $\text{CO}_2$  30 МПа наблюдается максимальный выход наночастиц ~85%, а эффективность загрузки антибиотика в наночастицы достигает ~30%. Было также определено, что снижение pH среды до значений, характерных для инфекционного заражения, стимулирует высвобождение антибиотика дополнительно на ~15%. После нанесения наночастиц на ксеноткань в угольной кислоте при давлении  $\text{CO}_2$  30 МПа механические прочностные характеристики были сохранены, а рост патогенной биопленки на поверхности биоимпланта был полностью подавлен. Гистологический анализ показал, что нанесение наночастиц в бифазной системе  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  не разрушает гистоархитектонику перикарда, а, напротив, делает её более монолитной.



**Рисунок 1.** а – АСМ-микрография наночастиц хитозана с ванкомицином, нанесенных на модельную подложку, б – СЭМ-изображение ксеноткани с покрытием на основе наночастиц.

Модельное *in vivo* исследование показало, что после 12 недель эксперимента в биокомпозите остаётся ~50% ванкомицина и ~25% хитозана от общего количества импрегнированного препарата. Таким образом, скорость десорбции полимера из биокомпозита в два раза меньше, чем антибиотика. Что свидетельствует о надежном инкапсулировании ванкомицина в полимерные наночастицы.

## Список публикаций:

[1] E.I. Perepelkin, I.S. Chaschin, et al., *European Polymer Journal*, 2023, **193**, 112104.

[2] I.S. Chaschin, E.I. Perepelkin, V.I. Dyachenko, *Polymer Science, Series B*, 2023, **65**, 307-318.

**Автор:**

**Руководитель:**

Перепелкин Е.И.

Чащин И.С.

01.03.2024

# МОДИФИКАЦИЯ БИОПРОТЕЗОВ КЛАПАНОВ СЕРДЦА ПРЯМЫМ НАНЕСЕНИЕМ ХИТОЗАНОВОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ БИФАЗНОЙ СИСТЕМЫ CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

**КОВАЛЕНКО** Сергей Александрович  
аспирант 1-го года обучения

1.4.8 Химия элементоорганических соединений, 1.4.4. Физическая химия  
Содоклад к работе Перепелкина Евгения Игоревича

В мировой кардиохирургической практике все с большей интенсивностью используют ксеногенные биологические протезы клапанов сердца, основу которых представляет достаточно прочный и эластичный коллагеновый материал – стабилизированный глутаровым альдегидом (ГА) бычий или свиной перикард [1]. Главными проблемами таких биоимплантов являются кальциноз и инфекционный эндокардит, приводящие к потере работоспособности и разрывам створок протеза, и, в конечном итоге, к необходимости его замены через относительно малый промежуток времени. Одним из решений данной проблемы является структурно-химическая модификация коллагеновой основы биопротеза, например, полимерным покрытием [2,3].

Перспективной основой для такого покрытия является биополимер хитозан, обладающий сочетанием антимикробности и биосовместимости [4]. Хитозановое покрытие, нанесённое на коллагеновую матрицу, имеет высокую стабильность, вследствие ковалентного связывания аминогрупп хитозана со свободными остаточными альдегидными группами ГА, присутствующими на поверхности коллагеновой матрицы, а также вследствие электростатического взаимодействия положительно заряженных макромолекул хитозана и отрицательно заряженной коллагеновой матрицы (Рисунок 1).



**Рисунок 1.** Схема связывания хитозана с ксенотканью, стабилизированной ГА.

Как правило, такие покрытия получают и наносят в уксусной кислоте, однако, ранее был предложен новый подход к модификации биопротезов путем прямого нанесения хитозана в бифазной системе CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Уникальной особенностью углекислоты является то, что в условиях высокого давления CO<sub>2</sub> этот растворитель обладает стерилизующими свойствами, а после окончания процесса и декомпрессии CO<sub>2</sub>, являющийся газом в нормальных условиях, полностью и самопроизвольно покидает продукт. Это безопасное и простое решение проблемы остаточного растворителя важно для областей, требующих сверхчистых условий, включая медицину. Использование углекислоты позволяет создать покрытие, устойчивое к кальцинозу, укрепляющее ткань биопротеза за счет проникновения полимера внутрь пористой матрицы, а также улучшающее биосовместимость ГА-стабилизированного перикарда [5].

## Список литературы:

1. R.A. Manji, B. Ekser, A.H. Menkis, D.K.C. Cooper, *Xenotransplantation*, 2014, **21**, 1-10.
2. Y. Luo, S. Huang, L. Ma, *Mat. Sci. Eng. C.*, 2021, **128**, 112329.
3. X. Liang, C. Zheng, K. Ding, X. Huang, S. Zhang, K. Yu, Y. Wang, *J. Mat. Chem. B.*, 2022, **10**, 5571-5581.
4. A. Harugade, A.P. Sherje, A. Pethe, *React. Funct. Polym.*, 2023, **191**, 105634.
5. M.O. Gallyamov, I.S. Chaschin, M.A. Khokhlova, T.E. Grigorev, N.P. Bakuleva, I.G. Lyutova, J.E. Kondratenko, G.A. Badun, M.G. Chernysheva, A.R. Khokhlov, *Mater. Sci. Eng. C.*, 2014, **37**, 127-140.

**Автор:**

**Основной докладчик:**

Коваленко С.А.

Перепелкин Е.И.

15.03.2024



## ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И 2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОРСТИРОЛА

*ХЛОПОВ Степан Алексеевич*  
аспирант 1-го года обучения  
лаборатория **Физической химии полимеров, №311**

Создание покрытий, предотвращающих адгезию вирусов и бактерий стало особенно актуальным в условиях современной эпидемиологической ситуации. Особый интерес представляют покрытия, сохраняющие свою активность в неизменном виде в течение длительного времени. В частности, покрытия на основе витримеров - сетчатых материалов с перестраиваемой матрицей, обладающих способностью к повторному формованию и самозаживлению, благодаря контролируемому протеканию в них реакций межцепного обмена, не приводящих к понижению количества сшивок в системе.

В настоящей работе для создания самоочищающихся витримерных покрытий впервые будут применяться сополимеры 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и глицидилметакрилата (ГМА). Звенья ПФС обеспечат низкую поверхностную энергию покрытия, то есть сделают материал гидрофобным. Это придаст устойчивость к загрязнению и контаминации. Звенья ГМА необходимы для сшивки и перэтерификации.

Для достижения поставленной цели в 2024 г синтезированы сополимеры ПФС и ГМА разного состава (10, 20, 30 и 50% звеньев ГМА) (Рис. 1) свободнорадикальной сополимеризацией в бутаноне при 70 °С в присутствии ДАК в качестве инициатора.

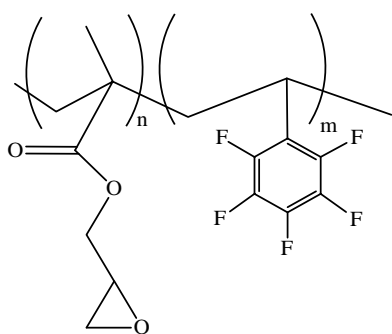


Рис. 1. Сополимер ГМА-ПФС



Рис. 2. Капля воды на обработанной ткани

Исследована реакция изотермического сшивания сополимеров в присутствии катализатора перэтерификации - ацетилацетоната цинка с помощью ИК-спектроскопии.

Получены покрытия из сополимеров разного состава на гладкой и шероховатой подложках. Исследованы их химический состав, морфология, а также репеллентные свойства покрытий на ткани. Установлено, что величины контактных углов смачивания водой ( $\theta^{H_2O} = 150^\circ$ ) (рис.2) образцов ткани, обработанной сополимером, несмотря на введение ГМА-звеньев, превышают аналогичные показатели для ткани, пропитанной гомополимером ПФС ( $\theta^{H_2O} = 102^\circ$ ).

Автор:  
Руководитель:

Хлопов С.А  
Барабанова А.И.,

СЕРДЮКОВ Александр Андреевич

Аспирант 1-го года обучения

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Хлопова Степана Алексеевича

Сетчатыми называют полимеры, которые построены из цепей, соединённых друг с другом в трёхмерную сетку поперечными связями. Характеристики сшитых полимерных материалов зависят от химического состава мономера и от количества и свойств узлов сшивки. Одним из представителей сетчатых полимеров являются реактопласты. Они не способны переходить из одного фазового состояния в другое многократно или растворяться, поскольку имеют жесткую трёхмерную структуру. Это приводит к тому, что повреждённый материал, состоящий из соответствующей сетки, нельзя восстановить[1].

Витримеры – это новый класс полимерных сеток, состоящих из ковалентно связанных цепей. Основное отличие витримеров от других полимерных сетей заключается в возможности изменять свою топологию посредством реакций обмена, которые запускаются термически, причем исходная поперечная связь разрывается только при образовании новой (рис. 1). Это приводит к тому, что материалы на основе витримеров способны к восстановлению поврежденных фрагментов.

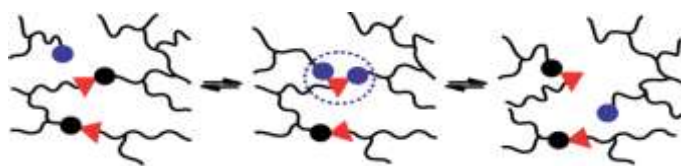


Рис. 1. Реакция обмена в поперечных связях при нагревании

Впервые витример синтезировали Лейблер и его коллеги, используя реакции переэтерификации карбоновых кислот, катализируемые ацетатом цинка (II) (схема 1)[2].

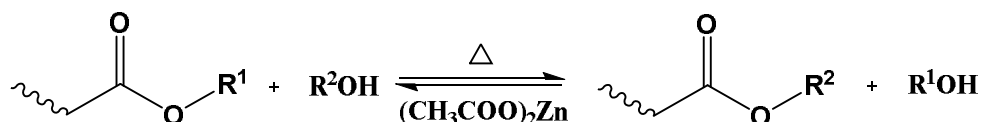


Схема 1. переэтерификация карбоновых кислот

Позже были получены витримеры с узлами, образованными другими реакционными группами, такими как амины и ацетоацетат, терминальные азиды и дигалогеналканы[3]. Образование разных перестраиваемых узловых сшивок позволяет изменять свойства полимерной сетки, такие как время релаксации, энергию активации для перестройки связи. Таким образом, уникальные свойства витримеров делают их перспективными для использования в полимерной промышленности.

**Список литературы:**

1. C. N. Bowman and C. J. Kloxin, *Angew. Chem.*, 2012, 51, 4272–4274
2. M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac and L. Leibler, *ACS Macro Lett.*, 2012, 1, 789–792.
3. Kumar, Ashwani, and Luke A. Connal. *Macromol. Rapid Commun.*, 2023, 44, 2200892.

**Автор:**

\_\_\_\_\_ А.А. Сердюков

**Основной докладчик:**

\_\_\_\_\_ С.А. Хлопов

15.03.2024

*Секция  
«Органическая и биоорганическая  
химия»*

## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЛКАЛОИДЫ ТЕВИНОЛЬНОГО И ОРВИНОЛЬНОГО РЯДА И СПОСОБЫ ИХ МОДИФИКАЦИИ

*ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна*

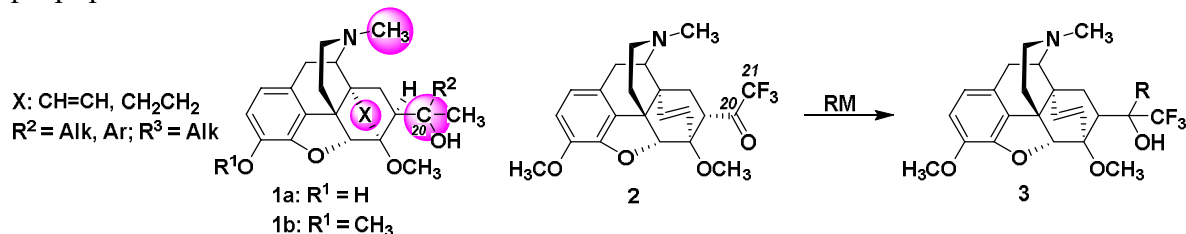
аспирант 4-го года обучения

лаборатория Тонкого органического синтеза, №109

Орвинолы (**1a**) – важнейший тип лигандов опиоидных рецепторов, который получают из соответствующих тевинолов (**1b**). Орвинолы являются основой ряда лекарственных средств, нашедших широкое применение в медицине и ветеринарии в качестве анальгетиков и антагонистов опиоидных рецепторов. Известно, что физиологическая активность орвинолов зависит от нескольких факторов. Так, очень важное значение имеет абсолютная конфигурация хирального центра при C(20), заместитель R<sup>2</sup>, связанный с этим атомом углерода, степень насыщенности фрагмента X и заместитель при атоме азота. Однако препараты на основе соединений **1** обладают рядом нежелательных побочных эффектов, вплоть до летальных, что ограничивает их применение в лечебной практике.

В последнее время огромное количество работ посвящено изучению влияния от введения атомов фтора в молекулы физиологически активных соединений. Показано, что такая модификация 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.

Ранее в нашей лаборатории был получен кетон **2** – первый фторзамещенный тевинон, который оказался удобным прекурсором для получения соответствующих C(21)-трифторированных тевинолов **3**.

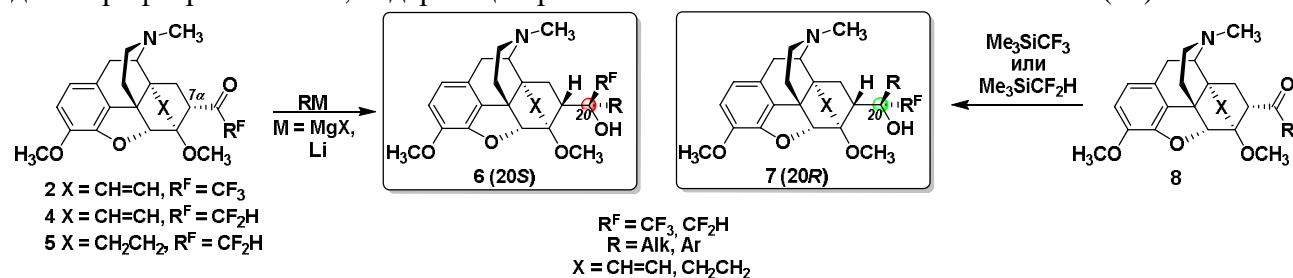


Однако, тевинолы и орвинолы, содержащие CF<sub>2</sub>H группу, присоединенную к C(20), до сих пор известны не были. Между тем, наличие таких соединений позволит получить данные о влиянии количества атомов фтора в положении C(21) на фармакологическую активность. Кроме того, в отличие от CF<sub>3</sub>-группы, которая является акцептором водородной связи, группа CF<sub>2</sub>H может являться донором водородной связи и является биоизостером гидроксильной группы.

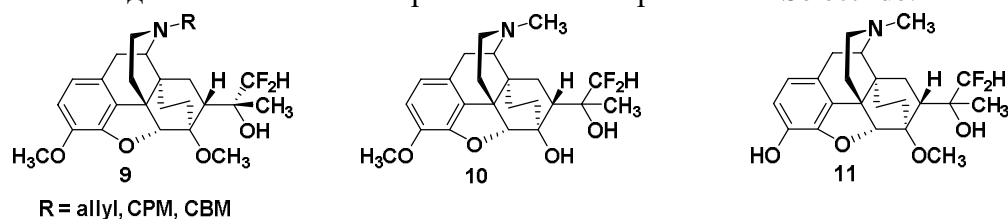
В связи с этим, целью данной работы являлась разработка методов синтеза дифторсодержащих тевинолов и орвинолов и выявление особенностей химического поведения этих соединений по сравнению с их CF<sub>3</sub>-аналогами.

Для осуществления поставленной задачи нами были разработаны методы синтеза кетонов **4** и **5**. При этом оказалось, что в случае CHF<sub>2</sub>-кетонов возникают трудности, связанные с протеканием эимеризации при атоме C(7) с образованием нежелательных 7β-эимеров вторичных спиртов (полупродуктов в синтезе целевых кетонов) и продуктов перегруппировки исходных кетонов, чего не наблюдалось в случае CF<sub>3</sub>-содержащих соединений.

В ходе работы были найдены условия для диастереоселективного получения каждого из C(20)-эпимеров как известных ранее CF<sub>3</sub>-замещенных тевинолов, так и CF<sub>2</sub>H-тевинолов, которые до нашей работы вообще не были известны. Было установлено, что кетоны **2**, **4**, **5** в реакциях с различными RM (R = Alk, Ar; M = MgX, Li) образовывали исключительно или преимущественно 20S-эпимеры третичных фторсодержащих спиртов **6**. Для получения 20R-эпимеров **7** необходимо исходить из нефторированных кетонов **8**, вводя их в реакцию с Me<sub>3</sub>SiCF<sub>3</sub> или Me<sub>3</sub>SiCF<sub>2</sub>H. К сожалению, вследствие значительно более низкой активности Me<sub>3</sub>SiCF<sub>2</sub>H по сравнению с Me<sub>3</sub>SiCF<sub>3</sub>, данное превращение протекает хуже и нам удалось получить лишь ограниченное количество целевых спиртов. Тем не менее, в ходе проделанной работы нам удалось получить необходимую серию 20R- и 20S-эпимеров C(21)-ди- и трифтортевинолов, содержащих различные заместители R в положении C(20).



Учитывая вышесказанное о влиянии заместителей при атоме азота, необходимо было продемонстрировать возможность проведения такой модификации в молекулах полученных дифтортевинолов, что привело к синтезу ряда N-замещенных спиртов **9**. Были найдены условия для превращения C(21)-дифтортевинолов в соответствующие дифторорвинолы. Установлено, что при использовании в качестве O-деметилирующего агента (конц.) NBr происходит 6-O-деметилирование с образованием продукта **10**, а для получения целевых фенолов **11** необходимо использовать пропантриолат натрия или L-Selectride.



Была исследована фармакологическая активность некоторых фторированных орвинолов. В экспериментах *in vivo* на модели tail-flick установлено, что при введении атомов фтора в молекулы орвинолов последние сохраняют сродство к опиоидным рецепторам и проявляют различные профили активности в зависимости от природы заместителя у атома азота.

#### 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.
3. Sandulenko I.V., Belozertseva I.V., Zvartau E.E., [Zelentsova M.V.](#), Ambartsumyan A.A., Smol'yakov A.F., Moiseev S.K., *Eur. J. Med. Chem.*, **2023**, 252, 115296.
4. [Zelentsova M. V.](#), Sandulenko I. V., Ambartsumyan A. A., Danshina A. A., Moiseev S. K., *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, 21, 9091-9100.

Автор:

Зеленцова М.В.

Руководитель:

д.х.н., г.н.с. Моисеев С.К.

01.03.2024

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПИРИДИН-СОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И АЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОНОВ КАК КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

ЩУКИНА Анна Алексеевна

аспирант 4-го года обучения

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

Одним из направлений ядерной медицины является радионуклидная диагностика и терапия с использованием радиофармпрепаратов. Радиофармпрепараты состоят из активного радионуклида, отвечающего за диагностическое или терапевтическое действие, связывающего его хелатора, прочно удерживающего радионуклид в составе препарата, и векторной биомолекулы, способной избирательно взаимодействовать с раковой клеткой. Практически значимые комплексоны подразделяются на два больших класса: макроциклические и ациклические соединения. В настоящее время остается актуальной проблема поиска новых комплексонов, так как существующие в настоящее время хелаторы все еще обладают рядом недостатков, ограничивающих их медицинское применение, а именно медленными процессами комплексообразования, неустойчивостью образуемых комплексов *in vivo*, требованием повышенных температур при комплексообразовании.

Целью диссертационного исследования является создание серии новых ациклических и макроциклических хелаторов различного строения, выявления закономерностей их комплексообразующих характеристик в зависимости от структурных особенностей и природы координирующих центров, а также синтез бифункциональных производных наиболее перспективных хелаторов.

В ходе работы нами был осуществлен синтез лигандов трех типов: макроциклические хелаторы на основе пиридинакраун-соединений, ациклические хелаторы гибкого строения, основанные на полиаминной цепочке и пиридинсодержащие ациклические хелаторы (Рисунок 1) [1-4]. Для получения ациклических хелаторов гибкого строения был разработан оригинальный метод синтеза, в котором с помощью реакции макроциклизации защищали терминальные аминогруппы, что позволяет на следующем этапе модифицировать структуру лигандов другим типом хелатирующих заместителей.

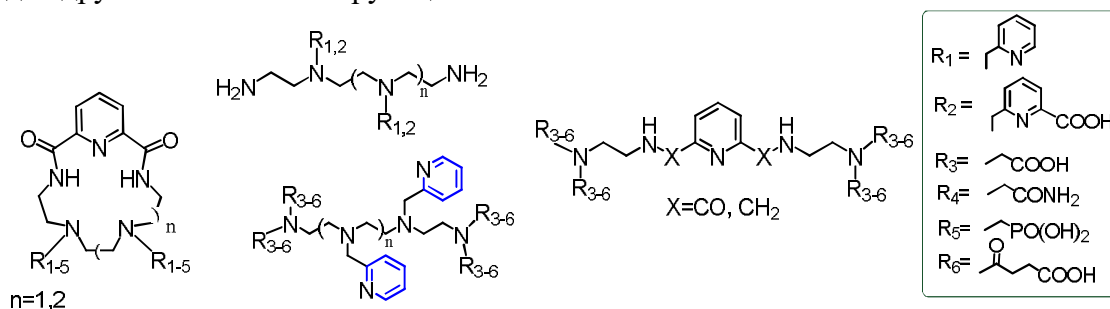


Рисунок 1. Синтезированные комплексоны.

Для применения в составе радиофармпрепаратов необходимо наличие в структуре хелатора функциональной группы, не принимающей участия в комплексообразовании, для связывания с векторной биомолекулой. В связи с этим нами были получены два бифункциональных лиганда, содержащие функциональную карбоксильную группу в 4-положении пиридина (Рисунок 2) [5-7].

# ОБОХ

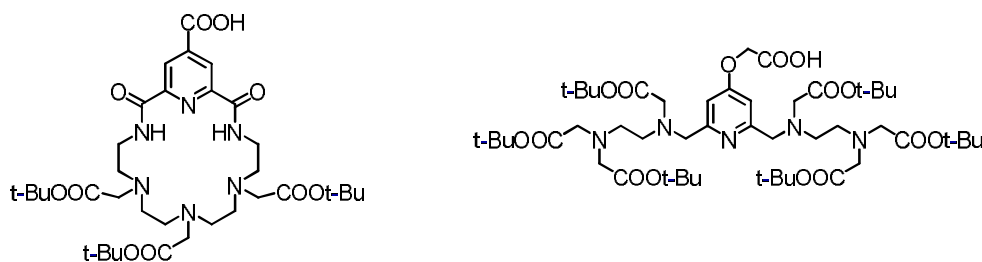


Рисунок 2. Бифункциональные хелаторы.

На следующем этапе работы были изучены комплексообразующие свойства лигандов для оценки возможности их применения как компонентов радиофармпрепаратов. Для исследования комплексообразующих свойств лигандов применялись такие методы как ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, потенциометрическое титрование, РСА, ТФП-расчеты, ВЭЖХ, исследования *in vitro* и *in vivo*. В результате исследований для макроциклических лигандов показано образование термодинамически устойчивых комплексов с катионами  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\log K_{ML}=10.4\div 21.3$ ), при этом комплексы лигандов большего размера с карбоксильными и пиколинатными координирующими группами с  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  также оказались устойчивы в присутствии сывороточных белков. Было показано, что наличие гетарильного фрагмента в структуре ациклических комплексонов обеспечивает ~~большую~~ высокую устойчивость образуемых ими комплексов с катионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ . Одним из наиболее перспективных ациклических лигандов данной серии является лиганд с шестью карбоксильными группами **L**, образующий термодинамически ( $\log K_{ML}=29.1$ ) и кинетически устойчивые комплексы с катионом  $\text{Bi}^{3+}$ , что было определено в исследованиях *in vitro* (Рисунок 3) [1].

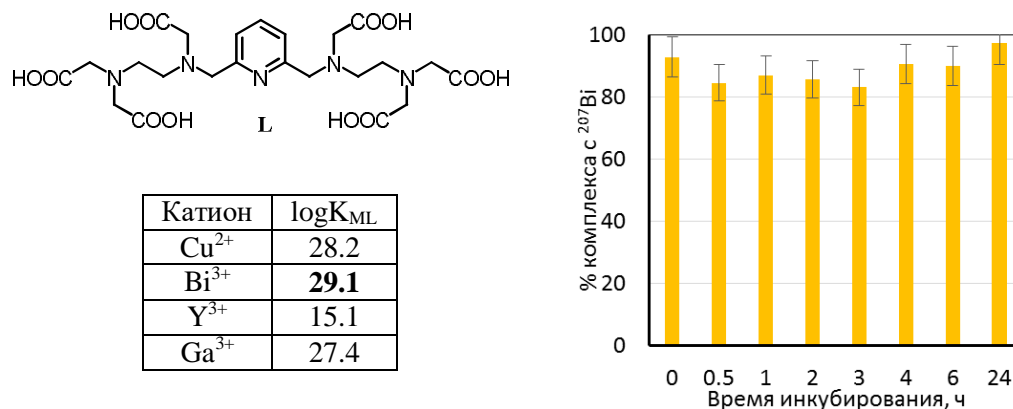


Рисунок 3. Константы устойчивости комплексов лиганда **L** с катионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  и устойчивость комплекса  $\text{Bi}\cdot\text{L}$  в избытке сывороточных белков.

## Список литературы:

1. A. D. Zubenko, A. A. Shchukina, E. Y. Chernikova et al. // *Dalton Transactions*. — 2024. — Vol. 53, №3. — P. 1141–1155.
2. A. A. Shchukina, A. D. Zubenko, O. A. Fedorova // *Tetrahedron*. — 2024. — Vol. 150. — 133773.
3. A. A. Щукина, А. Д. Зубенко, В. А. Карноухова и др. // *Журнал структурной химии*. — 2024. — Т. 65, № 3. — 124070.
4. B. V. Egorova, T. P. Kalmykova, A. D. Zubenko, A.A. Shchukina et al. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2021. — Vol. 2021, №. 45. — P. 4700–4709.
5. S. Khabirova, G. Aleshin, E. Anokhin, Shchukina A. et al. // *Dalton Transactions*. — 2023. — Vol. 52, № 6.- P. 1731–1741.
6. S. Khabirova, G. Aleshin, T. Plakhova, Zubenko A., Shchukina A. et al. // *Nanomaterials*. — 2022. — Vol. 12, № 24. — 4484.
7. A. D. Zubenko, A. A. Shchukina, O. A. Fedorova // *SYNTHESIS-STUTT GART*. — 2020. — Vol. 52, №07 — P. 1087–1095.

Автор:

Руководитель:

Щукина А.А.

д.х.н., проф. Федорова О.А., 27.02.2024.

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

ЧЕРКАСОВА Полина Владимировна

аспирант 3-го года обучения

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов, №314

Диоксид углерода 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  $\text{CO}_2$  в качестве субстрата для формирования органических циклических карбонатов из эпоксидов. Целью работы являлась разработка новых доступных каталитических систем для данного процесса (Схемы 1 и 2).

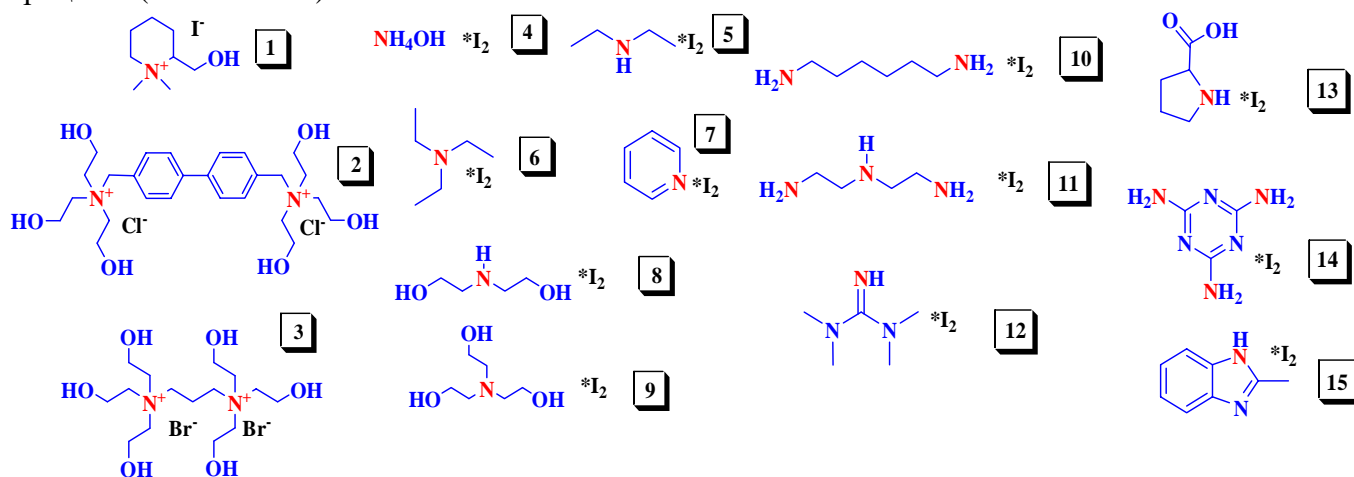
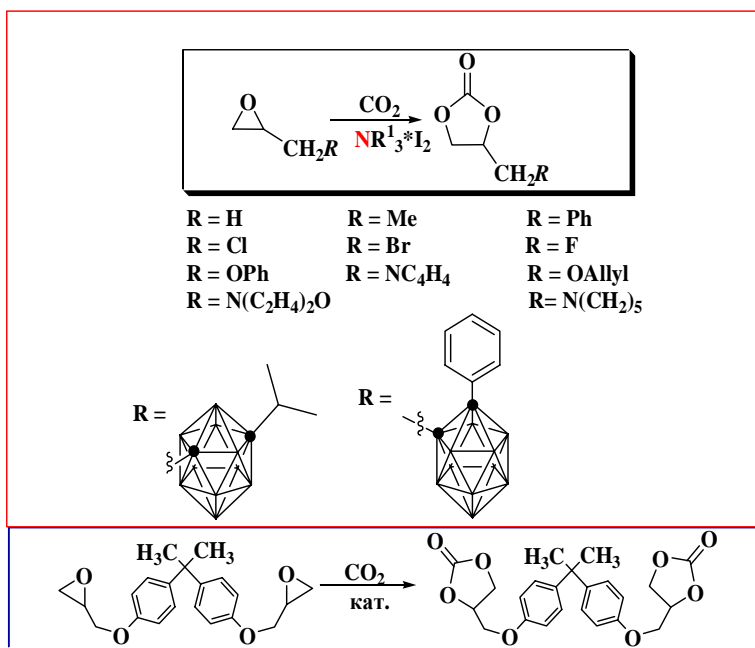


Схема 1.

Взаимодействием йодистого метила с 2-(гидроксиметил)-*N*-метилпиперидином была получена гидроксилсодержащая аммонийная соль (1). Использование её позволило получить первые представители карборансодержащих карбонатов с количественной конверсией. Кватернизованные производные триэтаноламина (2,3) могут быть эффективными катализаторами реакции присоединения углекислого газа к эпоксидам. Данные аммонийные соли способны проводить процесс при относительно невысоком давлении (10 атм) и за короткий промежуток времени (4-8 ч). Простой добавкой молекулярного йода можно значительно повысить эффективность каталитических систем.

Путем смешения йода и водного раствора аммиака (4) 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  $\text{CO}_2$  к реакционной смеси способствуют ускорению реакции. Смешением диэтиламина, триэтиламина или пиридина с молекулярным йодом могут быть получены катализаторы (5,6,7) для реакции присоединения  $\text{CO}_2$  к эпоксидами. Эти молекулярные комплексы аминов с йодом катализируют реакцию при умеренных температурах (60-90 °С) и низкой каталитической загрузке (0.25-0.5 мол. %). Найдены новые катализаторы для реакции присоединения  $\text{CO}_2$  к эпоксидам, формируемые путем смешения ди- или триэтаноламина (8,9) и йода. Эффективность данной каталитической системы возрастает с добавлением силикагеля.





**Схема 2.**

Смешением ди- и триаминов (**10,11**) с йодом получены эффективные катализаторы для получения циклических карбонатов из эпоксидов и  $\text{CO}_2$ . Активность данных каталитических систем может быть увеличена добавлением 2,2,2-трифторэтанола. Смесь 1,1,3,3-тетраметилгуанидина (**12**) может активно катализировать переход монозамещенных оксиранов в органические циклические карбонаты, причем характер заместителя в оксиране не ограничивает эффективность катализа. Найдена новая группа катализаторов, формируемых путем смешения  $\alpha$ -аминокислот и йода для реакции присоединения  $\text{CO}_2$  к оксиранам, наиболее эффективный катализатор был сформирован на основе пролина (**13**). Предложен катализатор (**14**) на основе меламина и йода для получения пропиленкарбоната и бутиленкарбоната из соответствующих эпоксидов и  $\text{CO}_2$  (100 % конверсия за 1-4 ч). Изучена эффективность гетероциклических аминов в сочетании с йодом в реакции получения циклических карбонатов из эпоксидов и  $\text{CO}_2$ . Найдено, что более эффективные системы, содержащие алифатические заместители и два или более атома азота, а максимальную эффективность демонстрирует катализатор на основе 2-метил-1*H*-бензо[*d*]имидазола (**15**).

## Список публикаций:

1. S. E. Lyubimov, V. A. Olshevskaya, A. V. Zaitsev, A. A. Korlyukov, A. A. Zvinchuk, P. V. Cherkasova, B. Chowdhury, *Polyhedron*, **2021**, 208, 115418.
2. С. Е. Любимов, П. В. Черкасова, Б. Чоудхури, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2022**, №2, 404-407.
3. B. Chowdhury, A. A. Zvinchuk, R. R. Aysin, E.A. Khakina, P. V. Cherkasova, S. E. Lyubimov, *Catal. Surv. Asia*, **2021**, 25, 419-423.
4. С. Е. Любимов, П. В. Черкасова, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2023**, 72, 1259-1261.
5. S. E. Lyubimov, P. V. Cherkasova, R. R. Aysin, *INEOS OPEN*, **2022**, 5, 7–9.
6. S. E. Lyubimov, P. V. Cherkasova, R. R. Aysin, *INEOS OPEN*, **2022**, 5, 38–41.
7. С. Е. Любимов, П. В. Черкасова, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2023**, 72, 1933-1935.
8. С. Е. Любимов, П. В. Черкасова, Р. Р. Айсин, Б. Чоудхури, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2022**, 71, 408-411.
9. С. Е. Любимов, П. В. Черкасова, Р. Р. Айсин, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2022**, 71, 577-579.
10. S. E. Lyubimov, P. V. Cherkasova, R. R. Aysin, *INEOS OPEN*, **2022**, 5, 158–160.

**Автор**

**Руководитель**

П.В. Черкасова  
зав.лаб., д.х.н. С.Е. Любимов  
1.03.2024

# ПИРАЗОЛИЛ-ИМИННЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ (II) КАК АНАЛОГИ ДИИМИННЫХ ПРЕКАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА: ВЛИЯНИЕ АЛКИЛОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

САРАЧЕНО Даниэле

аспирант 3-го года обучения

лаборатория Асимметрического катализа, №116

Одно из важнейших направлений в разработке постметаллоценовых прекатализаторов для полимеризации этилена – создание катализаторов, способных получать разветвленный полиэтилен непосредственно из этилена. Существующие промышленные методы используют радикальную полимеризацию при высоких температурах и давлениях, что не позволяет полностью контролировать процесс. Комплексы никеля могут стать ключом к решению этой проблемы. Благодаря механизму "хождения по цепи" на них можно получать полимеры с различной степенью разветвления, управляя лигандным окружением и условиями реакции. На данный момент наиболее распространены никелевые прекатализаторы на основе  $\alpha$ -дииминов, впервые синтезированные Брукхартом. Однако их всесторонняя изученность и патентная защита стимулируют поиск новых, менее известных соединений. Одним из перспективных лигандных каркасов являются пиразолил-имины. Они обладают схожим строением, но при этом их синтез более прост, а также они легко модифицируются за счет заместителей при углероде NCNN каркаса.

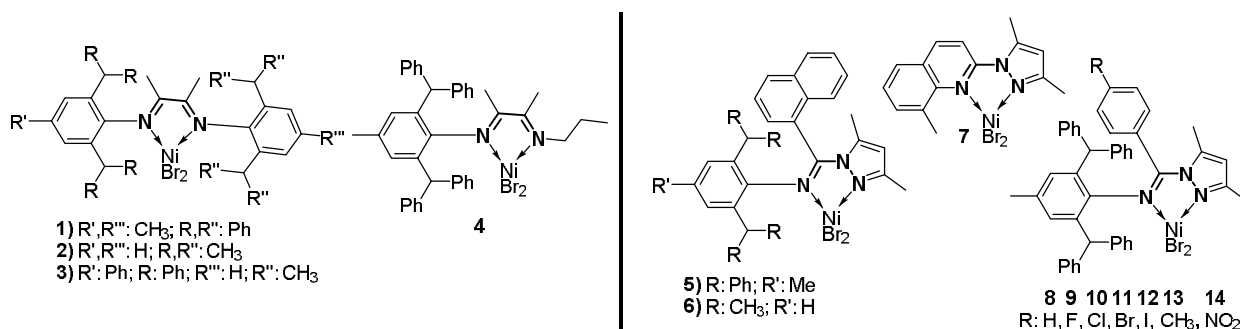


Рисунок 1. Полученные никелевые прекатализаторы на основе дииминов (слева) и на основе пиразолил-иминов (справа).

Таким образом целью исследования стал синтез, изучение структуры и каталитических свойств новых пиразолил-иминных комплексов никеля и сравнение их с ранее опубликованными дииминными комплексами (Рис. 1). На первом этапе дииминные комплексы были протестированы в реакции полимеризации этилена в среде хлорбензола. Установлено, что с уменьшением стерических препятствий вокруг никелевого центра активность катализатора резко возрастает до 400 кг/моль<sub>Ni</sub>ч (2), однако при этом увеличивается количество разветвлений (130/1000С) и падает температура плавления полученных полимеров. Далее было изучено влияние добавок алкилов переходных металлов: ZnEt<sub>2</sub> и Bu<sub>2</sub>Mg. В первом случае наблюдалось снижение молекулярной массы и увеличение числа разветвлений, во втором – наоборот. Были синтезированы и описаны 9 ранее не известных пиразолил-иминных комплексов никеля. Показано, что они способны катализировать получение разветвленного полиэтилена, хотя и с меньшей эффективностью (до 40 кг/моль<sub>Ni</sub>ч, 8), чем классические катализаторы на дииминных лигандах.

Автор:

Руководитель:

Д. Сарачено

д.х.н., проф. В.И. Малеев

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА $\alpha$ -ДИИМИННЫХ КОМПЛЕКСАХ НИКЕЛЯ (II)

*КОЛОС Андрей Владимирович*

*аспирант 3-го года обучения*

*1.4.8. «Химия элементарных соединений»*

*Содоклад к работе Сарачено Даниэле*

Каталитические процессы полимеризации алкенов играют важную роль в производстве таких современных материалов, как полиэтилен, полипропилен, полистирол и многих других. Больше трети от всех производимых на сегодня пластиков приходится на полиэтилен. За счёт возможности гибко настраивать физико-механические свойства полиэтилена в зависимости от строения цепи, возможно создание материалов с совершенно различными характеристиками от сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), превосходящего по износостойкости сталь, до полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), термопласта, повсеместно используемого для создания химически инертных ёмкостей, пакетов или оберток (Схема 1) [1].

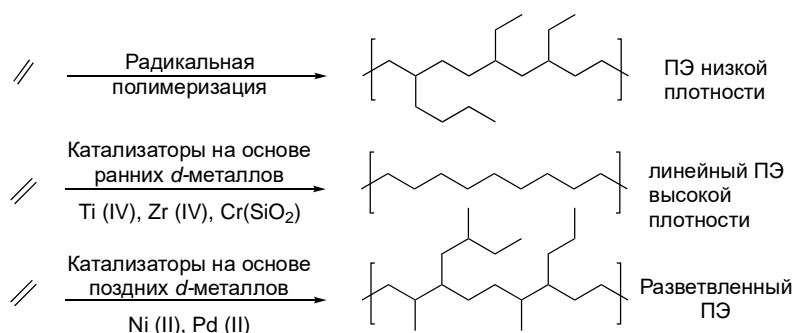
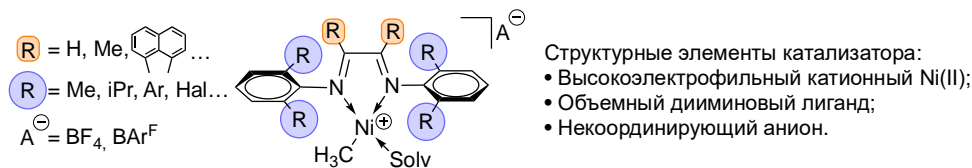


Схема 1 Структура ПЭ в зависимости от способа получения

Основным методом получения ПЭНП является радикальная полимеризация, за счёт чего он характеризуется наличием большого количества разветвлений в цепи. Напротив, полиэтилен высокой плотности с линейным строением цепи получают на катализаторах Циглера - Натта и металлоценовых катализаторах на основе ранних переходных металлов. Позже были разработаны постметаллоценовые катализаторы, на основе поздних  $d$ -металлов с различными хелатирующими лигандами [1]. И одними из наиболее эффективных и гибких катализаторов полимеризации этилена оказались альфа-дидиминные комплексы никеля. Благодаря легкости получения таких структур были синтезированы обширные библиотеки комплексов и изучены их каталитические свойства (Схема 2). Они позволяют получать разветвленный полиэтилен, количество разветвлений в котором можно регулировать благодаря модификации хелатирующего лиганда от СВМПЭ до сверхразветвленного полиэтилена, не доступного к получению методами радикальной полимеризации [2].

Схема 2 Общие строение дидиминных комплексов никеля (II), применяемых в полимеризации



Список литературы:

- [1] Zubkevich, S. V.; Tuskaev, V. A.; Gagieva, S. C.; Bulychev, B. M., *Russ. Chem. Rev.*, **2022**, 91 (3)  
[2] Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169–1204.

**Автор:**

**Основной докладчик:**

А.В. Колос

Д. Сарачено 15.03.2024

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ДИАЗАКРАУН-ЭФИРОВ С КАТИОНАМИ $Pb^{2+}$ , $Y^{3+}$ , $La^{3+}$ , $Bi^{3+}$

*ПАШАНОВА Анна Вячеславовна*

аспирант 2-го года обучения

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

Комплексообразующие свойства макроциклических соединений вызывают большой интерес у современных исследователей. Селективное связывание катионов металлов является задачей координационной химии, имеющей большое значение в различных областях, включая радиофармацевтику, хелатотерапию, мониторинг катионов тяжелых металлов в окружающей среде и биогенных катионов в биохимических исследованиях, экстракцию и разделение ионов металлов [1]. Хорошо известно, что стабильность комплексов металл-краун-эфир зависит от многих факторов, в том числе от соотношения ионных радиусов и макроциклических полостей, заряда катиона, природы донорных атомов лиганда и его гибкости. В связи с этим, целью данной работы является изучение влияния жесткости/гибкости лиганда, размера макроциклической полости и тип хелатирующих групп на комплексообразование полученных диазакраун-эфиров с медицинскими катионами  $Pb^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  и  $Bi^{3+}$  (Схема 1).

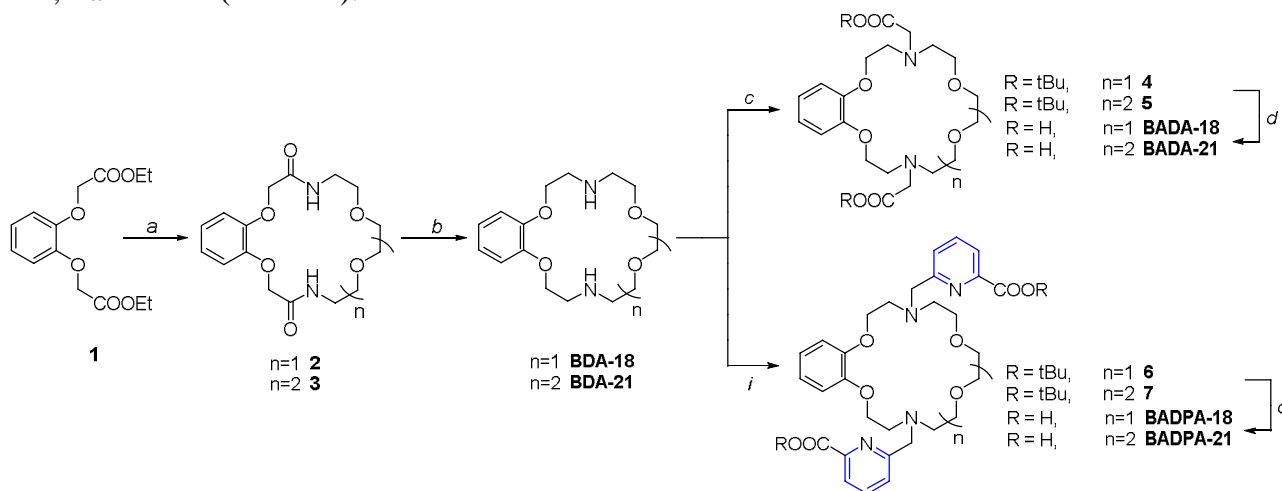


Схема 1. Синтез диазакраун-эфиров

Установлено, что все полученные соединения эффективно связывают изученные катионы металлов в водном растворе, при этом бензольное кольцо оказывает большое влияние на структуру и устойчивость комплексов, увеличивая жесткость лиганда и уменьшая донорную способность связанных с ним атомов кислорода. У меньших по размеру  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  больше сродство к 18-членным макроциклам, а большие по размеру  $Pb^{2+}$  и  $Bi^{3+}$  образуют более устойчивые комплексы с 21-членными лигандами.

### Список публикаций

1. Synthesis, structure and metal ion coordination of novel benzodiazamacrocyclic ligands bearing pyridyl and picolinate pendant side-arms / P. A. Panchenko et al. // *New Journal of Chemistry*. — 2019. — Vol. 43. — P. 15072–15086.

**Автор:**

**Руководитель:**

Пашанова А.В.

д.х.н., проф. Федорова О.А.

29.02.24

## БЕНЗОКРАУН-ЭФИРЫ: ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

**ТИЩЕНКО** Никита Андреевич

аспирант 4-го года обучения

1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Пашановой Анны Вячеславовны

Создание нового вещества немедленно приводит к изучению путей его практического применения. Именно широта практического применения стимулирует дальнейшие исследования в этой области. Бензокраун-эфиры являются мультидентатными макроциклическими лигандами, обладающими уникальной способностью образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов, благодаря чему находят широкое применение в различных областях науки (Рисунок 1).



**Рисунок 1.** Области применения бензокраун-эфиров

На основе бензокраун-эфиров созданы различные молекулярные системы для детектирования катионов металлов. Так, например, для селективного определения катионов натрия и калия был разработан хемосенсор, содержащий BODIPY в качестве флуорофора и бензо-15-краун-5 или бензо-18-краун-6 в качестве рецептора. Показано, что полученный сенсор позволяет количественно определять наличие катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  [1]. Кроме того, на основе производного бензо-15-краун-5 и наночастиц золота был получен наносенсор для селективного обнаружения катионов  $\text{Ag}^+$  [2].

Авторам работы [3] удалось провести селективное СН-окисление в алифатической цепи протонированного диамина. В качестве катализатора использовался марганцевый комплекс, содержащий 2 фрагмента бензо-18-краун-6-эфира, которые связывали обе протонированные аминогруппы субстрата, что приводило к уменьшению степеней свободы диамина и, следовательно, к повышению селективности реакции.

В работе [4] были получены статистические амфифильные сополимеры, содержащие бензо-18-краун-6. В мицеллы этих полимеров загружали гидрохлорид доксорубицина и наночастицы золота. Показано, что в присутствии катионов калия в растворе происходило разрушение мицелл и высвобождение доксорубицина или наночастиц золота.

Список используемой литературы:

- 1) Sprenger T. et al. //ChemPhotoChem. – 2023. – Т. 7. – №. 2. – С. e202200270.
- 2) Haghazari N. et al. //Microchimica Acta. – 2013. – Т. 180. – С. 287-294.
- 3) Vicens A. et al. //Faraday Discussions. – 2023. – Т. 244. – С. 51-61.
- 4) Wang X. et al. //Polymers. – 2022. – Т. 14. – №. 3. – С. 406.

**Автор:**

**Основной докладчик:**

Тищенко Н.А.

Пашанова А.В.

14.03.24

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ХЕЛАТОРОВ ДЛЯ РАДИОФАРМАЦЕВТИКИ

**МЕНЬШИКОВ** Михаил Андреевич

аспирант 1-го года обучения

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

В настоящее время ядерная медицина предоставляет одни из наиболее высокотехнологичных методов диагностики и терапии различных заболеваний. Основа ядерной медицины – это радиофармацевтические препараты, которые содержат в готовой для применения форме один или несколько радионуклидов. Ациклические и макроциклические хелатирующие агенты используются как компоненты радиофармпрепаратов для прочного связывания ионов радиометаллов. Для повышения устойчивости комплексов в структуру хелатора вводят «жесткие» фрагменты, а также различные по природе хелатирующие группы. Ациклические лиганды быстрее связывают катионы металлов, а комплексы макроциклических хелаторов являются более кинетически инертными в биологических средах.

Ранее был получен макроциклический лиганд **L**, комплексы которого с катионами радионуклидов показали высокую устойчивость в водных растворах и биологических средах. На его основе нами был разработан конъюгат с наночастицами диоксида церия  $\text{CeO}_2\text{-L}$  (рис. 1А), комплексообразование которого исследовали с  $^{44}\text{Sc}[\text{Sc}^{3+}]$  и  $^{65}\text{Zn}[\text{Zn}^{2+}]$ . Полученные данные свидетельствуют об устойчивости полученных комплексов *in vitro* и *in vivo*.

С целью расширения круга эффективных хелаторов для различных радиометаллов в рамках данной работы была получена серия полиаминных лигандов с комбинацией ацетатных, пиридиновых, пиколинатных, пиридиновых, 8-гидроксихинолиновых заместителей (рис. 1Б). Такая структура лиганда позволит подобрать оптимальное координационное окружение для радиометаллов.

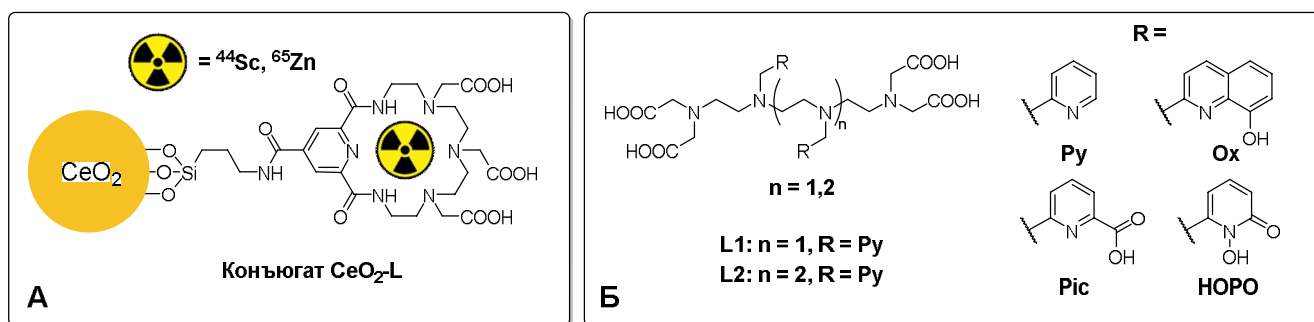


Рисунок 1. Рассматриваемые соединения

Было исследовано комплексообразование лигандов **L1** и **L2** с  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  с использованием методов масс-спектрометрии, ВЭЖХ, спектрофотометрического титрования и рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты позволят выявить наиболее перспективные комплексы для применения в радиофармацевтике.

**Автор:**

**Руководители:**

**Меньшиков М.А.**

**к.х.н., с.н.с. Зубенко А.Д.**

**д.х.н., в.н.с. Федоров Ю.В.**

**01.03.2023**

## ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ АЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОНОВ КАК КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

**БАБКИН Александр Игоревич**

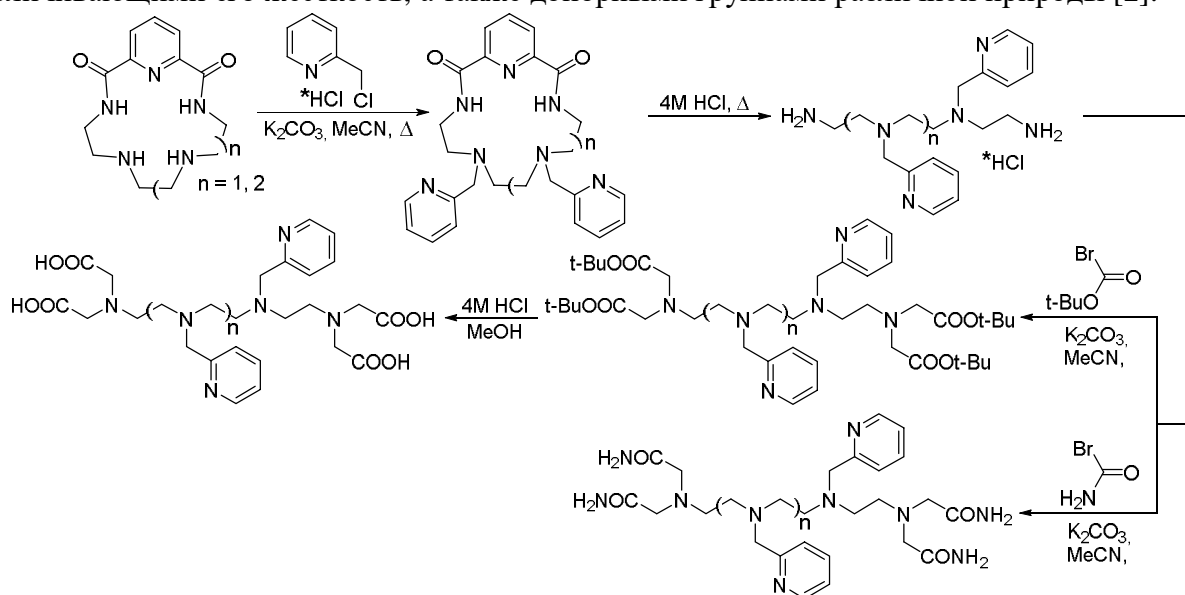
аспирант 1-го года обучения

1.4.8. «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Меньшикова Михаила Андреевича

Полидентатные хелатирующие агенты имеют широкий спектр применения благодаря их способности образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов. Например, они являются одним из компонентов радиофармпрепаратов, применяющихся для лечения и диагностики онкологических заболеваний [1].

В последние годы в качестве хелатирующих агентов было предложено множество различных химических каркасов, как макроциклических, так и ациклических. Макроциклические хелаторы термодинамически более стабильны и кинетически инертны из-за высокой степени предорганизации. Следствием этого является необходимость использования более высоких температур и более жестких условий для получения комплексов, что является проблемой при работе с биологическими векторными молекулами. Преимущество ациклических хелаторов состоит в том, что они обладают большей скоростью комплексообразования и не требуют высоких температур, однако обладают большей кинетической лабильностью по сравнению с макроциклическими хелатирующими агентами [1]. Одним из подходов к увеличению стабильности комплексов радиометаллов с ациклическими хелаторами является модификация структуры лиганда фрагментами, увеличивающими его жесткость, а также донорными группами различной природы [2].



Таким образом, комбинация хелатирующих заместителей позволяет получать комплексоны, способные быстро и прочно связываться с катионами металлов разного радиуса.

### Список литературы:

1. E. W. Price, C. Orvig, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 260-290.
2. A. A. Shchukina, A. D. Zubenko, O. A. Fedorova, *Tetrahedron*, 2024, **150**, 133773.

**Автор:**

**Основной докладчик:**

Бабкин А.И., 12.03.2024

Меньшиков М.А., 12.03.2024

## РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ СВЯЗИ C-N В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ И РЕДОКС-НЕЙТРАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

*КОЗЛОВ Андрей Сергеевич*  
аспирант 4-го года обучения  
лаборатория **Эффективного катализа, №103**

Соединения, содержащие C-N связь, широко представлены в природе и промышленности. Особенно важными среди них являются вторичные амины и амиды, которые входят в состав многих материалов и лекарственных субстанций.

В последнее время динамичное развитие получил метод получения аминов в условиях реакции заимствования водорода (Схема 1). Его популярность обусловлена использованием удобных и доступных алкилирующих агентов – спиртов, а также тем, что, формально, единственным побочным продуктом реакции является вода.

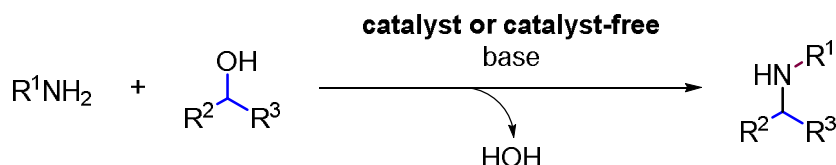


Схема 1. Алкилирование аминов спиртами.

Как правило, реакция протекает в присутствии катализаторов на основе переходных металлов и основания. В большинстве известных работ используются жёсткие условия реакции: высокая температура и инертная атмосфера. В то же время, имеются свидетельства о возможности осуществлении реакции в отсутствие переходного металла. Однако такой некаталитический вариант реакции практически не изучен. В частности, остаётся непонятным: в каких случаях действительно необходимо использовать катализатор.

В данной работе была тщательно исследована некаталитическая реакция. Предложены наиболее мягкие условия проведения синтеза среди известных некаталитических, а также большинства методов с использованием катализаторов на основе переходных металлов. Создана модель, позволяющая предсказывать оптимальные условия реакции с конкретным субстратом. Наконец, детально изучены ограничения метода, связанные как с низкой активностью субстратов, так и с протеканием побочных процессов. Определены границы применимости некаталитической реакции (Схема 2). [1]

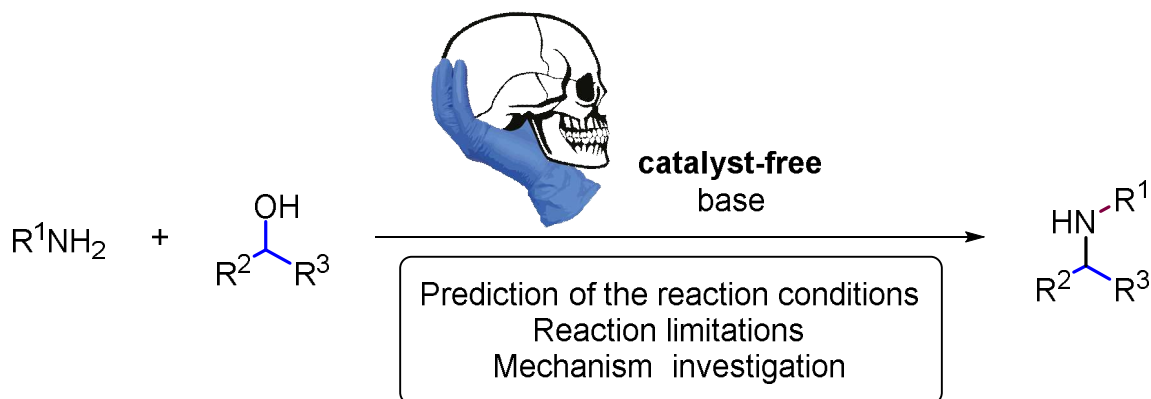


Схема 2. Границы применимости реакции.



Вторым универсальным способом получения аминов является восстановительное аминирование. В нашей группе активно исследуется метод, основанный на применении CO. Высокая селективность и лёгкость выделения продукта выгодно отличает монооксид углерода от традиционных восстановителей: водорода и различных гидридов. Тем не менее, актуальной задачей остаётся повышение активности катализатора.

В данной работе изучена возможность активации катализатора различными N-содержащими добавками (Схема 3). [2]

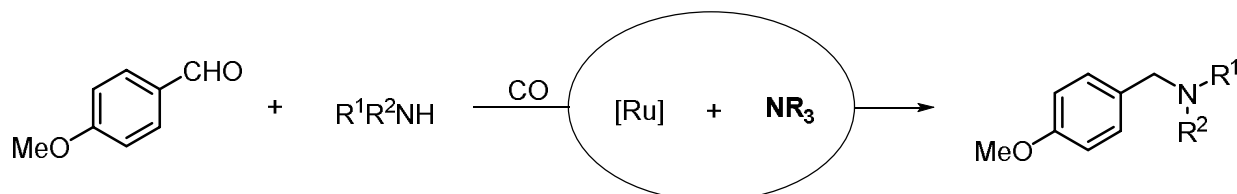


Схема 3 Изучение влияния N-содержащих добавок на реакцию восстановительного аминирования.

Одним из важнейших классов соединений с C-N связью являются амиды. Их получение основано на взаимодействии аминов с карбоновыми кислотами или их производными. Однако высокая стоимость, а также активность аминов в побочных процессах снижают привлекательность классических методов. Напротив, используемые в промышленном синтезе ароматических аминов нитросоединения лишены перечисленных недостатков. Ввиду лёгкости восстановления нитрогруппы в аминогруппу, нитросоединения могли бы стать удобным сырьём в синтезе амидов.

Нами был разработан Rh-катализируемый метод синтеза амидов напрямую из ароматических нитросоединений и карбоновых кислот. К достоинствам реакции относятся толерантность различных функциональных групп в условиях реакции (Схема 4). Практическая ценность метода проиллюстрирована синтезом ряда лекарственных субстанций и их аналогов, применением реакции в каскадных процессах. [3]

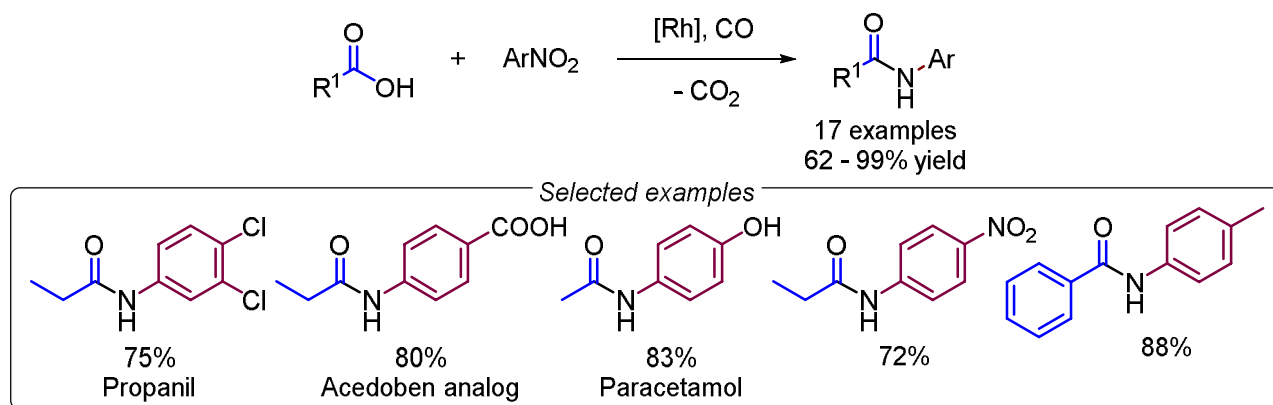


Схема 4. Получение амидов из карбоновых кислот и ароматических нитросоединений.

- 1) S. Kozlov, O. I. Afanasyev, D. Chusov, *J. Catal.* **2022**, *413*, 1070–1076.
- 2) A. S. Kozlov, O. I. Afanasyev, M. A. Losev, M. I. Godovikova, D. Chusov, *Mendeleev Commun.* **2023**, *33*, 174–176.
- 3) M. A. Losev, A. S. Kozlov, V. B. Kharitonov, O. I. Afanasyev, F. S. Kliuev, L. A. Bulygina, N. S. Khrushcheva, D. A. Loginov, D. Chusov, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 8477–8481.

**Автор:**  
**Руководитель:**

А.С. Козлов  
Д.А. Чусов,  
01.03.2024

## УПРОЩЕННАЯ ВЕРСИЯ РЕАКЦИИ ЭШВАЙЛЕРА-КЛАРКА

**БИРЮКОВ** Клим Олегович  
аспирант 3-го года обучения  
лаборатория Эффективного катализа, №103

Алкилирование аминов – важный раздел современной органической химии. Среди этого раздела особо выделяются своим многообразием реакции метилирования аминов. Разработано большое количество реагентов и методов для проведения таких реакций.

Одним из наиболее простых и удобных методов метилирования аминов является реакция Эшвайлера-Кларка. Для проведения этой реакции нужны только амин, водный раствор формальдегида и муравьиная кислота, которая играет роль восстановителя в этом процессе. Данный метод не лишен недостатков. Так, для успешного протекания процесса требуется использование девятимолярного раствора муравьиной кислоты, что делает этот метод несовместимым с веществами, содержащими ацидофобные группы. При этом формальдегид сам по себе может выступать в роли восстановителя. Поэтому работа этого года была посвящена изучению возможности метилирования аминов при помощи формальдегида без использования дополнительного восстановителя.

В ходе данной работы мы показали возможность проведения реакции Эшвайлера-Кларка без использования муравьиной кислоты [1]. Наш подход оказался применим к широкому спектру вторичных аминов, однако первичные амины вместо целевого продукта приводили к образованию замещенного 1,3,5-диоксазина, что является принципиальным ограничением. Тем не менее нам удалось ввести в реакцию соединения с рядом ацидофобных групп, тогда как классические условия с добавлением муравьиной кислоты оказались нетолерантны к этим группам (Схема 1).

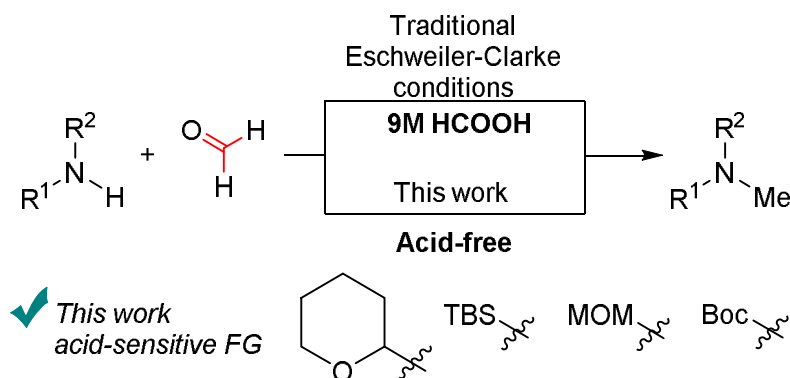


Схема 1 Реакция Эшвайлера-Кларка без добавления муравьиной кислоты

- [1] K. O. Biriukov, E. Podyacheva, I. Tarabrin, O. I. Afanasyev, D. Chusov, *J. Org. Chem.* 2024, **89**, 3580-3584

**Автор**  
**Руководитель**

К.О. Бирюков  
г.н.с., д.х.н. Д.А. Чусов  
01.03.2024

## РЕАКЦИЯ ЭШВАЙЛЕРА-КЛАРКА

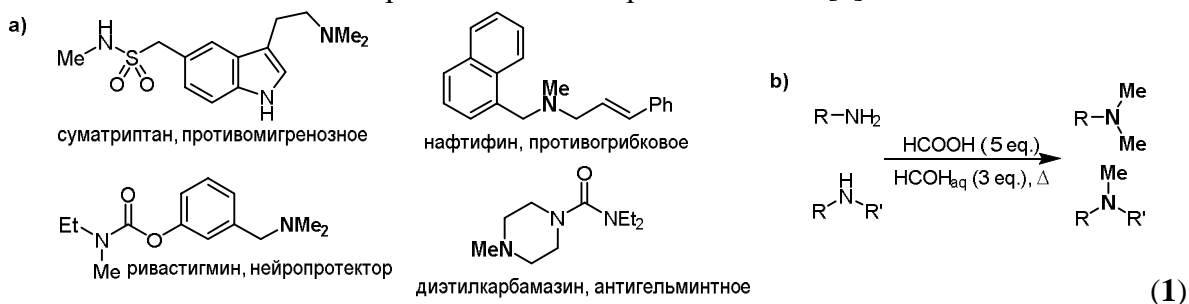
БУШКОВ Николай Сергеевич

аспирант 3 года обучения

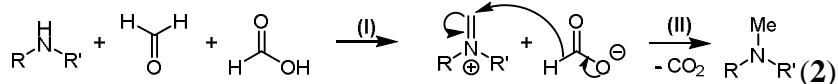
1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Бирюкова Клим Олегаовича

Соединения, содержащие третичную аминогруппу, находят широкое применение во многих областях, в частности, в фармацевтической химии [1], причём во многих случаях один или два заместителя на азоте являются метильными радикалами (Схема 1а). Одним из основных методов создания фрагментов NMe/NMe<sub>2</sub> является реакция Эшвайлера-Кларка [2], суть которой состоит в метилировании первичных и вторичных аминов под действием смеси CH<sub>2</sub>O<sub>aq</sub>-НСООН (Схема 1б). Следует отметить, что современная модификация метода практически не отличается от предложенной Кларком в 1933 г. [3].



Механизм реакции (Схема 2) включает кислотно-катализируемую конденсацию амина и формальдегида с образованием катиона иминия (стадия I) и последующий гидридный перенос от формиата к иминию (стадия II). Гидридо-перенос является лимитирующей стадией, но детали структуры её переходного состояния остаются предметом дискуссии [4].



Благодаря высоким выходам, простоте экспериментальной процедуры, доступности используемых реагентов и отсутствию трудноотделяемых сопродуктов реакция Эшвайлера-Кларка широко используется для синтеза природных соединений и фармацевтических субстанций [1], а также для модификации полимерных материалов [5]. В то же время, существенным недостатком метода является наличие в реакционной смеси муравьиной кислоты в высоких концентрациях, что делает метод несовместимым с некоторыми функциональными и защитными группами, например, такими, как TBS и THP.

## Список литературы:

1. Afanasyev, O. I.; Kuchuk, E.; Usanov, D. L.; Chusov, D. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 11857–11911.
2. Li, J. J. Eschweiler–Clarke reductive alkylation of amines. In *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*; Springer International Publishing Switzerland, 2014, pp. 235–236.
3. Clarke, H. T.; Gillespie, H. B.; Weisshaus, S. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4571–4587.
4. Yamabe, S.; Tsuchida, N.; Yamazaki, S. *J. Phys. Org. Chem.* **2021**, *34*, e4253.
5. Горбунов, Д. Н.; Ненашева, М. В.; Кувандыкова, Е. А.; Кардашев, С. В.; Караханов, Э. А. *Нефтехимия* **2023**, *63*, 401–416

Автор:

/Бушков Н. С.

Основной докладчик:

/Бирюков К. О.

15.03.2024

## АЗИД-АЛКИНОВОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ В РЯДУ СИДНОНИМИНОВ

**КАЛГАНОВА** Наталья Владимировна

аспирант 3-го года обучения

лаборатория **Тонкого органического синтеза, №109**

Важным направлением органической химии является синтез биологически активных соединений, обладающих заданным фармакологическим профилем. Среди синтетических гетероциклов особое место занимают мезоионные 1,2,3-оксадиазол-3-ий-5-аминиды, более известные как сиднонимины. Данные соединения проявляют широкий спектр биологической активности [1-4] и являются действующим началом ряда лекарственных препаратов – экзогенных доноров NO.

Среди огромного разнообразия синтетических подходов к построению сложных молекулярных структур широкое распространение получил метод региоселективного азид-алкинового циклоприсоединения, позволяющий связывать исходные соединения через 1,2,3-триазольные мостики. Данный метод хорошо зарекомендовал себя в синтезе сложных биологически активных соединений, а также как метод введения фрагментов с фармакофорными группами в различные системы доставки лекарств (пептиды, нуклеозиды и др.). Однако к настоящему моменту в литературе было описано лишь несколько примеров использования этого метода в синтезе производных сиднониминнов, что безусловно связано с труднодоступностью ацетиленовых и азидных производных этих гетероциклов. В связи с этим целью настоящей работы является разработка методов получения сиднониминнов с азидными **1** и терминальными ацетиленовыми **2** группировками (Схема 1.), исследование их реакционной способности в модельных реакциях циклоприсоединения с бензилазидом или фенилацетиленом, а также получение новых триазолсодержащих производных биссиднониминнов **3**. Результаты данной работы в будущем позволят вводить фармакофорный сиднониминный фрагмент в различные транспортные молекулы при разработке новых лекарственных препаратов – экзогенных доноров NO.

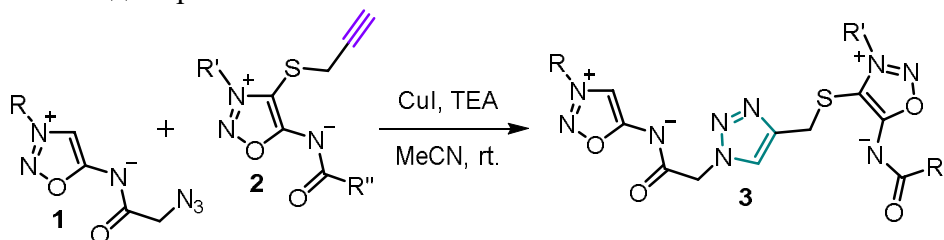


Схема 1.

Список публикаций:

1. E. V. Shevaldina, V. A. Tsyganov, N. V. Kalganova, et al. *Appl. Organomet. Chem.* **2023**, 37(3), e6981.
2. N. V. Kalganova, A. F. Smolyakov, S. K. Moiseev, et al. *Russ. Chem. Bull.* **2023**, 72(7), 1688–1700.
3. N. V. Kalganova, N. G. Frolova, I. A. Godovikov, et al. *J. Organomet. Chem.* **2024**, 1005, 122975.
4. M. Cherevatskaya, I. Cherepanov, N. V. Kalganova, et al. *Stresses.* **2024**, 4(1), 133–154.

**Автор:**

Н. В. Калганова

**Руководитель:**

И. А. Черепанов 1.03.2024

## СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ СИДНОНИМИНОВ С БИОМОЛЕКУЛАМИ

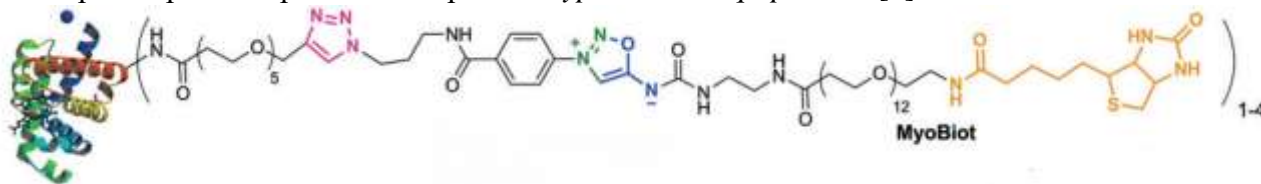
ПАШАНОВА Анна Вячеславовна

аспирант 2-го года обучения

1.4.3. «Органическая химия»

Содоклад к работе Калгановой Натальи Владимировне

Синтез биологически активных гетероциклических соединений является важным направлением современных исследований. Особое внимание при этом уделяется сиднониминам - небольшим нейтральным молекулам, способным генерировать монооксид азота и тем самым оказывать терапевтический эффект при лечении различных заболеваний [1]. Ряд производных сиднониминнов используются в качестве субстанций лекарственных средств, например молсидомин в составе антиангинальных препаратов, фепрозидин и мезокарб в составе психостимуляторов [2,3]. Конъюгация сиднониминнов с биомолекулами позволяет получать новые биологически активные молекулы, несущие сиднониминный NO-донорный фрагмент. Так, например, сиднонимины в составе аминокислот включены в пептидные каркасы, которые проявляют цитотоксичность в отношении раковых клеток [4]. Конъюгаты сиднониминнов с изопропилиденаденозином и производными триазина и аденина являются антипаразитарными средствами против *Trypanosoma equiperdum* [5].



**Рисунок 1.** Структура конъюгата сиднонимина с белком миоглобина

В последние годы активно развивается направление клик-химии, предполагающее проведение быстрых и регио- и стерео- селективных химических реакций в мягких условиях. Широко используемым методом клик-химии является азид-алкиновое циклоприсоединение (CuAAC), которое позволяет получать сложные биологически активные структуры, а также вводить фрагменты с фармакофорными группами в различные системы доставки лекарств. На сегодняшний день известны лишь два примера использования CuAAC для синтеза конъюгатов сиднониминнов. Были получены азидные производные сиднониминнов и использованы для присоединения сиднониминового фрагмента к белку миоглобина (Рисунок 1) [6].

## Список литературы

- 1) Wang P. G. et al. Nitric oxide donors: chemical activities and biological applications //Chemical reviews. – 2002. – Т. 102. – №. 4. – С. 1091-1134.
- 2) Rosenkranz B., Winkelmann B. R., Parnham M. J. Clinical pharmacokinetics of molsidomine //Clinical pharmacokinetics. – 1996. – Т. 30. – №. 5. – С. 372-384.
- 3) Arzamastsev A. P. et al. Exogenous donors of nitric oxide and inhibitors of NO-synthase (chemical aspects) //Vestnik Rossiiskoi Akademii Meditsinskikh Nauk. – 2003. – №. 12. – С. 88-95.
- 4) Nortcliffe A., Botting N. P., O'Hagan D. Novel amino acids: synthesis of furoxan and sydnonimine containing amino acids and peptides as potential nitric oxide releasing motifs //Organic & Biomolecular Chemistry. – 2013. – Т. 11. – №. 28. – С. 4657-4671.
- 5) Soullère L., Hoffmann P., Bringaud F. Synthesis of sydnonimine derivatives as potential trypanocidal agents //Journal of heterocyclic chemistry. – 2003. – Т. 40. – №. 5. – С. 943-947.
- 6) Bernard S. et al. Bioorthogonal click and release reaction of iminosydnonines with cycloalkynes //Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – Т. 56. – №. 49. – С. 15612-15616.

Автор:

Пашанова А.В., 14.03.24

Основной докладчик:

Калганова Н.В., 14.03.24

# РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СОЗДАНИЯ СВЯЗЕЙ С-С И С-N С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЖЕСТКИХ УСЛОВИЯХ

*БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна*

аспирант 2-го года обучения

лаборатория Эффективного катализа, №103

По мере разработки новых синтетических методов исследователи придерживаются точки зрения, что более мягкие условия обычно приводят к повышению селективности процесса. Однако, чем более мягкими являются условия реакции, тем сложнее, как правило, оказывается структура катализатора. Многостадийный синтез лигандов и целевых комплексов может быть непростой синтетической задачей. Тенденции усложнения катализаторов и реагентов, поиска наиболее мягких условий реакции могут привести к ошибочному выводу, что простые каталитические системы всегда неселективны. Так ли эффективна стратегия синтеза сложного катализатора, или для успешного проведения определенных реакций может быть достаточно обычной соли металла, несмотря на жесткие условия?

Использование жестких условий – высоких значений температуры и давления, применение простых, газообразных реагентов – характерно для промышленной химии и не ассоциируется с тонким органическим синтезом. В данной работе на примере реакции восстановительной альдольной конденсации (Схема 1, а) было показано, что для проведения селективного процесса в качестве восстановительного агента можно использовать конвертерный газ (CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, отход промышленного производства стали) в сочетании с жесткими условиями и простой солью металла в качестве катализатора. Оказалось, что такие «нехарактерные» для тонкого органического синтеза условия позволяют эффективно осуществлять синтез широкого круга субстратов, включая лекарственные вещества и продукты с различными функциональными группами. Также в работе показано, что применение жестких условий с использованием синтез-газа (CO, H<sub>2</sub>) открывает возможность применения тетрагидрофурана в качестве алкилирующего агента для создания связей С-N в условиях простой каталитической системы (Схема 1, б).

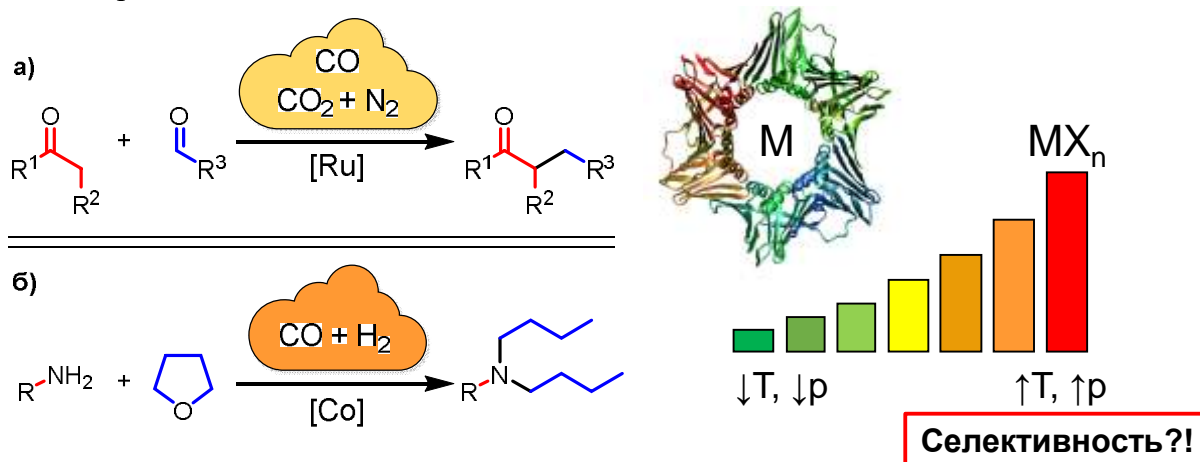


Схема 1. Достижение селективности процесса в жестких условиях.

Автор:

/Балалаева А.И.

Руководитель:

/г.н.с., д.х.н. Чусов Д.А.

## МОНООКСИД УГЛЕРОДА КАК СЕЛЕКТИВНЫЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ АГЕНТ В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич

аспирант 2-го года обучения

1.4.7. «Высокомолекулярные Соединения»

Содоклад к работе Балалаевой Александры Игоревны

Наиболее рациональная стратегия химического синтеза предполагает, что в химическом процессе все атомы, входящие в состав исходных реагентов, должны в конечном итоге войти в состав целевых продуктов. При этом важно учитывать не только конверсию исходных соединений, но и использование вспомогательных реагентов. Реакции восстановительного присоединения незаменимы в синтезе различных классов органических соединений. В разработанных каталитических процессах в качестве восстановителя часто требуется внешний источник водорода. Несмотря на то, что использование молекулярного водорода отвечает стратегии атом-экономичного синтеза, возникает проблема селективности восстановителя. Высокая активность газообразного водорода часто приводит к избыточному восстановлению функциональных групп и образованию побочных продуктов (Рис. 1а).

Выбор в качестве восстановителя другого доступного газообразного реагента – монооксида углерода – исключает возможность избыточного восстановления функциональных групп. В таком процессе единственным побочным продуктом является углекислый газ. (Рис. 1б).

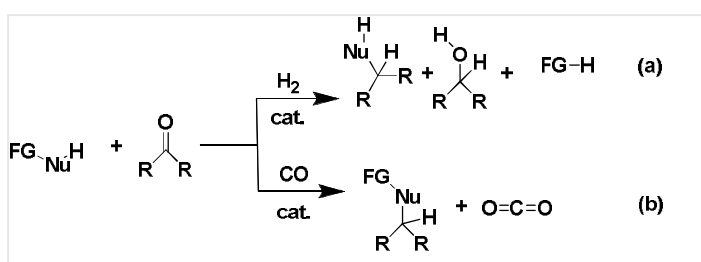


Рисунок 1. Схемы реакций восстановительного присоединения:

а) водород в качестве восстановителя

б) монооксид углерода в качестве восстановителя

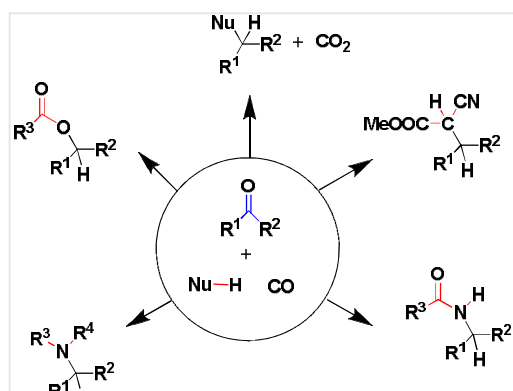


Рисунок 2. Основные типы нуклеофилов, используемых в восстановительном присоединении без внешнего источника водорода

Подход с применением монооксида углерода в качестве восстановительного агента можно использовать в реакциях восстановительного алкилирования, аминирования, амидирования, этерификации карбонильных соединений с СН-, NH-, OH- нуклеофилами (Рис 2).

Таким образом, преимущества данного подхода заключаются не только в атом-экономичности процесса, но и в возможности достижения высокой селективности.

Список литературы:

- D. Chusov and B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 5199.
- A. A Tsygankov, M, Makarova and D. Chusov, *Mend. Com.*, 2018, 28(2), 113-122.
- O. Afanasyev and D. Chusov, (2020) *Ineos Open*, 2020, 3 (4), 133–139.

Автор:

(А.Н. Галиуллин) 14.03.2024

Основной докладчик:

(А.И. Балалаева) 14.03.2024

## СИНТЕЗ ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

*ХРОМОВ Георгий Алексеевич*

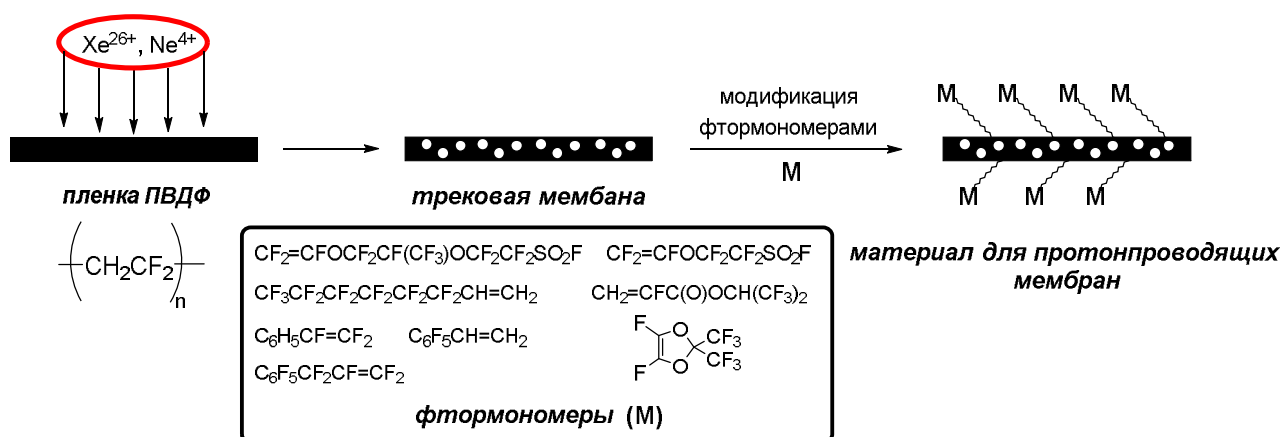
аспирант 1-ого года обучения

лаборатория **Фторорганических соединений, №114**

Производство фтормономеров и их полимеризация в иономеры остаются на сегодняшний день все еще технологически сложными и дорогими процессами. Несмотря на это, высокая химическая и термическая стабильность перфторированных иономеров делает их незаменимыми материалами для изготовления ионообменных мембран, широко применяемых в различных электрохимических процессах, в том числе в водородных топливных элементах. Актуальной задачей в этой области является разработка простых путей получения высокофторированных полимеров обладающих ионообменными свойствами. Целью данной работы являлось исследовать возможность модификации трековых мембран различными функционализированными фторолефинами для получения на их основе полимерных пленок, обладающих протонной проводимостью, а также осуществить поиск удобных путей синтеза, необходимых для этого фтормономеров.

В результате работы изучена стабильность радикалов в трековых мембранах, полученных облучением пленки ПВДФ тяжелыми ионами ( $\text{Ne}^{4+}$ ,  $\text{Xe}^{26+}$ ). Протестирована полимеризационная прививочная активность к данным полимерным пленкам фторолефинов, содержащих различные функциональные группы. Показано, что фторированные акрилатные и стирольные мономеры проявляют наибольшую активность и могут использоваться для модификации трековых мембран на основе ПВДФ.

Исследована возможность превращения ряда доступных фторорганических полупродуктов в фтормономеры, представляющие интерес для создания фторированных полимеров, в том числе обладающих ионообменными свойствами.



**Автор:**

асп. Хромов Г.А.

**Руководитель:**

к.х.н., с.н.с. Тютюнов А.А.



## ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФТОРПОЛИМЕРЫ В КАЧЕСТВЕ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

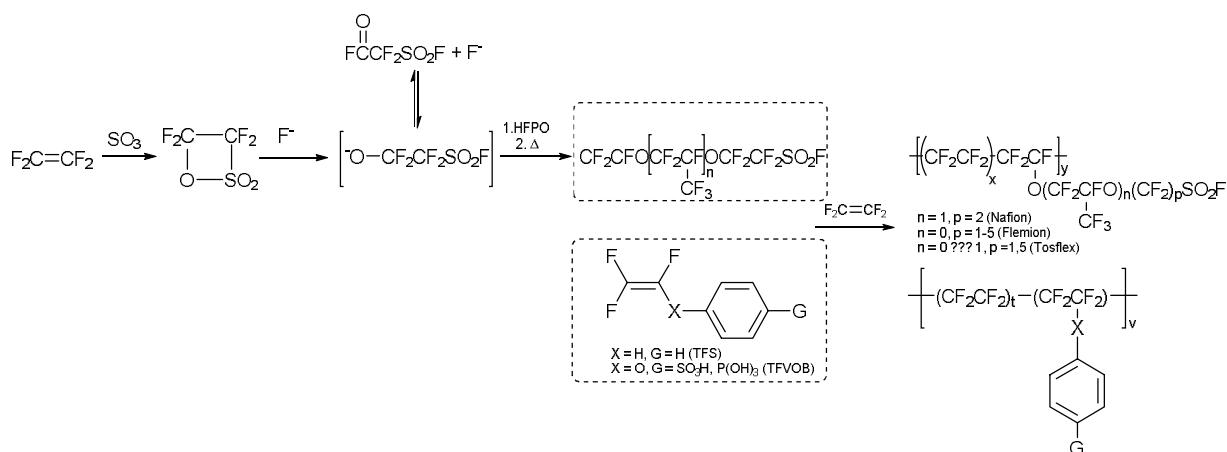
**КОНОВАЛОВ** Александр Васильевич

аспирант 1 года обучения

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Содоклад к работе Хромова Георгия Алексеевича

В настоящее время большая часть энергетической промышленности в основном связана с ядерной энергетикой или сжиганием ископаемого топлива, однако эти источники не являются экологически чистыми. Среди более чистых источников энергии растущий интерес вызывают полимерные электролитические мембранные топливные элементы – электрохимические устройства, эффективно преобразующие химическую энергию топлива в реакции с кислородом в электричество, тепло и воду. Разработка твердополимерных топливных элементов была тесно связана с улучшением характеристик полимерной электролитной мембраны. Для обеспечения протонной проводимости в топливных элементах используются протонообменные мембраны, среди них можно выделить определенные классы полимеров. Тем не менее, большинство этих нефторированных иономерных мембран, несмотря на привлекательную цену, характеризуются низкой устойчивостью к окислению и термическому разложению. В отличие от гидрогенизированных полимеров, фторированные полимеры обладают высокой термостойкостью и химической инертностью, а также низкой газопроницаемостью. Особый интерес представляют фторированные сополимеры с боковой кислотной группой (сульфоновая, карбоксильная и фосфоновая), обеспечивающей протонную проводимость. Эти соединения получают сополимеризацией из соответствующих мономеров. В данном содокладе будет рассмотрен синтез часто используемых мономеров, а также полимеров на их основе. [а, б]



а) R. Souzy, B. Ameduri, *Progress in Polymer Science*. 2005, **6**, 644-687.

б) T. Hirai, Y. Morizawa, *RSC Pol. Chem. S.*, 2016, **2**, 179-204.

Автор:

А.В. Коновалов, 15.03.24

Основной докладчик:

Г.А. Хромов, 15.03.24

# Rh(III)-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-ЗАМЕЩЕННЫХ ДЕГИДРОПРОЛИНОВ С ИНТЕРНАЛЬНЫМИ АЛКИНАМИ

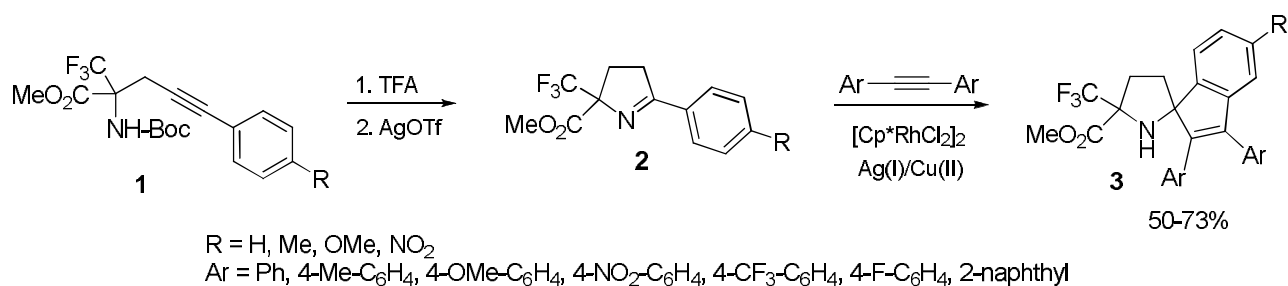
*БУБНОВА Александра Сергеевна*

аспирант 1-го года обучения

лаборатория Экологической химии, № 126

Различные гетероциклические соединения могут быть легко получены с помощью реакций С-Н функционализации ароматических субстратов, имеющих в своем составе кислород- и/или азотсодержащие направляющие группы, с замещенными ацетиленами при катализе комплексами металлов переходной группы. Использование в таких превращениях ацетиленсодержащих  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>-замещенных  $\alpha$ -аминокарбоксилатов представляет особый интерес, поскольку открывает путь к недоступным другими методами функционально замещенным  $\alpha$ -аминокислотам с фармакофорным гетероциклическим фрагментом в боковой цепи [1].

Недавно в нашей лаборатории было обнаружено, что CF<sub>3</sub>-содержащие  $\alpha$ -арилпропаргил- $\alpha$ -аминокарбоксилаты **1** способны подвергаться внутримолекулярной циклизации с образованием соответствующих дегидропролинов **2**. В данной работе нами была исследована реакция 5-арилзамещенных производных дегидропролина **2** с интернальными алкинами при катализе комплексами родия(III). Было установлено, что в реакции образуются недоступные ранее CF<sub>3</sub>-содержащие производные спиро-[инден-пролина] **3**, как результат тандемного процесса С-Н функционализации/аннелирования, в котором дегидропролиновый цикл выполняет роль направляющей группы [2]. Нами найдена оптимальная каталитическая система для получения спиропролинов **3** с хорошими выходами и высокой диастереоселективностью, а также определены границы метода.



## Список публикаций:

[1] Vorobyeva D.V., Bubnova A.S., Godovikov I.A., Danshina A.A., Osipov S.N. *Asian Journal of Organic Chemistry*, **2022**, e202200485.

[2] Bubnova A.S., Vorobyeva D.V., Godovikov I.A., Smol'yakov A.F., Osipov S.N. *Molecules*, **2023**, 28(23), 7809.

Автор: \_\_\_\_\_ (Бубнова А.С.)

Руководитель: \_\_\_\_\_ (Осипов С.Н.), 01.03.2024

# ОБОХ

## С-Н АКТИВАЦИЯ/ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПРИ СОДЕЙСТВИИ НАПРАВЛЯЮЩИХ ГРУПП

ДРОЗДОВ Антон Павлович  
аспирант 1-го года обучения

1.4.8. «Химия элементарноорганических соединений»  
Содоклад к работе Бубновой Александры Сергеевны

Открыв доступ к активации инертных С–Н связей, катализируемая переходными металлами С–Н активация/функционализация стала одной из наиболее исследуемых областей в синтетической органической химии. Для решения проблемы селективности была разработана стратегия направляющих групп, при хелатном содействии которых активируется определенная С–Н связь субстрата (рис. 1).

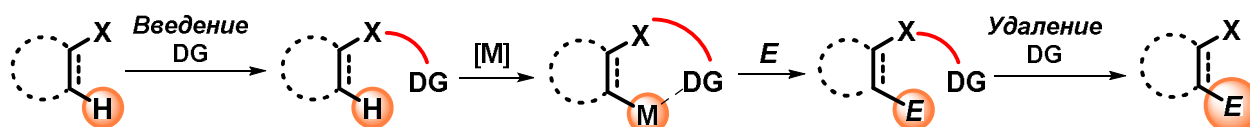


Рисунок 1. Реакция С–Н активации при содействии направляющих групп (DG).

В качестве направляющих могут выступать группы, содержащие один или несколько гетероатомов (рис. 2). Кроме этого, ненасыщенные связи также способны координироваться с [M]-катализатора, направляя его к определенной связи С–Н.

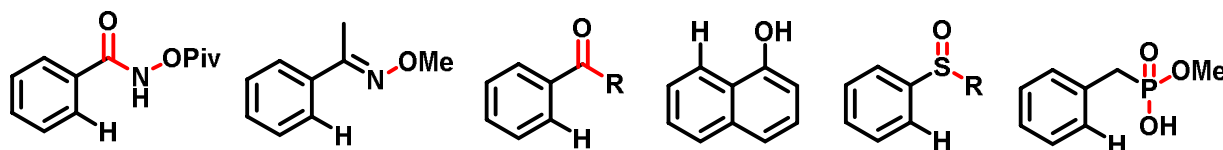


Рисунок 2. Некоторые примеры направляющих групп.

Существует несколько подходов для удаления направляющих групп из структуры продукта. Этот процесс может быть осуществлён отдельной стадией после С–Н функционализации или в одной стадии с С–Н функционализацией. Также есть примеры, когда введение направляющей группы, С–Н функционализация и удаление направляющей группы происходят одностадийно. Удаление направляющей группы не является обязательным шагом, так как она может представлять функциональную ценность для дальнейшей модификации или сохраняться в структуре продукта при тандемном процессе активации/аннелирования или в результате перегруппировки.

Таким образом, использование направляющих групп значительно расширяет границы метода С–Н функционализации и открывает доступ к синтезу широкого ряда органических соединений.

### Список литературы:

- Y.-H. Zhang, G.-F. Shi, J.-Q. Yu, *Dalton Compr. Org. Synth.*, 2<sup>nd</sup> ed., 2014, **3**, 1101-1209.
- J. Xie, C. Zhu, *Springer*; Heidelberg, 2016, pp. 1-81.
- N. Chernyak, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5636-5637.
- S. Rej, A. Das, N. Chatani, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **431**, 213683.
- Z. Chen, B. Wang, J. Zhang, W. Yu, Z. Liu, Y. Zhang, *Org. Chem. Front.*, 2015, **2**, 1107-1295.

Автор:

Дроздов А.П.

Основной докладчик:

Бубнова А.С.  
15.03.2024

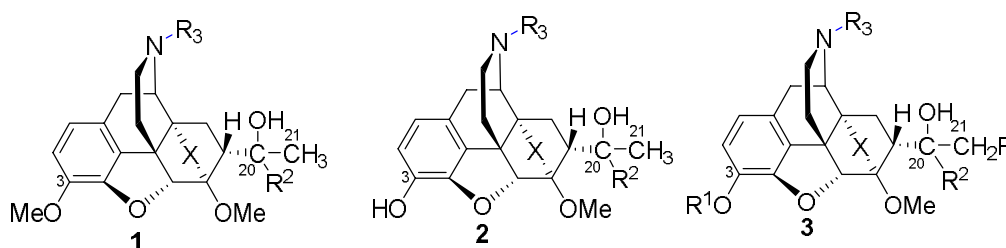
## С(21)-МОНОФТОРИРОВАННЫЕ ТЕВИНОЛЫ И ОРВИНОЛЫ

БИЛЬ Игорь Витальевич

аспирант 1-го года обучения

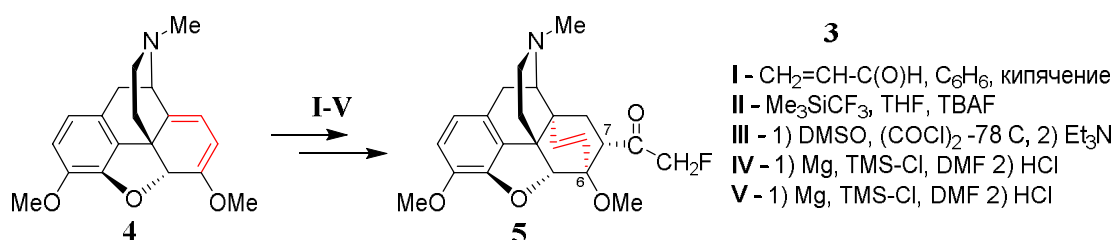
лаборатория Тонкого органического синтеза №109

Тевинолы (**1**) и их 3-*O*-деметилованные аналоги орвинолы (**2**) являются одним из важных типов лигандов опиоидных рецепторов и используются в качестве субстанций ряда лекарственных средств: эторфин, бупренорфин, дипренорфин – агонистов и антагонистов опиоидных рецепторов. Однако из-за неселективности связывания с разными типами опиоидных рецепторов они вызывают ряд нежелательных побочных эффектов. В нашей лаборатории разрабатывается подход к получению более безопасных и селективных лекарственных средств на основе соединений **1**, **2** путем воздействия на профиль их связывания с рецепторами за счет введения атомов фтора в фармакофорный фрагмент, образуемый окружением атома С(20) и ранее были разработаны методы получения производных **1**, **2**, содержащих два и три атома фтора в положении С(21). Целью данной работы является разработка методов синтеза С(21)-монофторированных соединений **3** для последующего изучения их фармакологической активности.



$R^1 = \text{CH}_3, \text{H}; R^2 = \text{Alk}, \text{Ar}; R^3 = \text{Alk}; X = \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CH}=\text{CH}$

В отчетный период был отработан 5-стадийный синтез кетона **5** (основного исходного соединения в данной работе) из природного алкалоида **4**, осуществленный ранее в нашей лаборатории. Продукт **5** получается в смеси с его С(7)-эпимером.



Начата разработка методов превращения кетона **5** в спирты **3**. Реакции **5** с  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$ , MeLi, EtMgBr протекают с образованием смесей продуктов, разделение, очистка и установление структуры которых представляют сложность. Установлено, что реакция с  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  протекает с образованием 6-*O*-деметилованного продукта, содержащего  $\text{CF}_3$  группу, реакция с MeLi ведет к потере атома фтора, а в реакции с EtMgBr группа  $\text{CH}_2\text{F}$  в продукте сохраняется.

Автор:

Биль И.В.

Руководитель:

д.х.н., г.н.с. Моисеев С.К. 01.03.2024

## ЛИГАНДЫ ОПИОИДНЫХ РЕЦЕПТОРОВ НА ОСНОВЕ МОРФИНАН-6,8-ДИЕНОВ

**ШИКИН Дмитрий Яковлевич**

аспирант 2-го года обучения

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Биль Игоря Витальевича

6,14-этенорморфинаны представляют собой полусинтетические опиоиды, содержащие этиленовый мостик между положениями С(6) и С(14) морфинового скелета, возникающий в результате [4 + 2]-циклоприсоединения морфинан-6,8-диенов с диенофилами. Данная структурная особенность способствует формированию жесткого молекулярного каркаса [1]. 6,14-этенорморфинаны являются лигандами опиоидных рецепторов и некоторые из них обладают чрезвычайно высокой биологической активностью, однако они часто не селективны в отношении подтипов опиоидных рецепторов, что приводит к возникновению нежелательных эффектов [2]. Реакция Дильса–Альдера морфинан-6,8-диенов с последующим превращением циклоаддуктов является основным способом получения данных производных.

Опиоидные рецепторы относятся к семейству рецепторов, связанных с G-белком (GPCR) и широко распространены как в центральной нервной системе, так и на периферии. Эндогенные и экзогенные опиоидные лиганды действуют посредством связывания с одним или несколькими типами опиоидных рецепторов, обозначаемых как  $\mu$ -OR,  $\delta$ -OR,  $\kappa$ -OR и ноцицептин. Они имеют различное распределение в мозге и разную степень селективности в отношении опиоидных лигандов.

Агонисты 20R-эторфин и 20R-дигидроэторфин являются в несколько тысяч раз более сильными анальгетиками, чем морфин, тогда как дипренорфин является неселективным антагонистом с высоким сродством к опиоидным рецепторам. Частичный агонист бупренорфин используется в качестве анальгетика при послеоперационной боли или в заместительной терапии опиоидной зависимости, иногда в сочетании с неселективным антагонистом налоксоном (рис.1) [3].

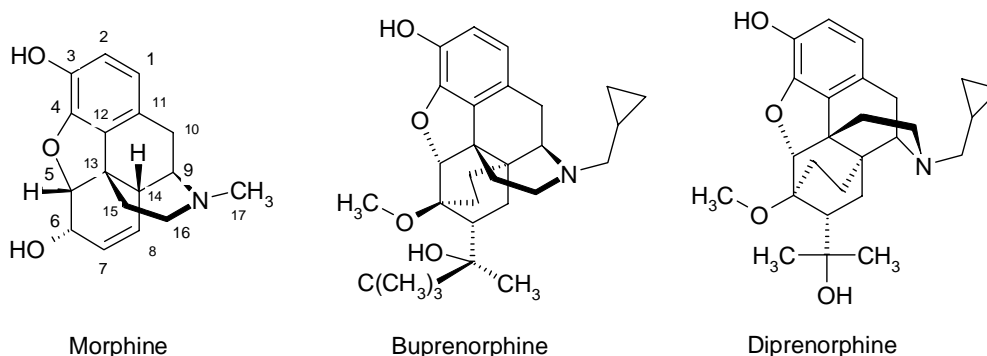


Рис. 1 Структуры некоторых морфинан-6,8-диенов

### Список литературы:

1. A.L. Devereaux, S.L. Mercer, C.W. Cunningham. *ACS Chem. Neurosci.*, 2018, **9**, 2395–2407.
2. P. Cumming, J. Marton, T.O. Lilius, D.E. Olberg, A. Rominger. *Molecules.*, 2019, **24**, 4190.
3. J. Marton, A. Fekete, P. Cumming, S. Hosztafi, P. Mikecz, and G. Henriksen. *Molecules.*, 2022, **27** (9), 2863.

Автор:

Основной докладчик:

Шикин Д. Я. 14.03.2024

Биль И. В. 14.03.2024

# НОВЫЕ ПОЛИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[4,5-F][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II).

*БОТЕЗАТУ Анатолий*

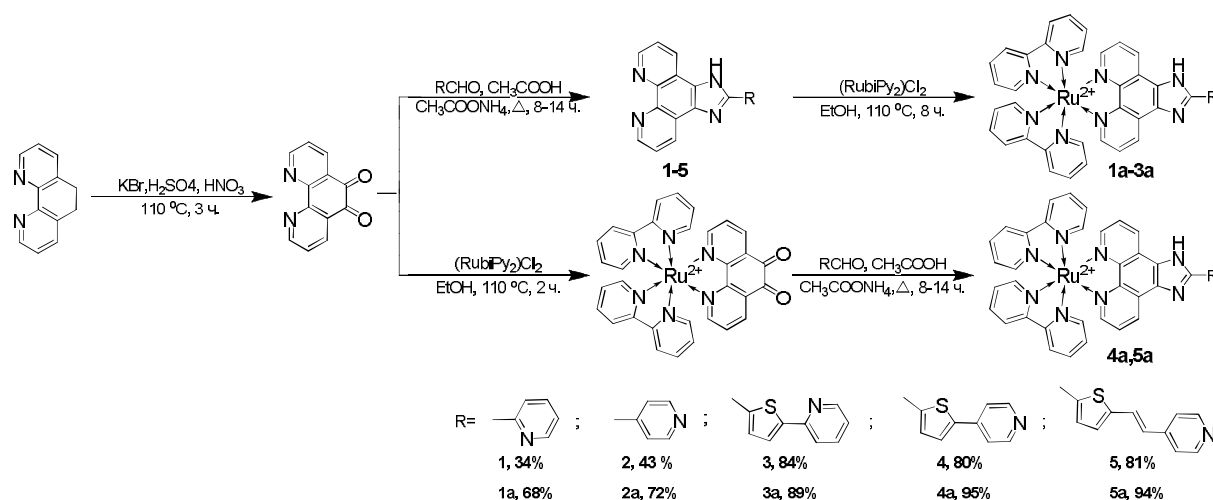
аспирант 2-го года обучения

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

В недавней работе нам удалось показать, что нанесение на поверхность  $\text{In}_2\text{O}_3$  гетеробиметаллических комплексов  $\text{Ru}(\text{II})$  позволяет значительно улучшить характеристики полупроводниковых газовых сенсоров. Важной задачей остается разработка новых комплексов с расширенной хромофорной частью для лучшей фотосенсибилизации, способных координировать второй катион металла.

В данной работе был синтезирован ряд полидентатных производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина и полипиридиновых комплексов рутения(II) на их основе (Схема 1). Было обнаружено, что соединения **4** и **5** способны координироваться с рутением как по атомам азота фенантролина, так и по атому азота пиридина. В результате образовывалась сложная смесь, разделить которую не представляется возможным. Поэтому для получения комплексов **4a** и **5a** была выбрана другая синтетическая стратегия - предварительная координация 1,10-фенантролин-5,6-диона с комплексом рутения, с последующим замыканием имидазольного цикла. Комплексообразование комплексов **1a-5a** с широким набором катионов металлов было изучено методами УФ-видимой, ЯМР спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Было обнаружено, что **1a** и **2a** не способны к комплексообразованию, в то время как **3a-5a** образуют устойчивые би- и триметаллические комплексы. Вероятно, тиофеновый фрагмент увеличивает нуклеофильность атомов азота пиридина и имидазола, способных к координации металлов.

Схема 1



Список публикаций:

1. Tokarev S.D., Botezatu A., *INEOS OPEN*, **2023**, 5 (3), 58–65.
2. 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.
3. 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.  
01.03.2024

# ОБОХ

## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

АРСЕНОВ Михаил Анатольевич

аспирант 3-го года обучения

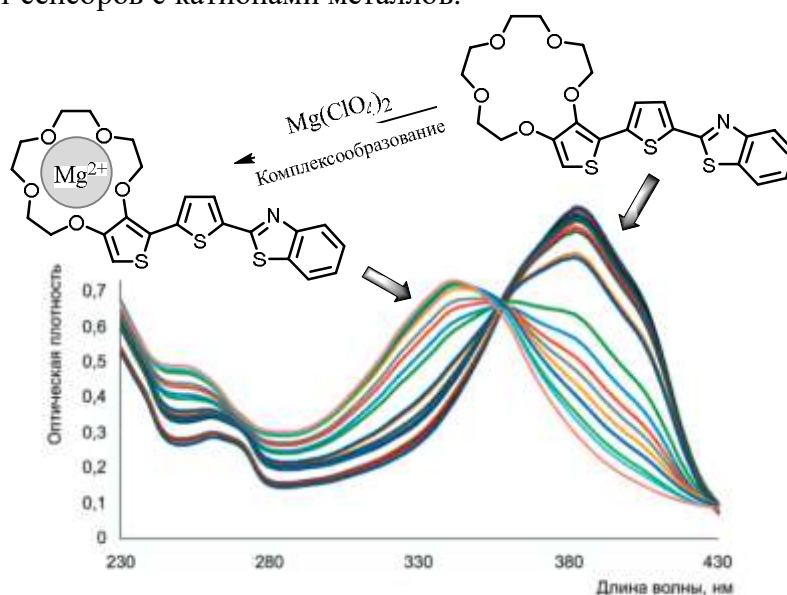
1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Ботезату Анатолия

В последнее время молекулярные сенсоры стали особенно востребованы среди научного сообщества благодаря возможности создания высокочувствительных и надежных методов определения содержания катионов металлов для мониторинга объектов окружающей среды и биохимических анализов [1]. От строения и природы рецепторного фрагмента и органического хромофора, входящих в состав сенсорной молекулы, зависит то, какие характеристики молекулы будут меняться при взаимодействии с анализируемым веществом и какие физико-химические методы могут быть использованы для проведения анализа [2].

Данные, полученные методом спектрофотометрического титрования в сочетании с программным обеспечением SpecFit32 [3], позволяют определить состав и термодинамические константы устойчивости комплексов даже в условиях образования сложных смесей (Рисунок 1).

Для определения места координации также активно используется метод ЯМР-спектроскопии. Изменения электронного окружения определенных атомов водорода в результате дезэкранирования при коомплексообразовании позволяют детектировать сайты связывания молекул-сенсоров с катионами металлов.



**Рисунок 1.** Спектрофотометрическое титрование раствора хромофора с увеличением концентрации перхлората магния.

### Список литературы:

- [1] Y. A. Glazova, E. V. Lukovskaya, Y. V. Fedorov, A. A. Bobylyova, A. A. Moiseeva, A. V. Anisimov, O. A. Fedorova, *Macroheterocycles*, 2014, **7(4)**, 373-379.
- [2] S. D. Tokarev, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova, *Mendeleev Commun.*, 2020, **30**, 445-448
- [3] H. Gamp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta*, 1985, **32(2)**, 95-101.

**Автор:** \_\_\_\_\_ Арсенов М.А. 15.03.2024

**Основной докладчик:** \_\_\_\_\_ Ботезату А. 15.03.2024

# МЕТАЛЛ-ТЕМПЛАНТНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НОВЫХ НЕБЕЛКОВЫХ $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСИММЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ [3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ И МИХАЭЛЯ

СТУКАЛОВА Мария Петровна

аспирант 2-го года обучения

лаборатория Асимметрического катализа, №116

В настоящее время хиральные небелковые аминокислоты (АК) активно востребованы в биохимии и фармацевтической промышленности в связи с их широким применением для модификации пептидов и белков, и производства новых лекарств.

В данной работе нами реализован асимметрический синтез 4-амино-5-фенил-пирролидин-2,4-дикарбоновых кислот, а также АК, содержащих одновременно и  $\text{CF}_3$ -группу и 3,2'-пирролидин Spiroоксиндольный фрагмент с тремя углеродными стереоцентрами.

Реакция комплекса Ni(II) **1** с различными 1-метил-3-((2,2,2-трифторэтил)имино)индолин-2-онами (2,2,2-трифторэтилиминами изатина) в присутствии каталитических количеств триэтиламина приводила к диастереомерным комплексам **2** с выходами 36–71%. При замене триэтиламина на гидроксид лития происходит образование продукта присоединения по Михаэлю **3** с выходом 76%. В случае *N*-2,2,2-трифторэтилимина трипантрина наблюдается образование только продукта 1,4-присоединения **4**, вне зависимости от используемого основания, что можно объяснить стерическими факторами. При использовании в качестве имида основания Шиффа различных бензальдегидов с эфирами глицина реакция наблюдается только в присутствии каталитических количеств AgOAc и основания. Таким образом, были получены диастереомерные комплексы **5** с выходами 44–77%.

Целевые АК с 3,2'-пирролидинил Spiroоксиндольным фрагментом **6** и пирролидиновым фрагментом **7** выделяли после разложения полученных комплексов Ni(II) **2** и **5** в кислой среде с выходами близкими к количественным. В процессе выделения аминокислот из комплексов **3** и **4** происходит также гидролиз фрагментов изатина и образуется аминокислота **8**.

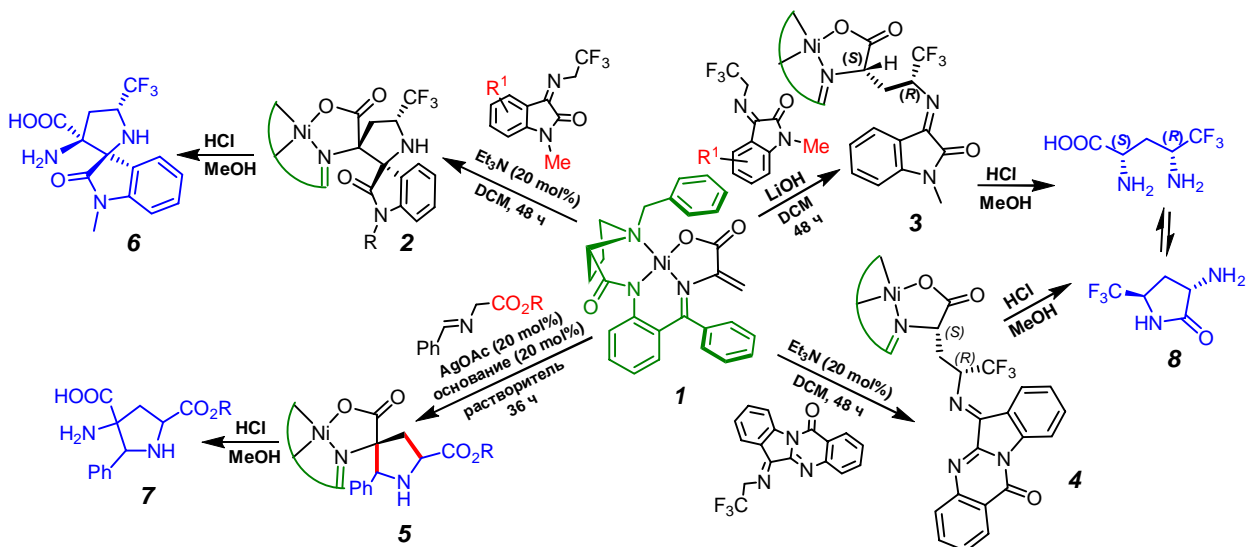


Схема 1. Реакция присоединения иминов к хиральному комплексу никеля(II).

## Список публикаций:

[1] Z.T. Gugkaeva, M.P. Stukalova, A.F. Smol'yakov, A.T. Tsaloev, V.I. Maleev, V.A. Larionov, Adv. Syn. Cat. **2023**, DOI: 10.1002/adsc.202301214.

Автор:

Руководители:

асп. Стукалова М.П.

д.х.н., зав. лаб. Малеев В.И.

д.х.н., с.н.с. Ларионов В.А.

01.03.2024



# ОБОХ

## МЕТОДЫ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО [3+2] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ N-МЕТАЛЛИРОВАННЫХ АЗОМЕТИН ИЛИДОВ

САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна

аспирант 2-го года обучения

1.4.4 «Физическая химия»

Содоклад к работе Стукаловой Марии Петровны

Пирролидиновый фрагмент встречается в большом количестве различных природных соединений, используемых в фармацевтике и разработке лекарств. Обладают противораковой, антималярийной, антибиотической активностью. Кроме того, они показывают хорошие результаты в органокатализе и в качестве хиральных лигандов в металлокатализе.[1]

Методами получения соединений с таким гетероциклическим ядром являются: циклоприсоединение азометин илидов, гидроаминирование алкенов, йодоциклизация, C-N аминирование и циклоизомеризация. Наиболее интересным из вышеперечисленных синтетических стратегий является циклоприсоединение азометин илидов, с помощью которого можно атом-экономично получать сложные биоактивные соединения, содержащие до четырёх хиральных центров.[1]

За стереоконтроль циклоприсоединения отвечают хиральные комплексы переходных металлов, выступающие в роли кислоты Льюиса, которые активируют азометин-илид (рис.1). В данном докладе будет освещено влияние выбранных металлов и хиральных лигандов на стереохимию получения различных замещённых пирролидинов (в том числе и спиропродуктов) из азометин илидов с помощью металлокатализа.

Показательным примером является получение с помощью различных соединений со спироциклическими фрагментами, которые часто встречаются в структуре биомолекул (например, клеточных рецепторов) [2]. Так, для успешного применения данной стратегии является получение из производных изатина соединений, содержащих сразу несколько фрагментов, встречающихся в биоактивных соединениях – октагидропирроло[3,4-с]пиррольный и спирооксиндольный (рис.1). [2,3]

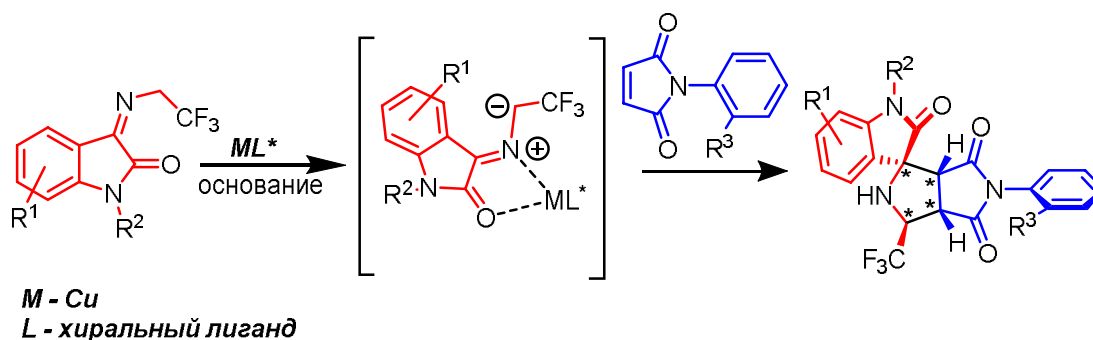


Рисунок 1. Пример реакции [3+2]-циклоприсоединения [3]

### Список литературы:

1. S. V. Kumar and P. J. Guiry, Chem. Eur. J., 2023, **29** (28)
2. B. Borah, L. R. Chowhan, Tetrahedron Lett., 2022, 104, 154014
3. Z-H. Wang et al. Org. Lett., 2022, **24** (22), 4052-4057

Автор:

Сафиуллина Э.С.15.03.2024

Основной докладчик:

Стукалова М.П. 15.03.2024

*Секция*  
*«Физическая химия»*

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ АКТИВНЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ С БЕЛКАМИ

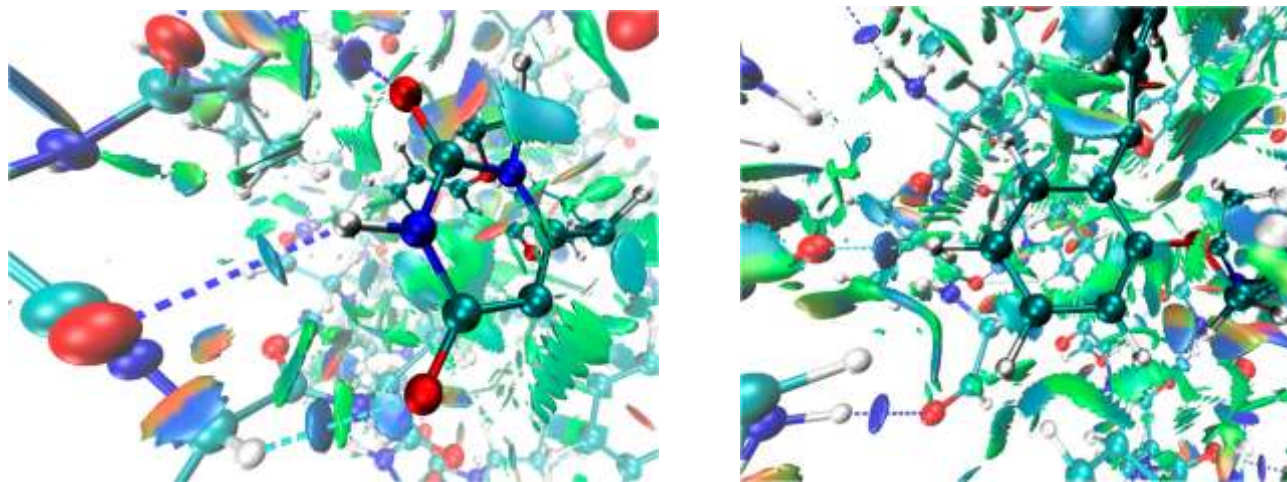
*РОМАНЕНКО Александр Романович*

выпускник ВХК РАН 2024 года

лаборатория рентгеноструктурных исследований, №201

Целью данной работы является исследование межмолекулярных контактов различных молекул, обладающих фармакологической активностью в моделях активного центра белка, описывающих связывание типа «лиганд-рецептор». Данные модели представляют собой молекулярные кластеры размером ~1000 атомов. Для достижения поставленной цели было изучено 22 кластера методами QM/MM и GFN2-хТВ.

Анализ конформаций лигандов в молекулярных кристаллах и кластерах показал, что в последних наблюдается более развёрнутая конформация. С помощью теории «Атомы в Молекулах» и метода NCI были выявлены межмолекулярные взаимодействия и определены их энергии. Результаты были сопоставлены с данными для молекулярных кристаллов. Установлено, что соотношение энергий гидрофобных и гидрофильных взаимодействий в исследованных кластерах определяется конформацией лиганда. В частности, для кластеров с ламивудином и VMU-2012-05 (рисунки 1) (агента для терапии ВИЧ) вклад гидрофильных взаимодействий в энергию связывания «лиганд-рецептор» составляет 87 и 61%. В случае их молекулярных кристаллов эти вклады равны 82 и 79%. С помощью метода NCI показано, что доля молекулярной поверхности приходящейся на гидрофобные взаимодействия заметно выше, чем на гидрофильные, при этом энергия первых, как правило больше.



**Рисунок 1.** Изоповерхности функции RDG в модели, содержащей VMU-2012-05.

## Список публикаций:

1. Korlyukov, A.A.; Stash, A.I.; Romanenko, A.R.; Trzybiński, D.; Woźniak, K.; Vologzhanina, A.V., *Biomedicines*, 2023, **11**, 743

**Автор:** \_\_\_\_\_

Романенко А.Р.

**Руководитель:** \_\_\_\_\_

в.н.с., д.х.н. Корлюков А.А.

01.03.2024

# ВЛИЯНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ОКРУЖЕНИЯ НИТРОГРУППЫ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ДУБАСОВА Екатерина Владимировна

Выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН, 2024 г.

лаборатория Рентгеноструктурных исследований № 201

Разработка новых молекулярных высокоэнергетических материалов (ВМ) основывается на использовании введенной Плетцом теории об эксплозифорных группах, наличие которых в структуре соединения определяет его детонационные свойства. Перспективными считаются соединения, сочетающие в себе хорошие детонационные характеристики и оптимальные значения чувствительности образца к внешним воздействиям, что важно для безопасного обращения с ВМ.

Большинство известных ВМ основаны на нитроорганических соединениях: введение нитрогруппы в структуру молекулы позволяет достигнуть оптимального значения т.н. кислородного баланса, тем самым повышая скорость детонации – ключевую характеристику ВМ. Однако наличие нитрогрупп, согласно экспериментальным данным, обычно приводит к существенному увеличению чувствительности материала к удару или к трению. Очевидно, что решение этой проблемы для нитроорганических соединений заключается в систематическом исследовании взаимосвязи их структуры с чувствительностью образца.

Поскольку получение согласованных экспериментальных данных о чувствительности ВМ нередко затруднено, разработка методов теоретического предсказания чувствительности играет особое значение. В большинстве случаев теоретические методы основываются на корреляционном анализе особенностей межатомных взаимодействий в молекулах и кристаллах (см. работы Политцера). Существенными недостатками всех полученных ранее корреляций, однако, являются, во-первых, малые размеры исследуемых выборок, и, во-вторых, большая схожесть структуры исследуемых молекул.

В данной работе мы попытались найти более общую взаимосвязь между экспериментально измеренными значениями чувствительности ВМ и различными дескрипторами пространственной и электронной структуры, описывающими как внутри-, так и межмолекулярные взаимодействия в соответствующих кристаллах нитроорганических соединений. На данный момент многообещающие результаты получены для набора сильно отличающихся по своей структуре молекул взрывчатых веществ: чувствительность к удару линейно зависит от силовой постоянной химической связи, образованной эксплозифорной нитрогруппой. Также, на примере полиморфов CL20 удалось показать, что чувствительность соединения может быть связана и с особенностями кристаллической упаковки нитрогруппы.

**Список публикаций:** 1) Alexander A. Larin, Ekaterina V. Dubasova, Ivan V. Ananyev, Konstantin A. Monogarov, Galina A. Gazieva, Leonid L. Fershtat, New energetic 1,2,4-triazole-nitrofuraxan hybrids, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2024 – принята в печать.

2) Valentina A. Karnoukhova, Ivan V. Fedyanin, Ekaterina V. Dubasova, Aleksei A. Anisimov, Ivan V. Ananyev, Concerning virial-based estimations of strength of bonding intermolecular interactions in molecular crystals and supramolecular complexes, *Mendeleev Communications*, 2023, **33**, 353-356.

Автор:

Руководитель:

---



/ Е.В. Дубасова

/ с.н.с., к.х.н. И.В. Ананьев, 29.02.2024

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПИНЦЕТНЫХ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ 10 ГРУППЫ (PNP)MH ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА И БРЕНСТЕДА

КУЛИКОВА Василиса Андреевна

аспирант 1-го года обучения

лаборатория Гидридов металлов, №119

В настоящее время, в связи необходимостью перехода к возобновляемым источникам энергии, актуальной является проблема получения молекулярного водорода из химических систем хранения водорода, таких как муравьиная кислота, органические силаны, аминбораны и другие. Несмотря на то, что показана возможность эффективного катализа выделения водорода из таких систем комплексами переходных металлов, механизмы данных реакций, элементарными стадиями которых является миграция протона и гидрид иона, остаются неизученными. В связи с этим, целью данной работы являлось изучение процессов переноса протона и гидрид иона с участием гидридных комплексов металлов 10 группы (PNP)MH ( $M = Ni, Pd$ ) с пинцетными лигандами путем комплексного исследования их взаимодействия с кислотами Льюиса и Бренстеда. Спектральные исследования (ИК, ЯМР) показали, что направление реакции взаимодействия (PNP)MH с протонодонорами зависит от силы кислоты и условий проведения реакции. При этом центром протонирования комплекса может быть либо гидридный лиганд, либо атом азота пинцетного лиганда (Рисунок 1). Было установлено, что из-за более высокого сродства к протону атома азота PNP-фрагмента по сравнению с гидридным лигандом при взаимодействии с борсодержащими кислотами Льюиса происходит протонирование (PNP)MH по атому азота активированной водой, содержащейся в системе в следовых количествах. Показано, что комплексы (PNP)MH выступают в роли катализаторов в реакции выделения молекулярного водорода из муравьиной кислоты, установлены условия протекания, кинетические характеристики и механизм данного процесса.

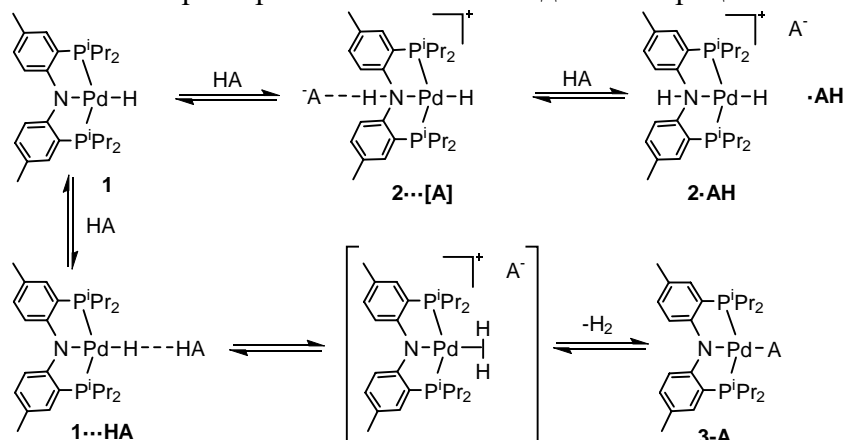


Рисунок 1. Механизм взаимодействия (PNP)PdH с кислотами Бренстеда

Список публикаций:

- [1] Kirkina V. A., Kulikova V. A., Gutsul E. I., Gafurov Z. N., Sakhapov I. F., Yakhvarov D. G., Nelyubina Y. V., Filippov O. A., Shubina E. S., Belkova N. V. The Role of Non-Covalent Interactions in the Reactions between Palladium Hydrido Complex with Amidoarylphosphine Pincer Ligand and Brønsted Acids // *Inorganics*. – 2023. – V. 11. – P. 212.
- [2] Куликова В. А., Киркина В. А., Гуцул Е. И., Гафуров З. Н., Кагилев А. А., Сахапов И. Ф., Яхваров Д. Г., Филиппов О. А., Шубина Е. С., Белкова Н. В. Основность и гидридодонорная способность гидридного комплекса палладия(II) с диариламидобис(фосфиновым) пинцерным лигандом // *Журнал неорганической химии*. – 2023. – №68(9). – С. 1226-1234.
- [3] Kagilev A. A., Gafurov Z. N., Sakhapov I. F., Morozov V. I., Kantuykov A. O., Zaripov R. B., Zueva E. M., Mikhailov I. K., Dobrynin A. B., Kulikova V. A., Kirkina V. A., Gutsul E. I., Shubina E. S., Belkova N. V., Sinyashin O. G., Yakhvarov D. G. Electrochemical generation and in situ EPR- and UV-vis- observation of aminyl-radical diarylamido/bis(phosphine) pincer complexes of Ni, Pd and Pt // *J. Electroanal. Chem.* – 2024. – №956. – 118084.

Автор:

Руководитель:

/Куликова В.А.

/Белкова Н.В.

/Шубина Е.С., 01.03.24

# ХИМИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ ВОДОРОДА

ХАРИТОНОВ Владимир Борисович

Аспирант 2-ого года обучения 02.00.08  
содоклад к работе Куликовой Василисы Андреевны

Водородная энергетика – направление энергетики, ставящее своей целью снизить потребление углеродного топлива за счет замены его водородом. Актуальной проблемой этого направления является хранение и транспортировка больших объемов свободного водорода, так как это требует больших затрат на поддержание низких температур или высоких давлений в хранилищах, что сводит на нет ценность водорода как энергетического ресурса. Данная сложность подтолкнула ученых к разработке методов химического хранения водорода в виде его прекурсоров. Важными характеристиками источника молекулярного водорода являются высокая гравиметрическая и волюмометрическая емкостью, термическая стабильность, он также не должен быть токсичным до и после выделения водорода<sup>а</sup>.

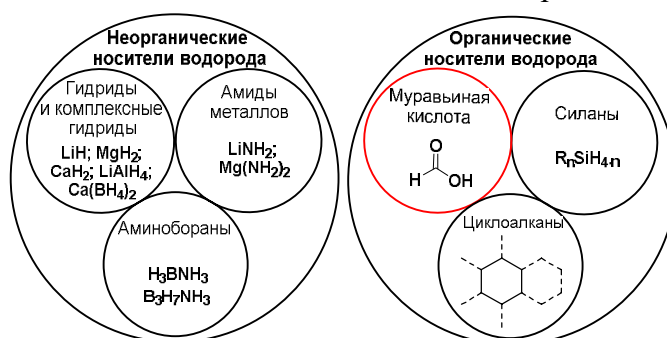


Схема 1. Классификация основных химических носителей водорода

Принципиально, химические носители водорода можно разделить на два подтипа: неорганические и органические<sup>б</sup> (Схема 1). Большим недостатком неорганических носителей является низкая стабильность на воздухе. Органические носители в основном стабильны на воздухе, имеют высокое объемное и массовое содержание водорода. Тем не менее, они также имеют существенные недостатки, например, аминобораны при дегидрировании образуют малорастворимые боразины и более сложные аддукты. Дегидрирование силанов также ведет к образованию жидких и твердых кремнийорганических побочных продуктов, которые однако могут в дальнейшем использоваться в синтезе полифункциональных материалов<sup>в</sup>. В свою очередь, муравьиная кислота при разложении дает только углекислый газ и водород. При этом, углекислый газ может быть повторно использован для связывания водорода. В настоящее время для разложения муравьиной кислоты разработан ряд эффективных каталитических систем на основе переходных металлов, где катализаторы демонстрируют значения TON до  $1.1 \times 10^6$  и TOF до  $1.97 \times 10^5 \text{ ч}^{-1}$  (Схема 2).

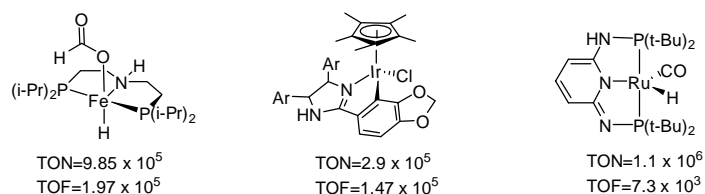


Схема 2. Некоторые эффективные катализаторы разложения муравьиной кислоты.

## Ссылки

- а) U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schuth, *Angew. Ch. Int. Ed.*, 2009, 48, 6608-6630  
б) Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catalysis Today*, 2007, 120, 3, 246-256  
в) J. M. Brunel, *Int. J. of Hyd. En.*, 2017, 42, 36, 23004-23009S.

Автор:

Основной докладчик

Харитонов В.Б.

Куликова В.А.

12.03.2024

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

САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна

Аспирант 2-го года обучения

лаборатория «Центр исследования строения молекул», №209

Комплексы переходных металлов, претерпевающие спиновый переход (т.е. обратимо меняющие свои магнитные свойства) под действием внешних факторов, представляют интерес, в числе прочего, как молекулярные «термометры» или pH-чувствительные сенсоры для магнитно-резонансной томографии, помогающие локализовать очаги различных заболеваний, например, онкологических. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из наиболее удобных методов определения спинового состояния таких соединений в растворе. Благодаря различным подходам, индифферентным к наличию в образце примесей, спектроскопия ЯМР позволяет изучать воздействие внешних факторов, влияющих на спиновое равновесие (изменение температуры, pH среды и т.д.), непосредственно в ампуле (*in situ*).

В отчетном периоде нами расширен набор исследованных таким образом гетеролептических комплексов кобальта(II) вида  $[\text{Co}(\text{L}_X^{\text{R}})(\text{tPy})](\text{ClO}_4)_2$ , где tPy – терпиридин,  $\text{L}_X^{\text{R}}$  – различные производные бис(пиразол-3-ил)пиридина, содержащие способные к депротонированию гидроксигруппы в 5-ом положении пиразольных колец (Рис. 1). Сочетание двух видов лигандов, стабилизирующих разные спиновые состояния иона кобальта(II), в совокупности с потенциальной возможностью изменять силу одного из них за счёт селективного (де)протонирования позволяет «настраивать» в широком диапазоне параметры спинового перехода в таких комплексах для указанных выше применений.

Для ряда комплексов, образованию которых препятствовала плохая растворимость одного из лигандов, предложен альтернативный путь получения, подразумевающий *in situ* протонирование предварительно синтезированной депротонированной формы. С помощью *in situ* спектроскопии ЯМР оценено влияние обратимого (де)протонирования бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда на спиновое состояние соответствующих комплексов, полученных непосредственно в ампуле для спектроскопии ЯМР, и их способность к температурно-индуцированному спиновому переходу.

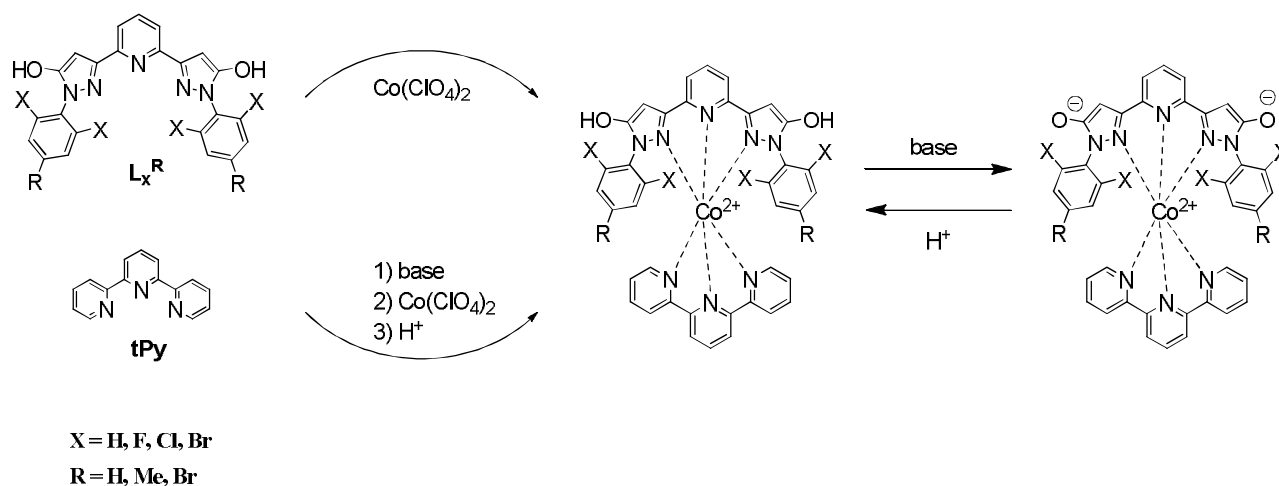


Рисунок 1. Схема получения и обратимого депротонирования гетеролептических комплексов кобальта(II) с выбранными лигандами

Автор:

Руководитель:

\_\_\_\_\_

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

1.03.2024

# ПОДХОДЫ К МОЛЕКУЛЯРНОМУ ДИЗАЙНУ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

ВТЮРИНА *Елизавета Сергеевна*

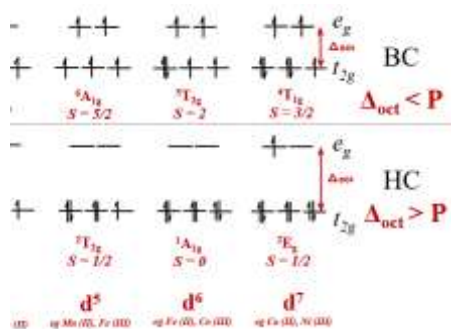
*аспирант 2-го года обучения*

*лаборатория Синтеза гетероциклических полимеров, №308*

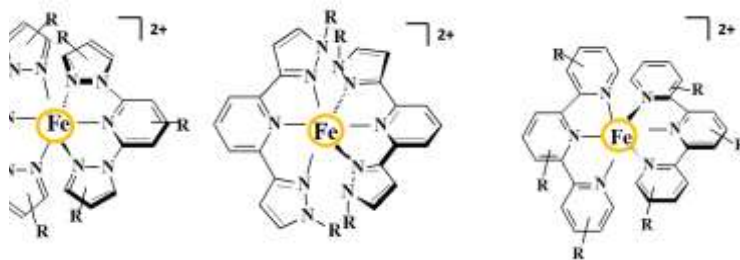
*1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»*

*Содоклад к работе Сафиуллиной Эльнары Саяровны*

Некоторые комплексы переходных металлов способны претерпевать спиновый переход – обратимое переключение между низкоспиновым (НС) и высокоспиновым (ВС) состояниями под действием внешних возмущений (изменение температуры, давления, pH, облучение светом и пр.). Такое явление наиболее часто наблюдается для переходных металлов с  $3d^4$ -  $3d^7$  конфигурациями (Рис. 1). Возможность реализации спинового перехода у таких ионов связана с величиной расщепления их d-орбиталей ( $\Delta_{\text{oct}}$ ), которая определяется силой поля лигандов, природой иона металла и геометрией комплекса [а], а также энергией спаривания электронов (**P**). Величина **P** фактически постоянна для конкретного иона металла в данной координационной геометрии и является функцией его электронной конфигурации и эффективного заряда ядра. Следовательно, при прочих равных условиях спиновое состояние комплекса контролируется силой поля лиганда в комплексе, определяемой  $\Delta_{\text{oct}}$ .



НС и ВС конфигурации для ионов переходных металлов в октаэдрическом поле лигандов [а]



Комплексы железа с различными N-гетероциклическими лигандами [б, в]

Для практического применения (в качестве различных сенсоров, элементов в дисплеях и т.д.) явления спинового перехода необходимо уметь контролировать его параметры (например температуру перехода), т.е. в первую очередь силу поля лигандов, что возможно с помощью подходов молекулярного дизайна. Такой подход подразумевает контроль спинового состояния за счёт прямых изменений в непосредственной близости к координирующему атому: введение донорно/акцепторных групп, введение стерически нагруженных заместителей, изменение конформации лиганда, размера хелатного цикла или природы координирующего атома. Другим подходом области молекулярного дизайна является введение заместителей вдали от координирующего атома, например изменение природы противоиона, дополнительная функционализация группами способными к образованию водородных связей, или (де-)протонированию, что так же позволяет контролировать число таких взаимодействий (Рис. 2).

**Список литературы** [а] Halcrow M.A. Crystals 2016, 6, 58; [б] Kershaw Cook L.J., et al. Angew. Chem. 2016, 128, 4399–4403; [в] Halcrow M.A. Dalton Trans., 2020, 49, 15560–15567

**Автор:**

(Втюрина Е.С.) 15.03.2024

**Основной докладчик:**

(Сафиуллина Э.С.) 15.03.2024



**ПРИЛОЖЕНИЕ**  
к Приказу №8а от 26 февраля 2024 г.

На комиссиях представляют свои работы следующие участники конференции-аттестации:

**секция «Химия элементоорганических соединений»:**

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	АРСЕНОВ Михаил Анатольевич	аспирант 3-го года	д.х.н., в.н.с. Д.А. Логинов
2.	БАБКИН Александр Игоревич	аспирант 1-го года	д.х.н., чл.-корр., зав.лаб. А.А. Трифонов
3.	БОГДАНОВА Екатерина Васильевна	аспирант 4-го года	к.х.н., с.н.с. М.Ю. Стогний д.х.н., в.н.с., зав.лаб. И.Б. Сиваев
4.	БУШКОВ Николай Сергеевич	аспирант 3-го года	к.х.н., с.н.с. Д.Н. Зарубин
5.	ВИХРОВ Антон Олегович	выпускник МФТИ	к.х.н. С.Ч. Гагиева к.фарм.н. В.А. Тускаев
6.	ГОГОЛЕВ Илья Александрович	аспирант 2-го года	д.х.н., чл.-корр., зав.лаб. А.А. Трифонов
7.	ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна	аспирант 4-го года	к.х.н., н.с. Е.С. Осипова д.х.н., в.н.с. О.А. Филиппов
8.	ДРОЗДОВ Антон Павлович	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. А.В. Арзуманян
9.	ДУДАРОВА Надежда Вадимовна	аспирант 4-го года	д.х.н., г.н.с. В. И. Брегадзе к.х.н., с.н.с. А.А.Друзина
10.	КОВАЛЕНКО Сергей Александрович	аспирант 1-го года	д.х.н., г.н.с., проф. Е.С. Шубина, д.х.н., в.н.с. О.А. Филиппов
11.	КОЛЕСНИКОВ Алексей Сергеевич	выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева	д.х.н., проф., зав.лаб. К. А. Кочетков н.с. Шепета Н. Ю.
12.	КОЛОС Андрей Владимирович	аспирант 3-го года	д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Д.С. Перекалин
13.	КОНОВАЛОВ Александр Васильевич	аспирант 1-го года	д.х.н., в.н.с. В.А. Козлов
14.	НЕКРАСОВ Роман Игоревич	аспирант 3-го года	к.х.н., с.н.с. А.М. Кальсин
15.	СЕРДЮКОВ Александр Андреевич	аспирант 1-го года	д.х.н., в.н.с. И.Б. Сиваев
16.	СПИРИДОНОВ Александр Анатольевич	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. Д.В. Александян
17.	ТИМЕРКАЕВА Маргарита Плавловна	выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева	к.х.н., с.н.с. Горунова О.Н.; д.х.н., проф., зав.лаб. К. А. Кочетков
18.	ФРОЛОВ Михаил Алексеевич	аспирант 2-го года	д.х.н., в.н.с., зав.лаб., В.В. Бурлаков к.х.н., с.н.с. М.В. Андреев
19.	ХАРИТОНОВ Владимир Борисович	аспирант 2-го года	д.х.н., в.н.с. Д.А. Логинов
20.	ШИРЯЕВА Татьяна Юрьевна	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. А.В. Арзуманян

**секция «Высокомолекулярные соединения»**

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна	аспирант 4-го года	к.х.н., с.н.с. А.И. Барабанова
2.	ВТЮРИНА Елизавета Сергеевна	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. К.М. Скупов
3.	ГАЛИУЛЛИН Альберт Наилевич	аспирант 2-го года	д.х.н., с.н.с. С.А. Куклин
4.	ГАЖЕЕВ Сорол Туменович	аспирант 1-го года	к.х.н., н.с. А.Ю. Попов
5.	ГОЛУБКОВ Сергей Сергеевич	аспирант 3-го года	ответственный д.х.н., проф., зав.лаб. Я.О. Межуев
6.	КАЗАНЦЕВА Александра Юрьевна	выпускник РТУ МИРЭА	к.х.н., с.н.с. Е.С. Транкина
7.	КОВАЛЁВА Мария Алексеевна	выпускник РТУ МИРЭА	д.х.н., в.н.с. И.А. Хотина
8.	КРИЖАНОВСКИЙ Илья Николаевич	аспирант 4-го года	к.х.н., с.н.с. М.Н. Темников
9.	МАНОХИНА Екатерина Андреевна	аспирант 4-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.А. Анисимов
10.	ПЕРЕПЁЛКИН Евгений Игоревич	аспирант 1-го года	к.физ.-мат.н., с.н.с. И.С. Чащин
11.	РАТНИКОВ Андрей Кириллович	выпускник МФТИ	к.х.н., с.н.с. М.Н. Темников
12.	СУХОВА Екатерина Алексеевна	выпускник МФТИ	к.х.н., н.с. Е.С. Чамкина

13.	<b>ТИЩЕНКО Никита Андреевич</b>	аспирант 4-го года	д.х.н., в.н.с. И.В. Благодатских
14.	<b>ХАСЯК Ярослав Кшиштофович</b>	аспирант 4-го года	к.х.н., с.н.с. М.Н. Темников
15.	<b>ХЛОПОВ Степан Алексеевич</b>	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с. А.И. Барабанова
16.	<b>ШАКУРОВ Иван Иванович</b>	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. Е.С. Транкина
17.	<b>ШИКИН Дмитрий Яковлевич</b>	аспирант 2-го года	д.х.н., в.н.с. М.Л. Кештов

**секция «Физическая химия»:**

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	<b>ДУБАСОВА Екатерина Владимировна</b>	выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева ВХК РАН	к.х.н.,с.н.с. И.В. Ананьев м.н.с. А.А. Анисимов
2.	<b>КУЛИКОВА Василиса Андреевна</b>	аспирант 1-го года	д.х.н., г.н.с., проф. Е.С. Шубина д.х.н., в.н.с., проф. РАН Н.В. Белкова
3.	<b>РОМАНЕНКО Александр Романович</b>	выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева ВХК РАН	д.х.н., в.н.с., проф. РАН А.А. Корлюков
4.	<b>САФИУЛЛИНА Эльнара Саяровна</b>	аспирант 2-го года	д.х.н., в.н.с., зав.лаб. Ю.В. Нелюбина

**секция «Органическая и биоорганическая химия»:**

№	ФИО участника	Статус	ФИО руководителя
1.	<b>БАЛАЛАЕВА Александра Игоревна</b>	аспирант 2-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
2.	<b>БИЛЬ Игорь Витальевич</b>	аспирант 1-го года	д.х.н., г.н.с., доцент ,зав.лаб. С.К. Моисеев
3.	<b>БИРЮКОВ Клим Олегович</b>	аспирант 3-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
4.	<b>БОТЕЗАТУ Анатолий</b>	аспирант 2-го года	к.х.н., с.н.с. С.Д. Токарев д.х.н., г.н.с., проф., зав.лаб. О.А. Фёдорова
5.	<b>БУБНОВА Александра Сергеевна</b>	аспирант 1-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб. С.Н. Осипов
6.	<b>ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна</b>	Аспирант 4-го года	д.х.н., г.н.с., доцент, зав.лаб. С.К. Моисеев
7.	<b>КАЛГАНОВА Наталия Владимировна</b>	аспирант 3-го года	к.х.н., с.н.с. И.А. Черепанов
8.	<b>КОЗЛОВ Андрей Сергеевич</b>	аспирант 4-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб. Д.А. Чусов
9.	<b>МЕНЬШИКОВ Михаил Андреевич</b>	аспирант 1-го года	к.х.н.,с.н.с. А.Д. Зубенко д.х.н., в.н.с. Ю.В. Фёдоров
10.	<b>ПАШАНОВА Анна Вячеславовна</b>	аспирант 2-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб., проф. О.А. Фёдорова к.х.н., с.н.с., зав.лаб. А.Д. Зубенко
11.	<b>СОРАЧЕНО Даниэле</b>	аспирант 3-го года	д.х.н., зав.лаб., доцент В.И. Малеев, д.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов
12.	<b>СТУКАЛОВА Мария Петровна</b>	аспирант 2-го года	д.х.н., зав.лаб., доцент В.И. Малеев, д.х.н., с.н.с. В.А. Ларионов
13.	<b>ХРОМОВ Георгий Алексеевич</b>	аспирант 1-го года	к.х.н., с.н.с., зав.лаб., А.А. Тютюнов
14.	<b>ЧЕРКАСОВА Полина Владимировна</b>	аспирант 3-го года	д.х.н., г.н.с., зав.лаб. С.Е. Любимов
15.	<b>ЩУКИНА Анна Алексеевна</b>	аспирант 4-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