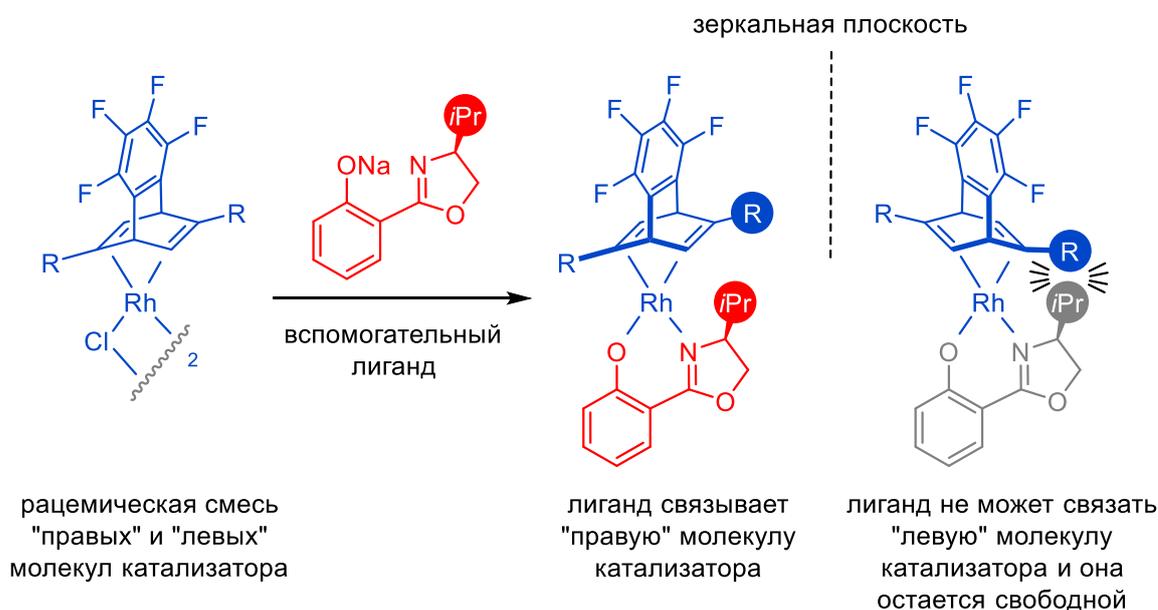


Разработан новый метод синтеза хиральных родиевых катализаторов, которые широко используются во всем мире для получения полифункциональных органических соединений. В основе метода лежит разделение рацемической смеси диен-родиевых комплексов с помощью стереоселективной реакции с вспомогательным лигандом, который селективно связывает только один энантиомер катализатора и не затрагивает второй. Избирательность связывания обеспечивается отталкиванием между заместителями R и *i*Pr, что было заранее предсказано с помощью квантово-химических расчетов. Один из полученных хиральных комплексов с исключительно объемным диеновым (тетрафторбензобарреленовым) лигандом является эффективным катализатором асимметричного внедрения диазоэфиров по связям В-Н и Si-H, давая функционализированные органобораны и силаны с высокими выходами (79–97%) и энантиомерной чистотой (87–98% ee).

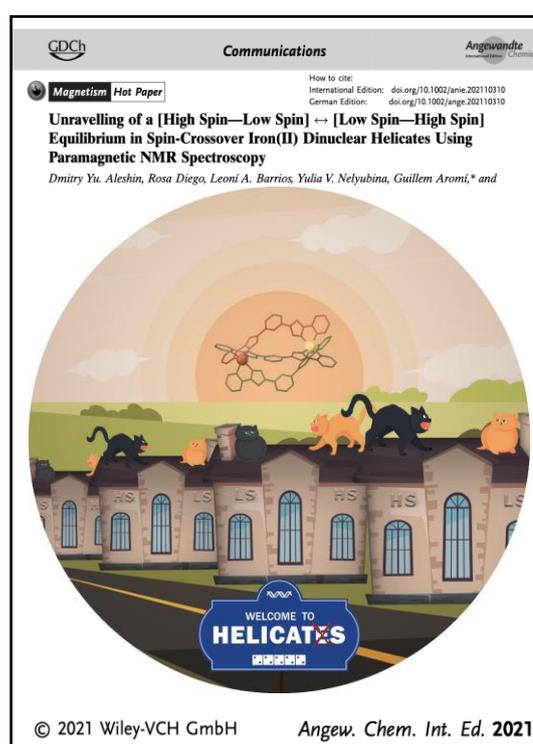
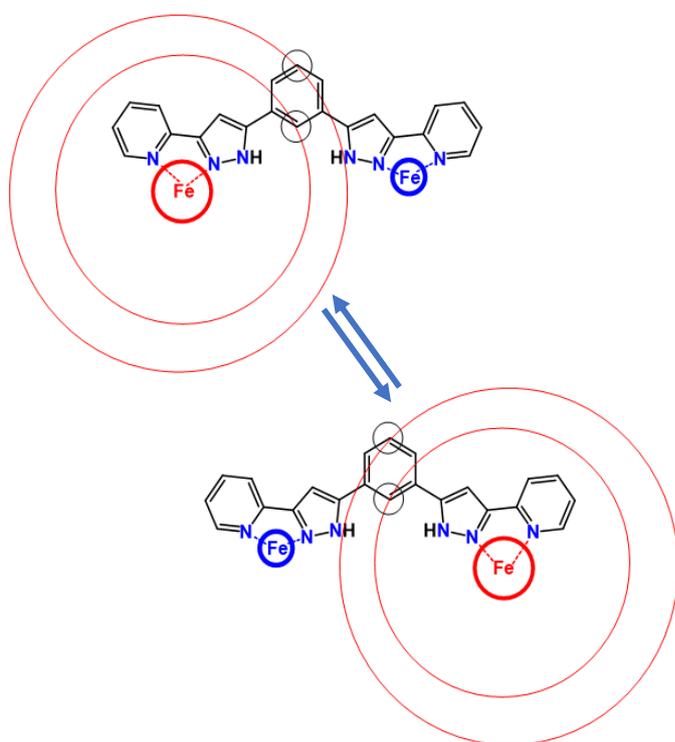
Руководитель – д.х.н. Д.С. Перекалин; исполнители – А.М. Анкудинов, д.х.н. Д.А. Чусов, д.х.н. Ю.В. Нелюбина (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 18712.

Первый пример переключения между двумя симметричными спиновыми состояниями в биядерных хеликатах железа(II) по данным спектроскопии ЯМР

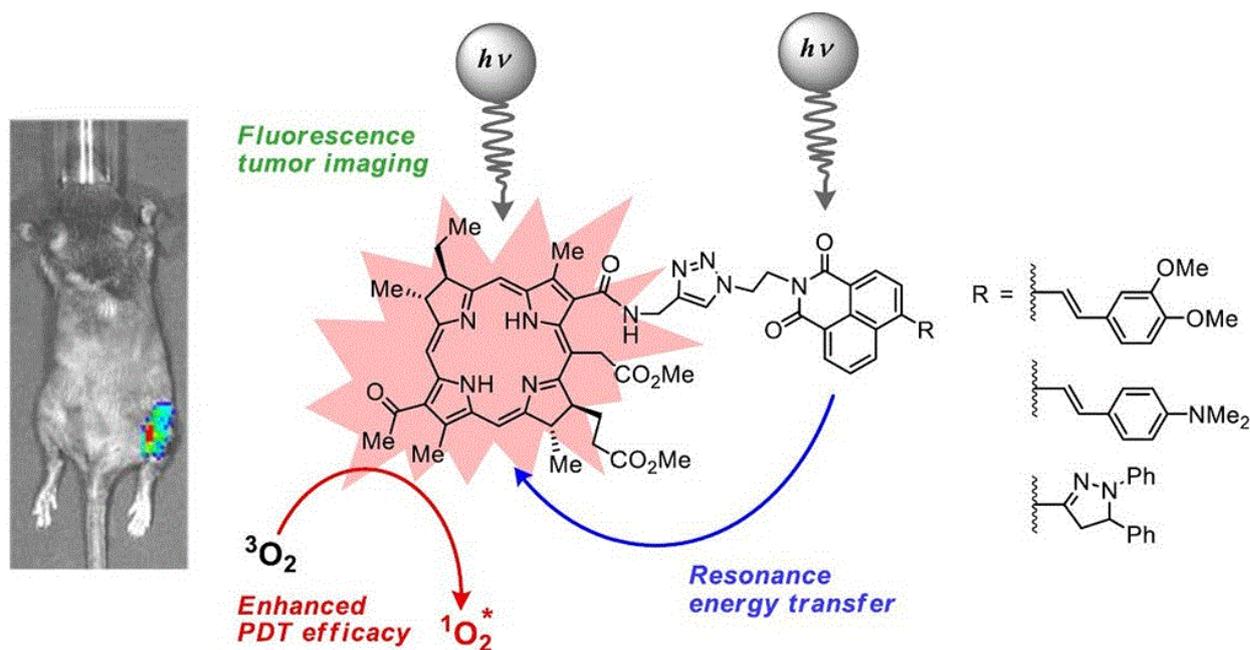
При помощи спектроскопии ядерного магнитного резонанса изучены биядерные комплексы железа(II) (хеликаты) с бис-пиридинпиразолильными лигандами, способные существовать в отличных друг от друга спиновых состояниях и переключаться между ними под действием температуры, что лежит в основе использования молекулярных материалов в логических устройствах для хранения и обработки информации. Впервые обнаружена возможность обратимого переключения между двумя симметричными спиновыми состояниями, в которых два иона железа(II) поочередно находятся в разных спиновых состояниях. Продолжение данной работы может привести к созданию устройств, в которых логический сигнал передается не потоком двигающихся электронов, а за счет одновременного переключения выстроенных в цепочку ячеек, каждая из которых имеет размер одной молекулы. Руководитель работы – д.х.н. Новиков В.В., исполнители – Алешин Д.Ю., д.х.н. Нелюбина Ю.В. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН). Выполнено в сотрудничестве с Университетом Барселоны.



Angew. Chem. Int. Ed., 2021, DOI: 10.1002/anie.202110310

Предложен оригинальный препарат-тераностик, сочетающий фрагмент фотосенсибилизатора (природного бактериохлорина) и красителя-флуорофора (1,8-нафталимида). При облучении молекулы конъюгата переходят в фотовозбужденное состояние, в котором взаимодействуют с молекулярным кислородом. Данный процесс приводит к образованию активной синглетной формы кислорода $^1\text{O}_2^*$, обладающей цитотоксическими свойствами по отношению к опухолевым клеткам. Показано, что введение конъюгата в организм мышей с саркомой мягких тканей S37 приводит к селективному накоплению препарата в опухоли, а последующее облучение пораженного участка оказывает существенный терапевтический эффект. При этом фотодинамическая эффективность препарата оказалась выше по сравнению с индивидуальным бактериохлорином. Проведенные исследования показали, что фрагмент нафталимида выступает в роли «антенны», т.е. обеспечивает дополнительное возбуждение фрагмента фотосенсибилизатора посредством резонансного переноса поглощенной энергии, что и усиливает способность к генерации $^1\text{O}_2$. Флуоресценция бактериохлорина в составе тераностика может быть использована для установления места локализации опухоли в организме перед проведением терапии.

Руководители работы – д.х.н., проф. О.А. Федорова, к.х.н. М.А. Павлова (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), исполнители – к.х.н., доц. П.А. Панченко (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), к.б.н. Н.Б. Морозова, к.б.н. А.Д. Плетинская, к.б.н. А.А. Панкратов (Институт онкологии им. П.А. Герцена), д.х.н. А.Ф. Миронов и Д.А. Притьмов (РГУ МИРЭА), А.С. Семкина (Российский национальный исследовательский Университет им. Н.И. Пирогова).



Новые D-A сополимеры для высокоэффективных полимерных солнечных элементов, не содержащих фуллерена

Синтезированы новые π -сопряженные донорные полимеры PDTID-DTS (**P1**), PDTID-DTB (**P2**), PDTID-BDT (**P3**) и нефуллереновый акцептор **BThIND-Cl** для полимерных солнечных фотоэлементов (Схема 1).

На основе нанокмозитов **P1:BThIND-Cl**, **P2:BThIND-Cl** и **P3:BThIND-Cl** разработаны высокоэффективные полимерные солнечные фотоэлементы с коэффициентами полезного действия **14.76%** ($J_{K3} = 23.25 \text{ mA/cm}^2$, $V_{xx} = 0.92 \text{ В}$ и $FF = 0.69$), **7.22%** ($J_{K3} = 13.36 \text{ mA/cm}^2$, $V_{xx} = 1.02 \text{ В}$ и $FF = 0.53$) и **13.13%** ($J_{K3} = 21.48 \text{ mA/cm}^2$, $V_{xx} = 0.97 \text{ В}$ и $FF = 0.63$) соответственно, не уступающими мировым стандартам.

Руководитель работы – д.х.н. М.Л. Кештов. Исполнители: д.х.н. С.А. Куклин, И.Е. Остапов (Институт элементоорганических соединений им.А.Н. Несмеянова).

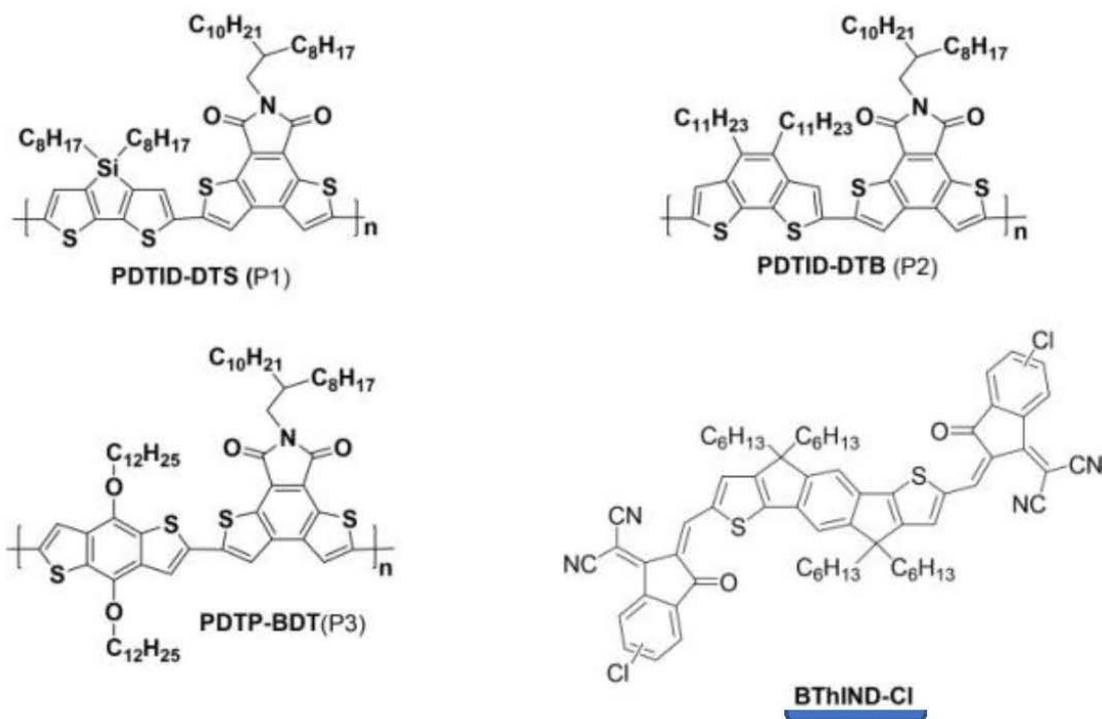
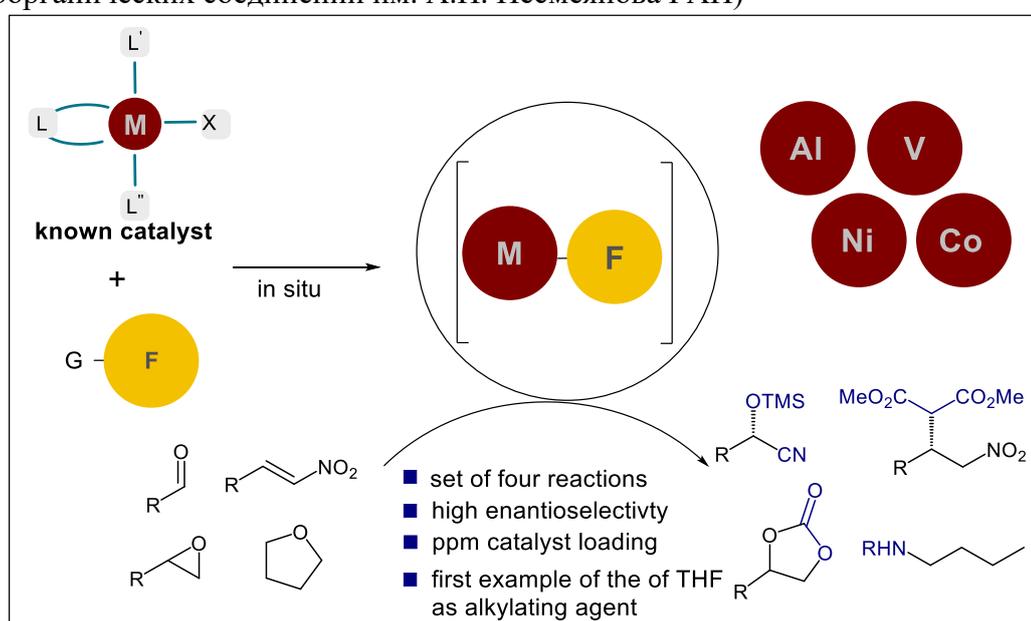


Схема 1

Разработка простого подхода к активации металлоорганических катализаторов.

Показано, что известные катализаторы на основе переходных металлов можно активировать, добавляя источник фторид-анионов непосредственно в реакционную смесь. В результате этого *in situ* образуется фторидный комплекс металла. За счет повышенной электрофильности фторид увеличивает Льюисовскую кислотность каталитического центра. С другой стороны, фторид способен образовывать водородные связи с некоторыми веществами, увеличивая силу взаимодействия субстрат-катализатор. В результате были достигнуты рекордные значения эффективности каталитических систем для асимметричного цианирования альдегидов, асимметричного присоединения по Михаэлю и синтеза циклических карбонатов. Кроме того, впервые было показано, что активированные фторидом соединения кобальта позволяют использовать ТГФ в качестве алкилирующего реагента и получать *N*-бутиламины. Предложенный подход к активации металлоорганических катализаторов может найти широкое применение при совершенствовании известных каталитических процессов и разработке новых.

Руководитель работы – д.х.н. Чусов Д.А., исполнитель работы – Цыганков А.А. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН)

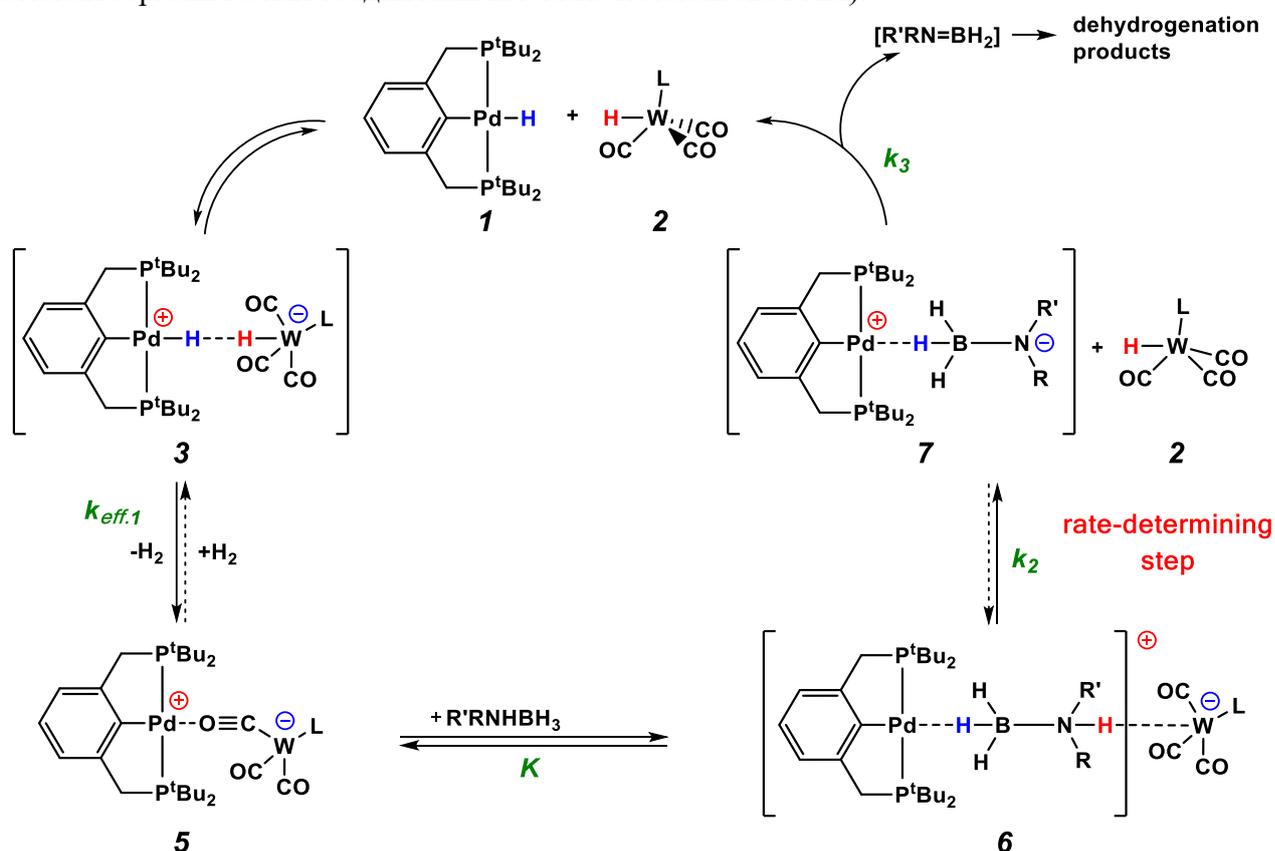


A.A. Tsygankov, D.A. Chusov. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13077–13084

Бифункциональная активация аминборанов биметаллической ионной парой [LW(CO)₂(μ-CO)···Pd(^tBuPCP)] аналогом “frustrated Lewis pairs”

Водород в настоящее время рассматривается как перспективный источник экологически безопасной энергии, и большое число работ направлено на исследование различных аспектов хранения и получения водорода. Среди химических соединений, которые легко выделяют водород, амин-бораны (AB) вызывают значительный интерес, поскольку они обеспечивают соответствующий баланс объемных и гравиметрических плотностей энергии. Впервые показана активность биметаллической ионной пары [LW(CO)₂(μ-CO)···Pd(^tBuPCP)] в каталитическом дегидрировании амин-боранов. На основании экспериментальных и расчётных данных установлен механизм реакции. В отличие от многочисленных биметаллических систем со связью металл-металл, которые активируют одну связь путем окислительного присоединения, в данной системе два переходных металла не взаимодействуют друг с другом непосредственно, но действуют совместно как кислота ([Pd]⁺) и основание ([W]⁻) Льюиса, а расщепление N–H и B–H связей происходит без изменения степени окисления металлов. Такой механизм реакции позволяет рассматривать ионные комплексы [LW(CO)₂(μ-CO)···Pd(^tBuPCP)] как биметаллические аналоги frustrated Lewis pairs.

Руководители работы – д.х.н. Белкова Н.В. д.х.н. Шубина Е.С. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



E. S. Osipova, E. S. Gulyaeva, E. I. Gutsul, V. A. Kirkina, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, A. Rossin, M. Peruzzini, L. M. Epstein, N. V. Belkova, O. A. Filippov, E. S. Shubina, *Chemical Science* **2021**, *12*, 3682-3692 (IF **9.45**)

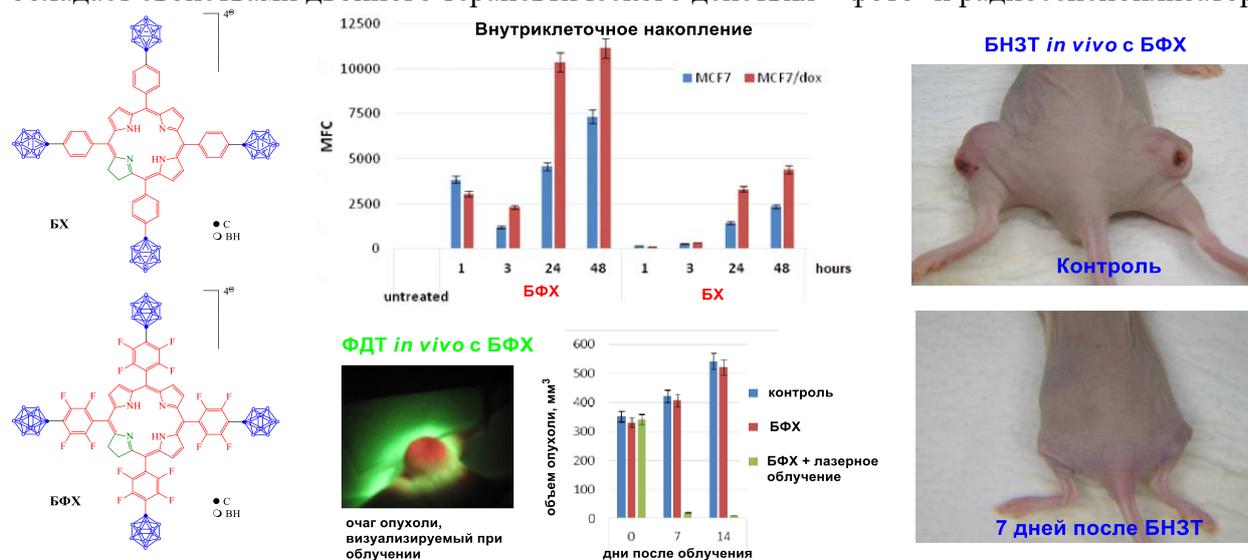
Синтетические карборансодержащие хлорины – эффективные фоторадиосенсибилизаторы для фотодинамической (ФДТ) и борнейтронозахватной терапии (БНЗТ) онкологических заболеваний.

Получены водорастворимые борсодержащие фторированный хлорин (БФХ) и его нефторированный аналог (БХ), содержащие в своей структуре 4 анионных карборановых полиэдра. В исследованиях на клетках показано, что БФХ и БХ накапливались преимущественно в опухолевых клетках, обладающих множественной лекарственной устойчивостью и проявляли незначительную темновую цитотоксичность (цитотоксичность в отсутствие облучения светом). Напротив, фотоактивация БФХ или БХ в опухолевых клетках вызывала быструю (в течение нескольких минут) генерацию активных форм кислорода с последующей потерей целостности плазматической мембраны (фотонекроз), что особенно важно для уничтожения клеток, устойчивых к химиотерапевтическим препаратам.

В исследованиях на животных БФХ или БХ (до 80 мг/кг внутривенно) не вызывали общей токсичности у мышей с трансплантированной опухолью меланомы В16. Освещение монохроматическим светом мышей с трансплантатом В16, которым вводили 5 мг/кг БФХ или БХ, вызывало значительное уменьшение очагов опухоли без повторного роста у 77,8% животных к 21 дню после ФДТ (см. фото внизу, справа).

Использование БФХ и БХ в качестве агентов для БНЗТ *in vivo* на крысах с трансплантированными опухолевыми клетками линии С6 (глиома) при воздействии тепловых нейтронов показало, что БФХ проявляет более высокую радиосенсибилизирующую активность по сравнению с БХ.

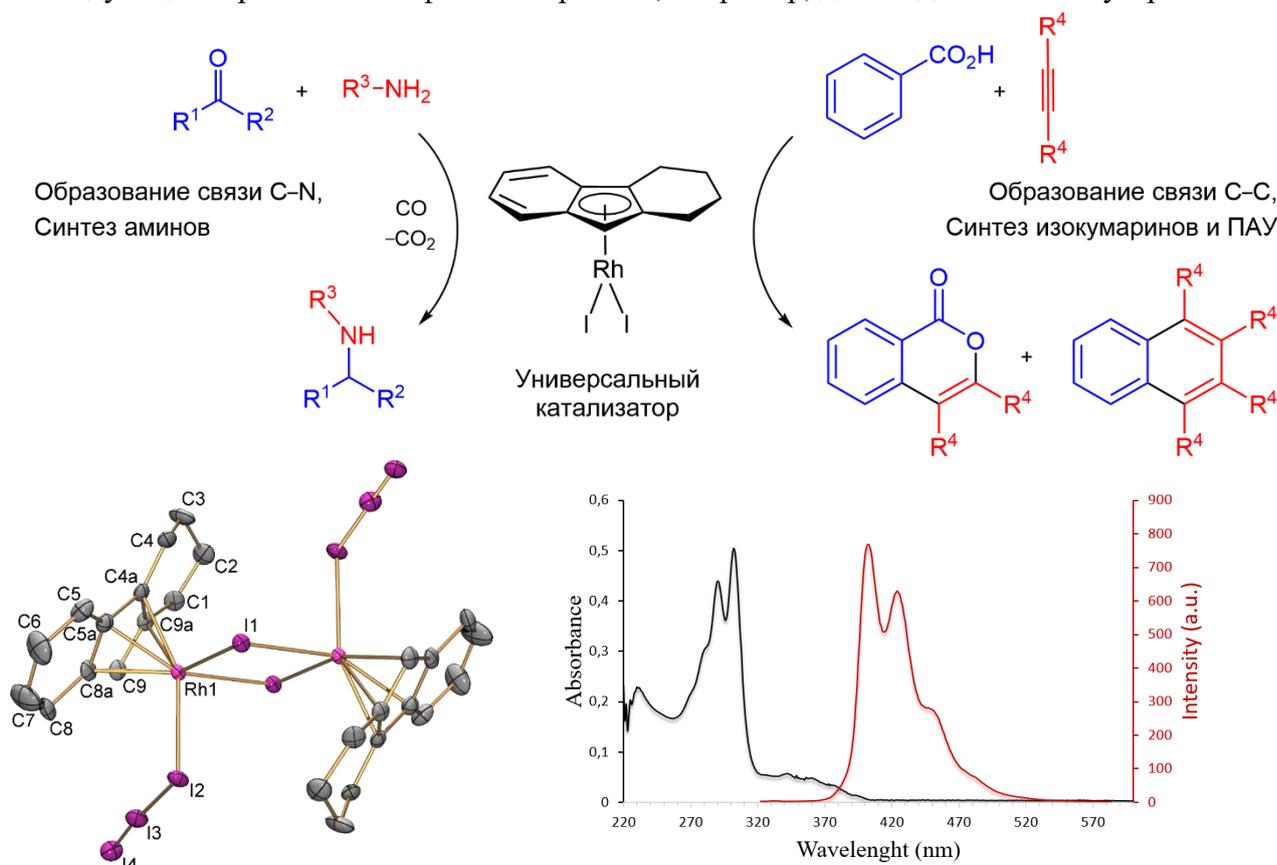
Таким образом, БХ является эффективным фотосенсибилизатором, тогда как БФХ обладает свойствами двойного терапевтического действия – фото- и радиосенсибилизатора.



Руководитель работы – Ольшевская В. А., исполнитель – Зайцев А. В. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН).

Универсальный катализатор для синтеза аминов и полиароматических углеводородов

Разработан универсальный родиевый катализатор для построения связей C–N и C–C в синтезе аминов и полиароматических углеводородов (ПАУ) на основе 1,2,3,4-тетрагидрофлуорена. Последний может быть легко синтезирован в одну стадию из коммерчески доступного флуорена. Впервые была установлена способность тетрагидрофлуорена подстраиваться под требования каталитического процесса. В частности, было установлено, что в случае реакции восстановительного аминирования альдегидов и кетонов в присутствии монооксида углерода, этот лиганд отщепляется, обеспечивая свободные координационные места у атома металла. Данная реакция позволяет синтезировать большой набор разнообразных аминов с широким спектром биологической активности. Напротив, реакции аннелирования бензойных кислот с алкинами протекают с сохранением тетрагидрофлуорена и позволяют синтезировать изокумарины и ПАУ с высокой степенью атом-экономичности. Последние представляют значительный интерес для последующего применения в фотоэлектронике, например, для создания OLED-устройств.

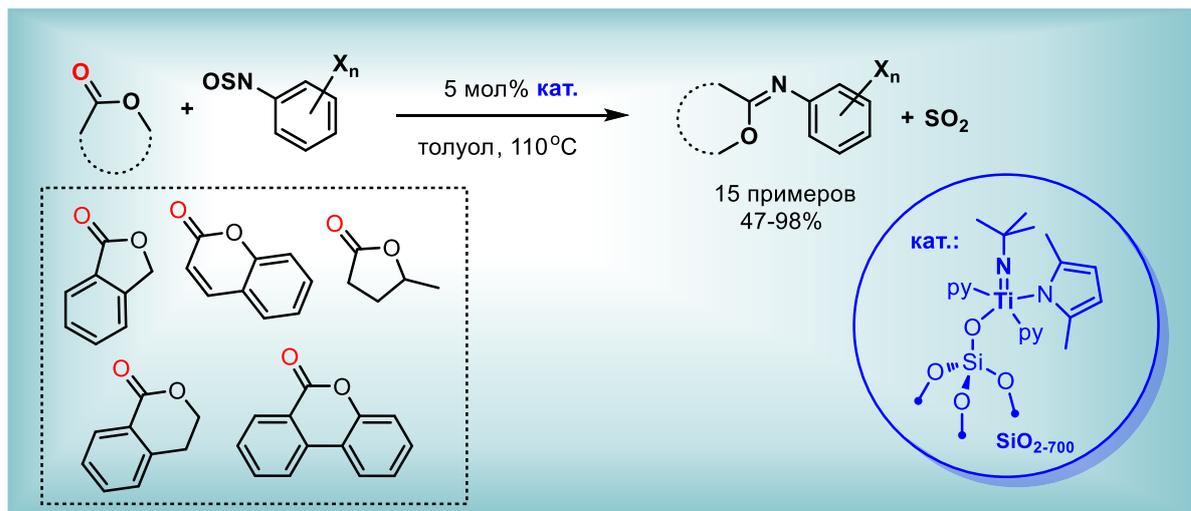


Chem. Eur. J. **2021**, *27*, 10903–10912. (IF = 5.236)

Руководители работы – Д.А. Логинов, Д.А. Чусов, исполнители – В.Б. Харитонов, С.А. Рунихина, Д.В. Муратов, Ю.В. Нелюбина (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).

Впервые показана возможность прямого имидо-дезоксигенирования лактонов под действием *N*-сульфиниланилинов с селективным замещением экзоциклического атома кислорода в исходных субстратах. Реакция осуществлена методом оксо-имидного гетерометатезиса в условиях гетерогенного металлокомплексного катализа. В ряду катализаторов наибольшую эффективность показал *трет*-бутилимидопирролидный комплекс титана ($\equiv\text{SiO}$)Ti(=NBu^t)X(py)₂ (X= 2,5-Me₂Pyr), иммобилизованный на аэросиле, предварительно дегидроксилированном при 700°C. Разработанный метод может быть использован для синтеза широкого круга 5- и 6-членных циклических имидатов и особенно полезен для получения труднодоступных другими методами соединений, содержащих *N*-арильные фрагменты с электроноакцепторными заместителями.

Руководители – Д.Н. Зарубин, П.А. Жижко; исполнители – А.В. Пичугов, Н.С. Бушков, А.В. Румянцев (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).

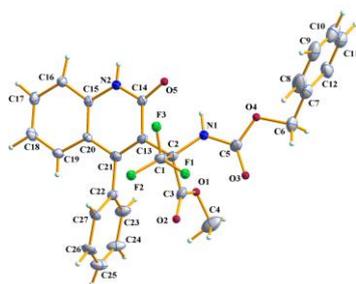
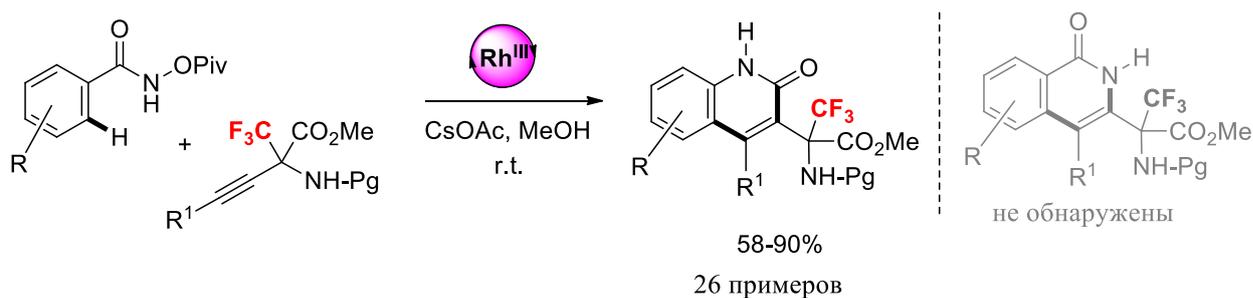


Chem. Commun. **2021**, 57, 2625-2628. (IF = 6.22).

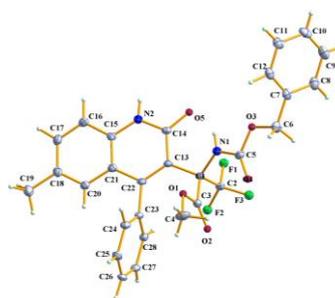
Перегруппировка Лоссена в Rh(III)-катализируемой реакции С-Н активации /аннелирования арилгидроксаматов с ацетиленами: путь к синтезу новых хинолон-содержащих производных α -аминокислот.

Разработан новый эффективный метод синтеза недоступных ранее CF_3 -содержащих 2-хинолонов с помощью Rh(III)-катализируемой каскадной реакции С-Н активации/перегруппировки Лоссена/[4+2]-аннелирования *N*-пивалоилоксиариламинов с интернальными ацетиленами, содержащими α - CF_3 - α -аминокислотный фрагмент у тройной связи. Обнаружено, что в реакции образуются не ожидаемые изохинолоны, а 2-хинолоны, как результат необычной перегруппировки Лоссена, которая реализуется в ходе каталитической трансформации. Исследована кинетика процесса и предложен механизм реакции. Полученные в работе результаты существенно расширяют круг ценных продуктов, которые могут быть получены из легко доступных ариламинов с помощью металлокатализируемой С-Н активации. Разработанная стратегия представляет собой новый синтетический подход к ценным функционально замещенным CF_3 -содержащим производным α -аминокислот, обладающим большим потенциалом использования в биоорганической и медицинской химии.

Руководитель работы – Осипов С.Н. Исполнители: Петропавловских Д.А., Воробьева Д.В., Годовиков И.А., Филиппов О.А. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), Нефедов С.Е. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН).



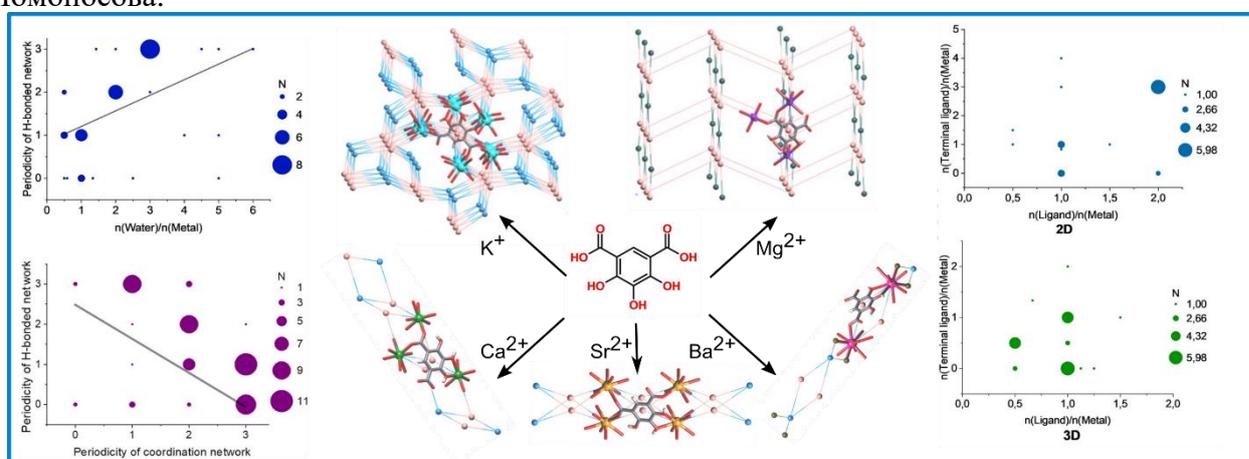
R = H, R¹ = Ph



R = Me, R¹ = Ph

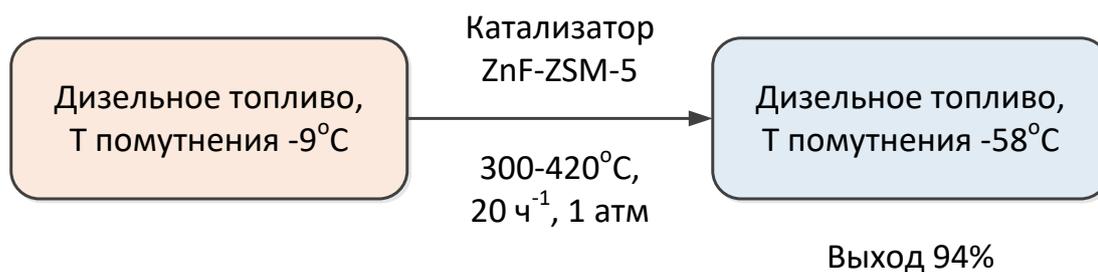
Определено строение ряда солей 4,5,6-тригидроксиизофталат-аниона, перспективных как нелинейно-оптические и протон-проводящие материалы. Проведен корреляционный анализ между типом координации аниона, количеством координированных молекул воды и соотношением лиганд:металл и размерностью и типом образующегося координационного полимера. Показано, что плоское строение аниона благоприятствует образованию стеклинг-взаимодействий и каналов протонной проводимости, но снижает вероятность образования пористых соединений. Склонность данных соединений к кристаллизации в нецентросимметричных группах, по-видимому, обусловлена большим разнообразием асимметричных типов координации аниона. Полученные результаты свидетельствуют, что соли и комплексы гидроксиизофталевых кислот перспективны для разработки протон-проводящих и нелинейно-оптических материалов.

Руководитель, - к.х.н. А.В. Вологжанина (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН). Работа выполнена в сотрудничестве с коллегами из Международного научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению, Самарского государственного медицинского университета, НИЦ "Курчатовский институт", Физического института им. А.Н. Лебедева РАН и Московского государственного университета им. М.И. Ломоносова.



Chem - Eur. J. **2021**, 27, 9180-9192. (IF = 5.236)

Цеолитный катализатор для безводородной депарафинизации углеводородного топлива.

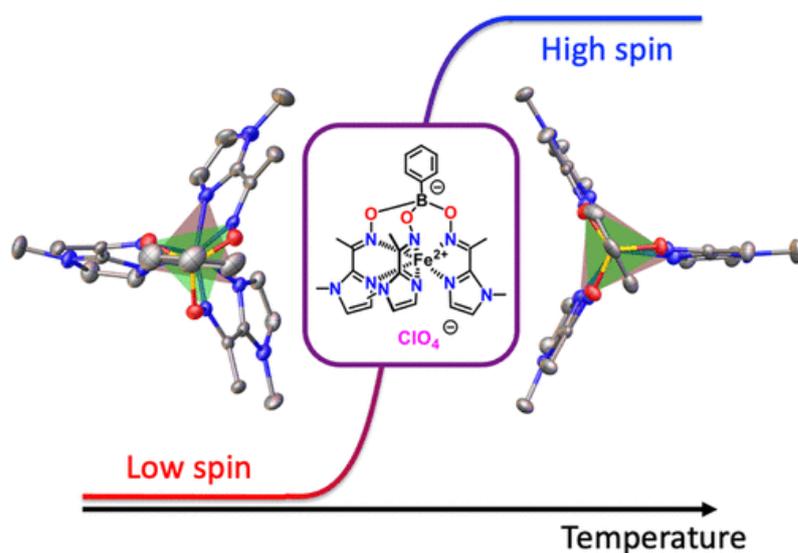


В течение 2020-2021 г.г. осуществлено внедрение разработки Института элементоорганических соединений РАН им. А.Н.Несмеянова по патенту РФ № 2648046 «Цеолитный катализатор для безводородной депарафинизации углеводородного топлива и способ его использования». Для снижения температур застывания и помутнения среднестиллятных фракций предложен активный и стабильный цинк-фторидный катализатор селективного крекинга нормальных парафинов. Производительность депарафинизации углеводородных фракций в 5-10 раз превышает производительность промышленного процесса при давлении всего 1-3 атм. Кроме того, разработанный метод не требует предварительного освобождения сырья от серы. Главным преимуществом этого способа является то, что для его осуществления не нужен водород, а значит, каталитическую депарафинизацию можно применять даже в условиях мини-НПЗ, где нет процессов вторичной переработки нефти.

Осуществлены продажи лицензии на использование вышеуказанных катализатора и процесса для двух мини-НПЗ. В настоящее время оба завода используют эту технологию, а общее производство депарафинизированных продуктов составляет около 1 млн. т в год. Руководитель работы – Пономарев А. Б., исполнитель – Шостаковский М. В. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН).

Патент РФ № 2648046, **2018**
Заявка РФ № 2021132786, **2021**

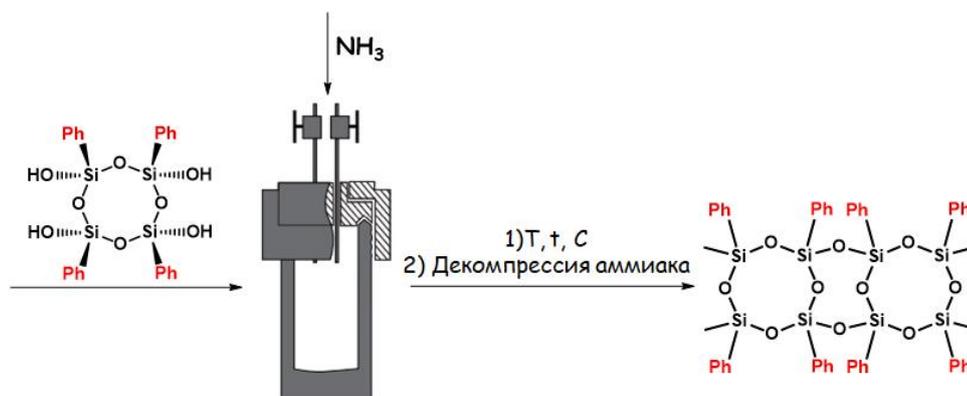
Сотрудниками лаборатории «Центр исследования строения молекул» ИНЭОС РАН в сотрудничестве с коллегами из Лаборатории алифатических борорганических соединений открыт первый представитель клеточных комплексов переходных металлов, способный претерпевать температурно-индуцированный переход в высокоспиновое состояние, обнаруженное в одном из его сольватоморфов в ходе параллельной кристаллизации с помощью разработанной нами установки для автоматического дозирования. Возможность такого спинового перехода у (псевдо)клатрохелата железа(II) обусловлена уникальной структурой клеточного лиганда, которая легко адаптируется к иону металла в двух спиновых состояниях за счет тригонального скручивания. В сочетании с простотой функционализации подобных лигандов это открывает широкие возможности для получения ряда тригонально-призматических комплексов с настраиваемыми параметрами спинового перехода, что лежит в основе применения таких соединений в качестве молекулярных сенсоров и элементов устройств для хранения и обработки информации. Руководитель – Нелюбина Ю.В., исполнители – Денисов Г.Л., Мельникова Е.К., Волошин Я.З. и другие (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Cryst. Growth Des. **2021**, *21*, 8, 4594 (IF = 4.076)

Универсальный равновесный метод синтеза высокопрочного лестничного полифенилсилсесквиоксана с регулируемыми молекулярными параметрами.

Разработан универсальный равновесный метод получения лестничных полифенилсилсесквиоксанов (*л*-ПФСС) в жидком аммиаке. Метод позволяет направленно регулировать молекулярную массу полимеров в широких пределах от 4 до 500 кДа. Пленки из синтезированных полимеров прозрачны, обладают высокими физико-механическими характеристиками. *л*-ПФСС перспективны для использования в качестве газоразделительных мембран, основы термостойких липких лент (скотчей) для высокотемпературных применений.



Общая схема синтеза *л*-ПФСС в среде аммиака.



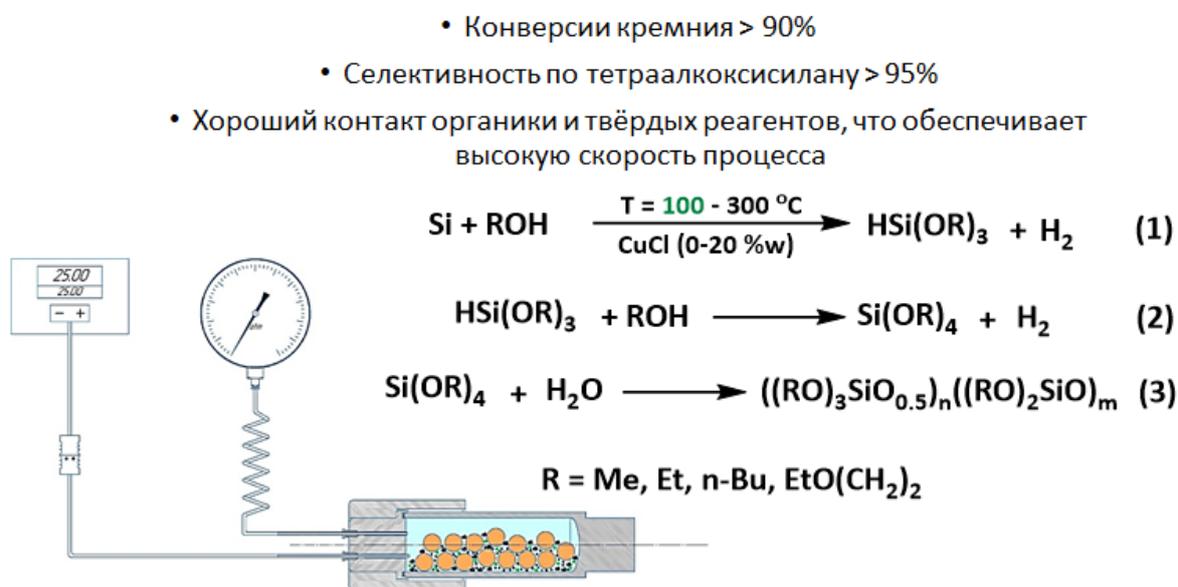
Руководители работы – к.х.н. Щеголихина О.И., к.х.н. Анисимов А.А. Исполнители: к.х.н. Темников М.Н., Ершова Т.О. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН)

Tatyana O. Ershova, Anton A. Anisimov, Fedor D. Krylov, Natalia V. Polshchikova, Maxim N. Temnikov, Olga I. Shchegolikhina, and Aziz M. Muzafarov. A new highly efficient method for the preparation of phenyl-containing siloxanes by condensation of phenylsilanols in liquid ammonia. *Chemical Engineering Science*, page 116916, 2021. DOI: 10.1016/j.ces.2021.116916 (Q1)

Прямой синтез тетраалкоксисиланов в механохимическом реакторе высокого давления.

В работе представлены результаты исследования прямого синтеза тетраалкоксисиланов из спирта и металлического кремния в механохимическом реакторе высокого давления. Рассмотрено влияние на процесс следующих факторов: температуры (100-250°C), количества катализатора (0-20% масс.), типа катализатора, типа используемого спирта. В оптимальных условия удается достичь конверсии кремния 90% при селективности по тетраалкоксисилану 94%. По результатам проведенных исследований была достигнута рекордно низкая температура (100°C) протекания прямого синтеза алкоксисиланов. В этих условиях достигается конверсия кремния 77% и селективность по тетраалкоксисилану 98%. Показано, что в ряду использованных медных катализаторов CuF₂, CuCl, CuBr, CuI, CuO, Cu₂O наибольшую активность проявляет CuCl (20% масс.).

Руководители работы – академик Музафаров А.М. и к.х.н. Темников М.Н. Исполнители: Анисимов А.А., Крижановский И.Н., Чистовалов С.М. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



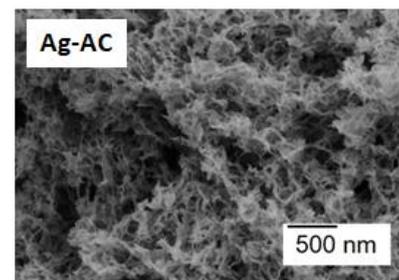
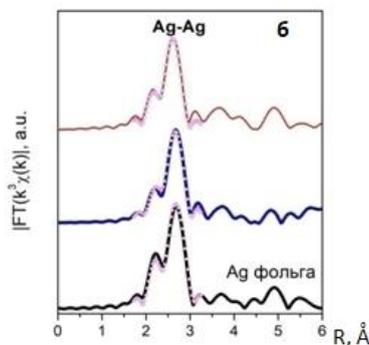
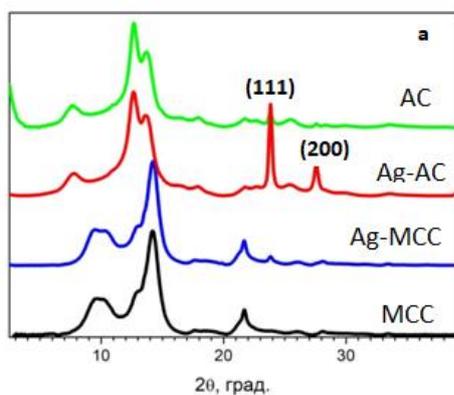
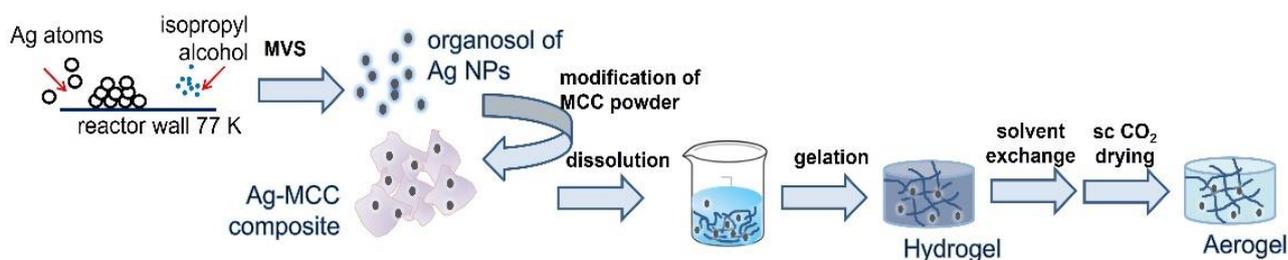
Патент № 2021121908. Реактор непрерывного действия для получения алкоксисиланов. Авторы: Музафаров А.М., Чистовалов С.М., Темников М.Н., Котов В.М., Анисимов А.А. Дата публикации 23.07.2021 г.

Ива N. Krizhanovskiy, Maxim N. Temnikov, Anton A. Anisimov, Andrey K. Ratnikov, Ivan S. Levin, Alexander V. Naumkin, Sergey M. Chistovalov and Aziz M. Muzafarov. Direct synthesis of tetraalkoxysilanes in a high-pressure mechanochemical reactor. *Reaction Chemistry & Engineering*. На рецензии.

Гидрогели и аэрогели на основе целлюлозы, модифицированной наночастицами серебра

Синтезированы новые композиционные материалы на основе микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), содержащей наночастицы серебра (НЧ Ag), в форме порошков, гелей и аэрогелей. Была использована многообещающая синтетическая концепция для создания новых композитных биоматериалов. МКЦ была модифицирована коллоидным раствором НЧ Ag в изопропиловом спирте, приготовленным методом металло-парового синтеза, и использована в качестве прекурсора для дальнейшего приготовления гелей. Гидрогели были получены при растворении исходного МКЦ и композита на основе МКЦ при низких температурах в водном растворе щелочи и гелеобразовании при повышенной температуре. Для приготовления аэрогелей осуществлена сушка в сверхкритическом диоксиде углерода. Композиты целлюлозы охарактеризованы по морфологии, структуре, фазовому составу и электронному строению. Полученные композиты на основе целлюлозы, содержащие биологически активные НЧ Ag, могут представлять интерес для использования в качестве ранозаживляющих или водоочистных материалы.

Руководитель работы – Васильков А.Ю. Исполнители: Рубина М.С., Наумкин А.В., Бузин М.И. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН)

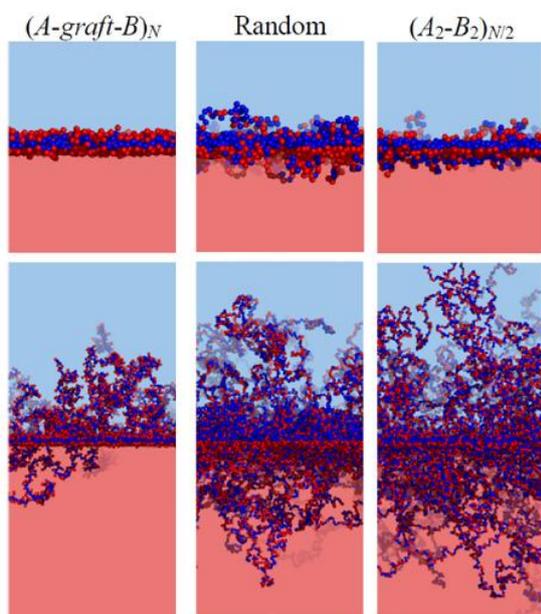


Дифрактограмма (а) и Фурье-трансформант спектра EXAFS (б)

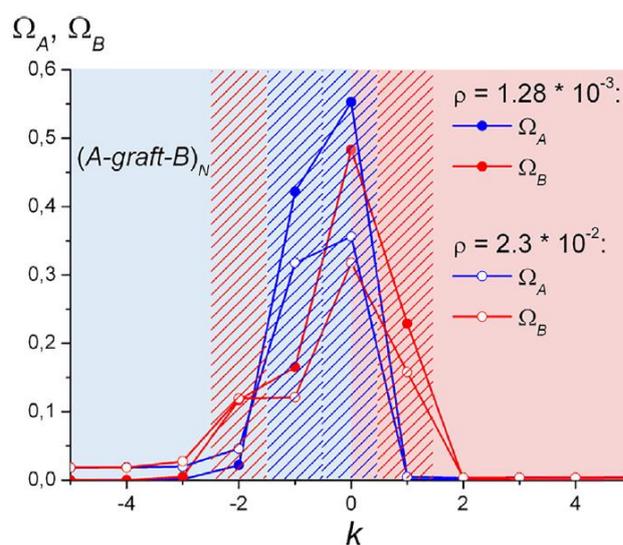
Адсорбция амфифильных гомополимеров и сополимеров на границе раздела жидкостей

Амфифильные макромолекулы, содержащие группы с различным сродством к растворителю, способны образовывать на границе раздела жидкостей микропорядоченные слои. Методом компьютерного моделирования исследовано строение таких слоев, сформированных полимерами с различным распределением звеньев в цепи. Показано, что наиболее тонкие и плотные слои образуют амфифильные гомополимеры $(A\text{-graft-}B)_N$ с основной цепью из звеньев A , каждое из которых имеет боковой привесок B . Такие слои имеют мембраноподобное $B\text{-}A\text{-}A\text{-}B$ строение и отличаются тем, что полимерные звенья в них распределены несимметрично – большая часть “хвостов” и “петель” макромолекул расположены в растворителе, хорошем для основной цепи A . Благодаря мембраноподобному строению такие слои могут служить для инкапсуляции как гидрофобных, так и гидрофильных веществ, а также выступать в качестве модели клеточной мембраны для изучения факторов, влияющих на ее проницаемость и целостность. Особое несимметричное распределение хвостов и петель макромолекул может быть использовано для разработки мембран, одна из поверхностей которых покрыта полимерной щеткой, для таких применений как молекулярные сенсоры и защитные покрытия.

Руководитель работы – В. В. Василевская. Исполнитель: А. А. Глаголева (Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН)



Слои, образованные амфифильным гомополимером $(A\text{-graft-}B)_N$ и сополимерами со случайным и блочным распределением звеньев

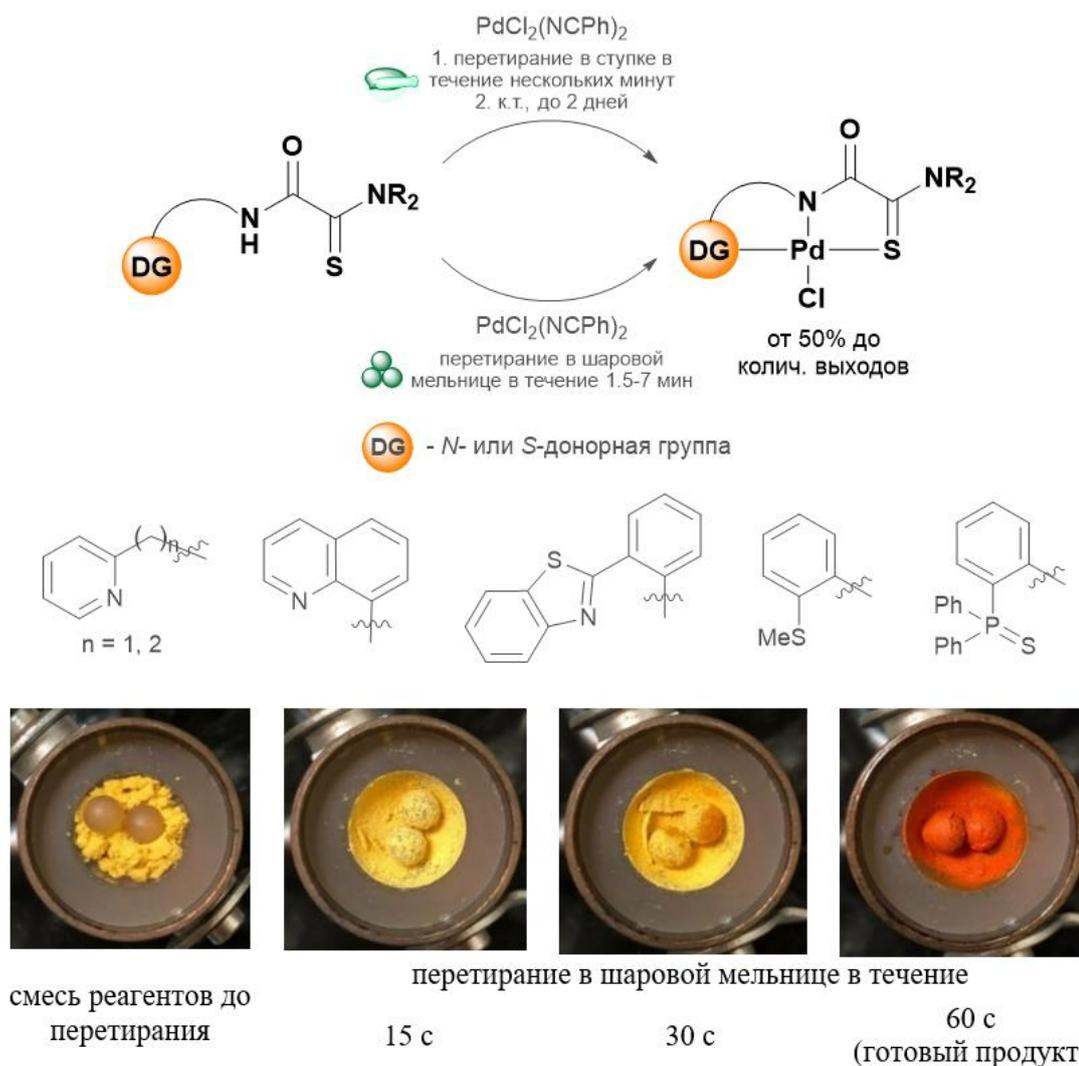


Мембраноподобная $B\text{-}A\text{-}A\text{-}B$ структура слоя из амфифильного гомополимера $(A\text{-graft-}B)_N$

Механохимический синтез пинцерных комплексов палладия

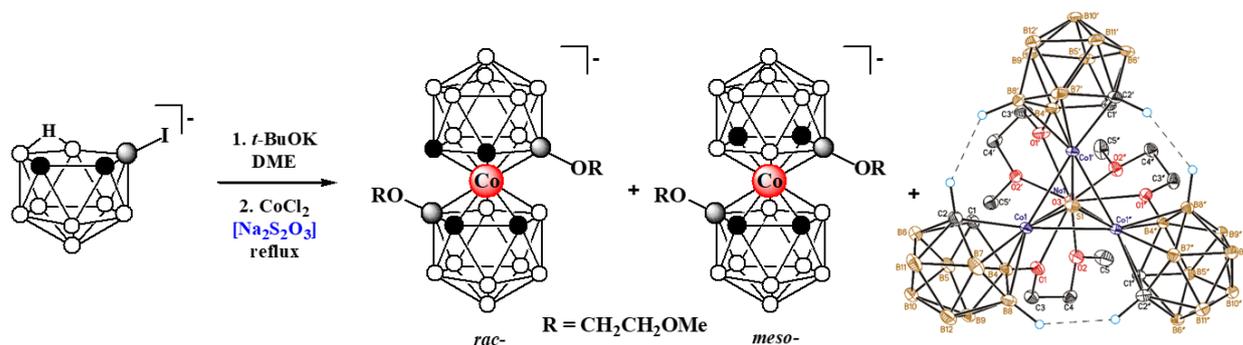
На примере серии функционализированных монотиооксамидов, использованных в качестве удобных объектов исследования, показана возможность механохимического синтеза пинцерных комплексов палладия(II), которые находят широкое применение в самых различных областях химии и смежных дисциплинах. Предложенный инновационный подход служит эффективной и экологически безопасной альтернативой традиционным растворным методам и позволяет получать такие сложные металлокомплексные соединения без использования дополнительных реагентов и токсичных органических растворителей, по крайней мере, на стадии получения, а также значительно сокращает время проведения реакций. Для наиболее активных систем перетирание лиганда и металлического предшественника в шаровой мельнице в течение всего 1–2 мин приводит к целевому продукту с количественным выходом в аналитически чистом виде без дополнительных процедур. Принимая во внимание высокий противоопухолевый потенциал комплексов палладия на основе функционализированных амидов, разработанный подход вносит существенный вклад в развитие не только механохимических подходов в металлоорганической и координационной химии, но и медицинской механохимии.

Руководитель работы – д.х.н. Козлов В. А. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН); **основные исполнители** – к.х.н. Алексанян Д. В. и к.х.н. Чурусова С. Г. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН)



Открыта реакция замещения иода в *нидо*-карборане [9-I-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ различными *O*- и *N*-нуклеофилами в присутствии оснований. При использовании 9-иод-*нидо*-карборана для получения металакарборанов, варьируя условия синтеза можно получать как соответствующие иодпроизводные бис(дикарбороллид)ных комплексов *rac*-[4,4'-I₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ и *meso*-[4,7'-I₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻, так и 2-метоксиэтокси производные, в том числе неизвестные ранее трис(дикарбороллидные) комплексы типа Na[4,4',4''-(MeOCH₂CH₂O)₃-3,3',3''-Co₃(μ₃-O)(μ₃-S)(1,2-C₂B₉H₁₀)₃]. При этом 2-метоксиэтокси-заместители дикарбороллидных лигандов хелатируют катион натрия, образуя спираль, направление вращения которой зависит от энантиомера исходного лиганда, то есть спиральная хиральность образующегося комплекса индуцируется в процессе его самосборки за счет плоскостной хиральности исходного неорганического лиганда.

Ответственный исполнитель – д.х.н. Сиваев И.Б.; основные исполнители – к.х.н. Стогний М.Ю, к.х.н. Ануфриев С.А., к.х.н. Шмалько А.В. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН)



M. Yu. Stogniy, S. A. Anufriev, A. V. Shmal'ko, et al., *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 2671-2688.

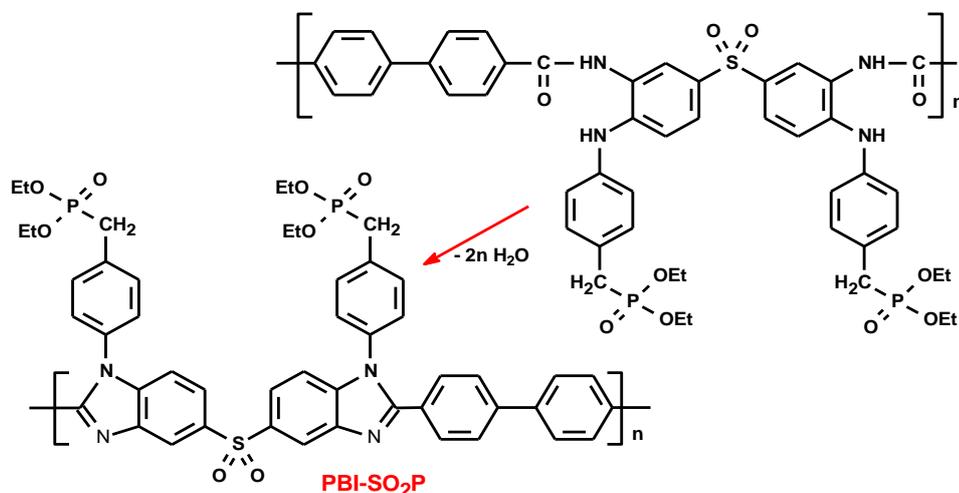
Изучены электронное строение и ароматичность металацклокумуленов 4-й группы (M = Ti, Zr, Hf) типа $\text{Cp}_2\text{M}-\eta^4\text{-(R)C=C=C=C-R}$ (**1**) и $\text{Cp}_2\text{M}-\eta^3\text{(R-C=C=C=C(R)-R(C)=CR)}$ (**2**) аллилтетриленов $\text{Ar-E-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ (**3**, E = Si, Ge, Sn, Pb) и пирамиданов $\text{C}_4\text{R}_4\text{E}$ (**4**, E = Ge, Sn, Pb, P+, BCl, Mg) с использованием самых современных методов (энергетический ISE, электронный EDDB и магнитные NICS-scan, GIMIC, и спектроскопия КР). В 5-членных циклокумуленах **1**, аллилтетриленах **3** и пирамиданах **4** обнаружен новый тип ароматичности (названный ms-M-C) за счет сопряжения дативных связей M-C. Показано, что в неплоских циклах аллилтетриленов **3** правило ароматичности "4n", в трехмерно-ароматических пирамиданах **4** и плоских циклах **1** – "4n+2". Изучение ароматических металлоорганических соединений обладает потенциальным интересом с точки зрения применимости в качестве молекулярных LC-генераторов при конструировании нанодевайсов и наносенсоров. Руководитель – Айсин Р.Р., основной исполнитель – Букалов С.С. (Институт элементорганических соединений им.А.Н. Несмеянова РАН).



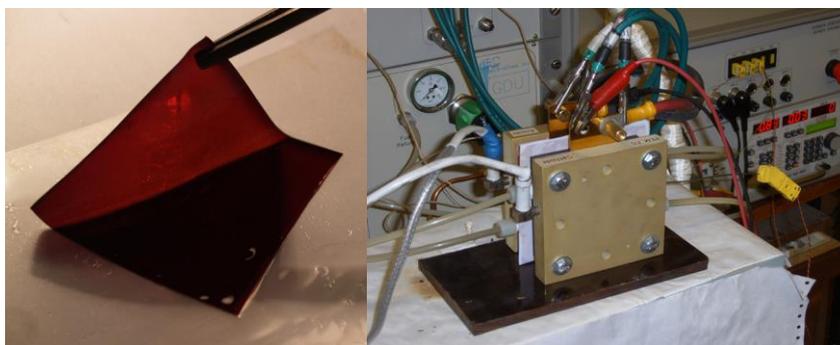
Organometallics, **2021**, *40*, 938–497. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00050 IF= 3.876 **Q1**
J. Mol. Struct., **2021**, *1231*,130002. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130002 IF= 3.196
Mendelev Comm., **2021**, *31*, 481–483. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.07.014 IF=1.786
J. Mol. Struct., **2021**, *1242*,130735. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130735 IF= 3.196

Протонпроводящие мембраны на основе полибензимидазолов, получаемые реакцией полиамидирования – революционный, экологически чистый путь к широкому использованию высокотемпературного водородно-воздушного топливного элемента.

Разработан новый метод синтеза протонпроводящих полибензимидазолов на основе реакции полиамидирования с последующей термической циклизацией:



Получены высокомолекулярные фосфорилированные полибензимидазолы. После их допирования фосфорной кислотой изготовлены прочные мембраны с высокой протонной проводимостью и рекордно низким электрохимическим кроссовером водорода. Эксплуатационные характеристики инновационной мембраны в мембранно-электродном блоке высокотемпературного водородно-воздушного топливного элемента убедительно подтверждены поляризационными кривыми и спектроскопией импеданса.



Руководитель работы – д.х.н., проф. Пономарев И.И. (Институт элементоорганических соединений им.А.Н. Несмеянова РАН).

Igor I. Ponomarev, Dmitry Y. Razorenov, Ivan I. Ponomarev, Yulia A. Volkova, Kirill M. Skupov, Anna A. Lysova, Andrey B. Yaroslavl'tsev, Alexander D. Modestov, Mikhail I. Buzin, Zinaida S. Klemenkova, Polybenzimidazoles via polyamidation: A more environmentally safe process to proton conducting membrane for hydrogen HT-PEM fuel cell, *Eur. Polym. J.*, 2021, 156, 110613, (Q1)