



Санкт-Петербургский
государственный
университет



Санкт-Петербургское отделение
Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева

ЛЕТНЯЯ НЕДЕЛЯ ХИМИИ

16–20 июня 2025 г.
Санкт-Петербург

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

ОРГАНИЗАТОРЫ



Санкт-Петербургский
государственный
университет



СПОНСОРЫ И ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



АО «Биокад»



ООО «Миллаб»



ООО «Современные Лаборатории»



ООО "Лабконцепт"



ООО «НТФФ «ПОЛИСАН»

АНО «ОМЕГАФОНД «ХИМФАКА»

ПРОГРАММНЫЙ И ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Кукушкин В.Ю., академик РАН, профессор СПбГУ

Балова И.А., д.х.н., профессор, директор Института химии СПбГУ

Кинжалов М.А., д.х.н., доцент СПбГУ

Ростовский Н.В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии
СПбГУ

Пенькова А.В., д.х.н., профессор СПбГУ

Коржиков-Влах В.А., к.х.н., доцент СПбГУ

Ефремова М.М., к.х.н., доцент СПбГУ

Говди А.И., к.х.н., доцент СПбГУ

Кашина М.В., к.х.н., инженер-исследователь СПбГУ

Подурец А.А., к.х.н., ассистент СПбГУ

Филиппов И.П., ассистент СПбГУ



**Всероссийская молодежная школа-конференция
по химии алкинов, малых циклов и карбенов,
посвященная 165-летию со дня рождения академика
А. Е. Фаворского**

Санкт-Петербург, 17–19 июня 2025 г.

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Сборник тезисов ключевых и стеновых докладов, представленных на Всероссийской молодежной школе-конференции по химии алкинов, малых циклов и карбенов, посвященной 165-летию со дня рождения академика А. Е. Фаворского, Санкт-Петербург (17–19 июня 2025 г.). Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

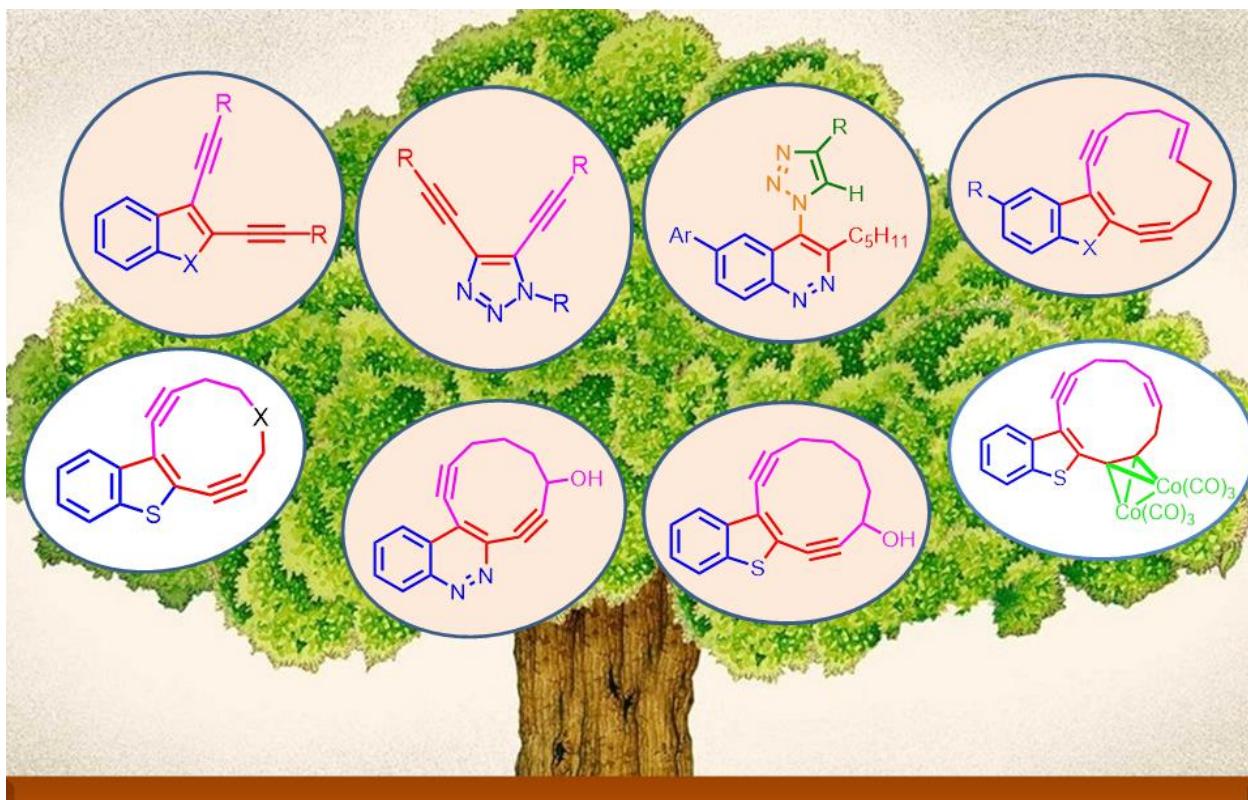
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ДИАЦЕТИЛЕНЫ В СИНТЕЗЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Балова И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Профессор, д.х.н.
i.balova@spbu.ru

В лекции будут обсуждаться синтетические подходы к разнообразным гетероциклическим структурам на основе циклизаций функционализированных диацетиленов [1], а также их применение для получения соединений с полезными свойствами: гетероциклических аналогов ендиновых антибиотиков [2, 3], гетероциклоалкинов для биоортогональной химии [4-6], флуоресцирующих олигофениленэтиниленов с хемосенсорными свойствами [7], и др.



Литература

- [1] Балова И.А., Данилкина Н.А., Говди А.И. Balova, (глава в коллективном обзоре). *Успехи химии*, **2024**, 93 (7), RCR5125.
- [2] Danilkina N.A., et al., *J. Org. Chem.*, **2020**, 85, 14, 9001.
- [3] Ponomarev A.V., et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2024**, 22, 4096.
- [4] Danilkina N.A., et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 40, 16519.
- [5] Vidyakina A.A., et al., *Chemistry — A European Journal*, **2023**, e202300540.
- [6] Vidyakina A.A., et al., *Org. Biomol. Chem.*, **2024**, 22, 7637
- [7] Danilkina N.A., et al., *Beilst. J. Org. Chem.* **2015**, 11, 373.

Работа проводится при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-73-20075).

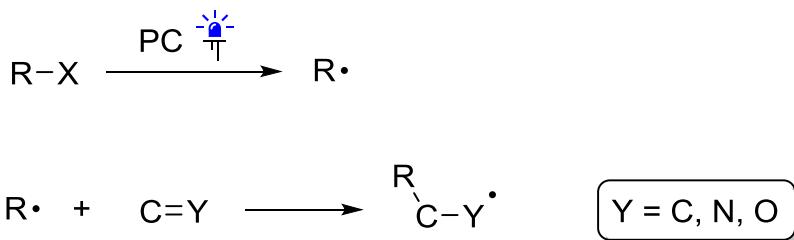
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ
ПО КРАТНЫМ СВЯЗЯМ

Дильман А.Д.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
член-корр. РАН, д.х.н.
dilman@ioc.ac.ru

Фотокатализ является удобным способом для проведения радикальных реакций. При воздействии видимого света фотокатализатор может выступать в качестве источника или акцептора электронов по отношению к реагирующим соединениям, что приводит к возникновению радикальных частиц.

Радикалы могут присоединяться по кратным связям. В качестве акцепторов радикалов в докладе будут рассмотрены алкены, азометиновые соединения и карбонильные соединения. В то время как присоединение к алкенам может осуществляться достаточно легко, реакции с азометиновыми соединениями зачастую требуют дополнительной активации. А процессы присоединения по карбонильной группе очень редки.



Литература

- [1] Malakhova E.V., Kostromitin V.S., Cheboksarov D.Y., Levin V.V., Dilman A.D. *J. Org. Chem.* **2024**, 89, 12812
- [2] Rubanov Z.M., Levin V.V., Dilman A.D. *Chem. Rec.* **2025**, 25, e202400194
- [3] Zhilyaev K.A., Zubkov M.O., Kosobokov M.D., Levin V.V., Dilman A.D. *Org. Chem. Front.* **2024**, 11, 3988
- [4] Lipilin D.L., Zubkov M.O., Kosobokov M.D., Dilman A.D., *Org. Chem. Front.* **2025**, 12, 1918
- [5] Rubanov Z.M., Supranovich V.I., Levin V.V., Dilman A.D., *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, 26, e202300247
- [6] Kostromitin V.S., Sorokin A.O., Levin V.V., Dilman A.D. *Chem. Sci.* **2023**, 14, 3229

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

ЗОЛОТО-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ДИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЛКИНОВ

Дубовцев А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
С.н.с., к.х.н.
a.dubovtsev@spbu.ru

Золото – один из наиболее востребованных и перспективных на сегодняшний день металлов, используемых в катализе [1]. Важнейшая область применения «золотого» катализа неразрывно связана с уникальным сродством катионных частиц Au(I) и Au(III) к соединениям с кратными углерод-углеродными связями – тем самым соединения золота способны активировать ненасыщенные углеводороды связи в реакциях нуклеофильного присоединения. Особенно широко «золотой» катализ применяется для дифункционализации алкинов, способных, таким образом, выступать в роли молекулярных строительных блоков для удобной и лёгкой сборки ценных органических продуктов (Схема 1).

В представляемом докладе будут рассмотрены следующие релевантные темы результаты, полученные в научной группе докладчика, а именно:

- золото-катализируемое взаимодействие электрон-дефицитных и электрон-избыточных алкинов с OH- и NH-нуклеофилами позволяет селективно получать продукты гидроксилирования и гидроаминирования [Green Chem., 2022, 3314; Adv. Synth. Catal., 2023, 2428; Org. Lett., 2023, 8756; Catal. Sci. Technol. 2024, 5671];
- в присутствии комплексов золота инамиды и цианамиды вступают в реакции формального (2+2+2) и (4+2) циклоприсоединения, приводящие к полиаминозамещённым азагетероциклам [Adv. Synth. Catal., 2020, 2672; Org. Biomol. Chem., 2021, 4577; J. Org. Chem., 2021, 7218; J. Org. Chem., 2021, 17804];
- окисление активированных комплексами золота алкинов под действием кислород- и нитрен-трансферных реагентов, протекающее через образование высоко реакционноспособных «золотых» α -оксо и α -имино-карбенов, позволяет получать разнообразные O- и N-содержащие продукты [Eur. J. Org. Chem., 2019, 1856; J. Org. Chem., 2020, 745; Org. Lett., 2019, 4116; J. Org. Chem., 2021, 1748; Adv. Synth. Catal., 2019, 2926; Adv. Synth. Catal., 2022, 3697; J. Org. Chem., 2021, 12964; Org. Chem. Front., 2022, 5133; Adv. Synth. Catal., 2025, e202401051; Org. Lett., 2025, 3465].

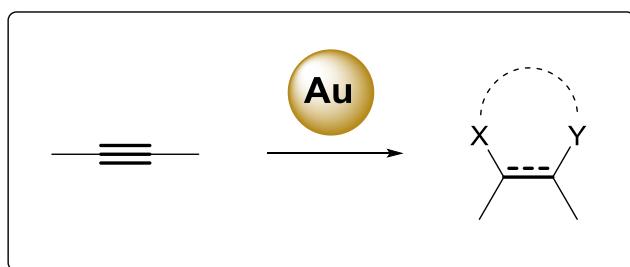


Схема 1. Золото-катализируемая дифункционализация алкинов.

Литература

[1] Alyabyev S.B., Beletskaya I.P. Russ. Chem. Rev. 2017, 86, 689

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-73-10008.

ДИАМИНОКАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Кинжалов М. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
доцент, д.х.н.
m.kinzhalov@spbu.ru

Открытые в конце XX века стабильные аминокарбены, включая N-гетероциклические карбены (NHC) и их ациклические аналоги (ADC), обладают высокой σ-донорной способностью, что делает их эффективными лигандами для стабилизации электронно- и координационно-ненасыщенных комплексов переходных металлов [1]. Прочность связи металл-лиганд и устойчивость комплексов обусловлены сильными донорными свойствами аминокарбенов. Каталитическая, фотофизическая, биологическая и иная функциональность таких комплексов определяется природой металлоцентра, а также балансом донорных и стерических эффектов лиганда.

Для различных применений требуются комплексы с лигандами, обладающими специфическими параметрами, что диктует необходимость разработки эффективных методов синтеза. Разрабатываемый в нашей научной группе подход, основанный на методе Л. А. Чугаева, позволяет синтезировать диаминокарбеновые комплексы посредством взаимодействия N-нуклеофилов с координационно-связанными изоцианидами. Данная стратегия обеспечивает получение широкого спектра ADC-комплексов, включая монодентатные, хелатные и пинцерные структуры, в зависимости от числа и взаимного расположения донорных центров.

Комплексы Pd(II) с ADC-лигандами демонстрируют высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания, при этом их направленная функционализация позволяет достичь водорастворимости без снижения каталитической эффективности. Комплексы Pt(II) проявляют перспективную активность в реакциях гидросилирирования кратных связей, в том числе в условиях фотохимической активации видимым светом. Люминесцентные комплексы Ir(III) и Pt(II) с ADC-лигандами характеризуются интенсивной фосфоресценцией, что делает их перспективными материалами для применения в OLED и люминесцентных хемосенсорах.

Несмотря на значительное разнообразие известных комплексов металлов платиновой группы с ADC-лигандами, их потенциальная биологическая активность изучена недостаточно. Полученные нами данные свидетельствуют о противоопухолевой активности комплексов Pd(II) и Pt(II) – в зависимости от структуры они способны как ковалентно связываться с ДНК, так и нековалентно взаимодействовать с белками, модулируя метаболические пути опухолевых клеток [2].

Литература

- [1] Kinzhalov M. A., Luzyanin K. V. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2022**, 67, 48.
[2] Kinzhalov M.A. et al. *Chem. Eur. J.*, **2024**, 30, e202400101.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 25-13-20028) и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ «Магниторезонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

2-ГАЛОГЕНАЗИРИНЫ КАК ЦЕННЫЕ ПОЛУПРОДУКТЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Новиков М.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Профессор, д.х.н.
m.novikov@spbu.ru

2Н-Азирины совмещают в себе свойства циклических иминов и напряженных малых циклов, что обуславливает их высокую активность в разнообразных реакциях присоедиенния, реакциях раскрытия цикла и в реакциях его расширения [1, 2]. Ведение в азириновый цикл уходящей группы, например галогена, придает дополнительные свойства некоторым из этих соединений, и в первую очередь, склонность к реакциям замещения с сохранением целостности азириновой системы [3]. К таким азириновым производным относятся 2-галогеназирин-2-карбонильные соединения, методы синтеза которых в настоящий момент достаточно хорошо разработаны. В докладе обсуждаются последние достижения в химии этих соединений, включая их применение для синтеза других азириновых производных, для получения ациклических азотсодержащих синтетических блоков [4], а также разнообразных гетероциклов реакциями двух- и трехатомного расширения азиринового цикла. Представлены примеры использования галогеназиринов в качестве субстратов для получения структурно изомерных азотистых гетероциклов [5], а также гетероциклов, не содержащих атомов азота. Заметные успехи в химии галогенированных азиринов стали возможны во многом благодаря пониманию механистических особенностей их порой уникальных трансформаций. В докладе представлены результаты квантово-химических расчетов реакций замещения галогена при азириновом цикле и его расширения под действием нуклеофильных и кислотных реагентов.

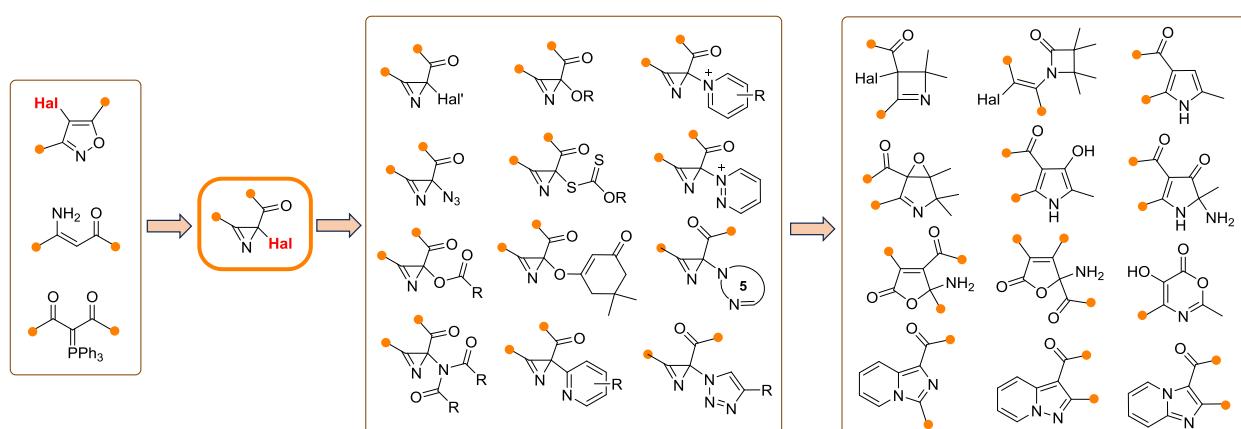


Схема 1. Синтез и важнейшие превращения 2-галоген-2Н-азирин-2-карбонильных производных.

Литература

- [1] Charushin V.N., Verbitskiy E.V., Chupakhin O.N., Vorobyeva D.V., Gribanov P.S., Osipov S.N. *et al. Russ. Chem. Rev.*, **2024**, 93, RCR5125
- [2] Agafonova A.V., Sakharov P.A., Smetanin I.A., Rostovskii N.V., Khlebnikov A.F., Novikov M.S. *Org. Chem. Front.*, **2022**, 9, 4118
- [3] Golubev A.A., Simdianov I.V., Smetanin I.A., Agafonova A.V., Rostovskii N.V., Khlebnikov A.F., Novikov M.S. *New J. Chem.* **2024**, 48, 19957
- [4] Pavlenko J.I., Agafonova A.V., Sakharov P.A., Smetanin I.A., Khlebnikov A.F., Kryukova M.A., Novikov M.S. *J. Org. Chem.* **2024**, 89, 6281
- [5] Agafonova A.V., Golubev A.A., Smetanin I.A., Khlebnikov A.F., Spiridonova D.V., Novikov M.S. *Org. Lett.* **2023**, 25, 7165

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00115). Авторы выражают благодарность сотрудникам РЦ СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Вычислительный центр» за помощь в выполнении работы.

КАРБЕНОВАЯ ХИМИЯ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

Ростовский Н.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Профессор, д.х.н.

n.rostovskiy@spbu.ru

На основе реакций *N*-сульфонил-1,2,3-триазолов **1** (или пиридотриазолов **2**), катализируемых Rh(II), разработаны подходы к синтезу уникальных продуктов (Схема 1). Эти реакции протекают через образование реакционноспособных родиевых азавинилкарбенов **3** с их последующей реакцией с гетероатомными субстратами. Были синтезированы 4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиразины **4** [1], аза-мостиковые соединения **5** и (*Z*)-2-(2-аминовинил)имидазолы **6** [2], 2-ароилпиrimидины **7** [3], (*Z*)-1-(2-аминовинил)индолы **8** [4], 3-аминопирролы **9** [5–7], пиразины **10** [5], 5-аминоимидазолы **11** [8], 1*H*-1,3-дiazепины **12** [9], (*Z*)-этен-1,2-диамины **13** [10] и амино-производные терпеновых спиртов **14** [11]. Исследованы механизмы реакций и изучены антибактериальная и цитотоксическая активности некоторых полученных продуктов.

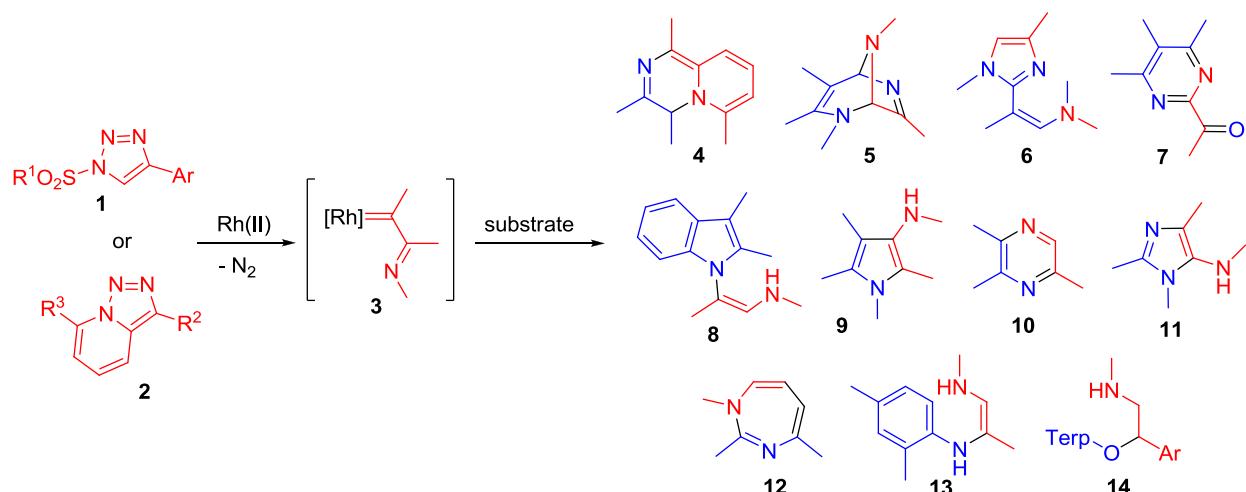


Схема 1. Синтетические возможности карбеновой химии 1,2,3-триазолов.

Литература

- [1] Filippov I.P., Novikov M.S., Khlebnikov A.F., Rostovskii N.V. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2904.
- [2] Strelnikova J.O., Koronatov A.N., Rostovskii N.V., Khlebnikov A.F., Khoroshilova O.V., Kryukova M.A., Novikov M.S. *Org. Lett.* **2021**, 23, 4173.
- [3] Tiutiakov N.Yu., Strelnikova J.O., Filippov I.P., Khaidarov A.R., Khlebnikov A.F., Bunev A.S., Novikov M.S., Rostovskii N.V. *Org. Lett.* **2021**, 23, 6998.
- [4] Khaidarov A.R., Rostovskii N.V., Zolotarev A.A., Khlebnikov A.F., Novikov M.S. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 3743.
- [5] Rostovskii N.V., Ruvinskaya J.O., Novikov M.S., Khlebnikov A.F., Smetanin I.A., Agafonova A.V. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 256.
- [6] Koronatov A.N., Afanaseva K.K., Sakharov P.A., Rostovskii N.V., Khlebnikov A.F., Novikov M.S., *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 1474.
- [7] Khaidarov A.R., Rostovskii N.V., Starova G.L., Khlebnikov A.F., Novikov M.S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 946.
- [8] Strelnikova J.O., Rostovskii N.V., Starova G.L., Khlebnikov A.F., Novikov M.S. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 11232.
- [9] Titov G.D., Bunev A.S., Urusova S.V., Novikov M.S., Khlebnikov A.F., Rostovskii N.V. *Org. Lett.* **2024**, 26, 7828.
- [10] Vasilchenko D.S., Novikov M.S., Rostovskii N.V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2023**, 59, 666.
- [11] Vasilchenko D.S., Shafeeva M.V., Rogacheva E.V., Kraeva L.A., Bunev A.S., Tretyakova T.P., Chisty L.S., Rostovskii N.V., Trishin Y.G. *Mendeleev Commun.* **2025**, 35, в печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ №№ 17-13-01078, 19-73-10090, 22-73-10184 и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ «Магниторезонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ АЗИРИНЫ КАК БИНАРНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ БЛОКИ

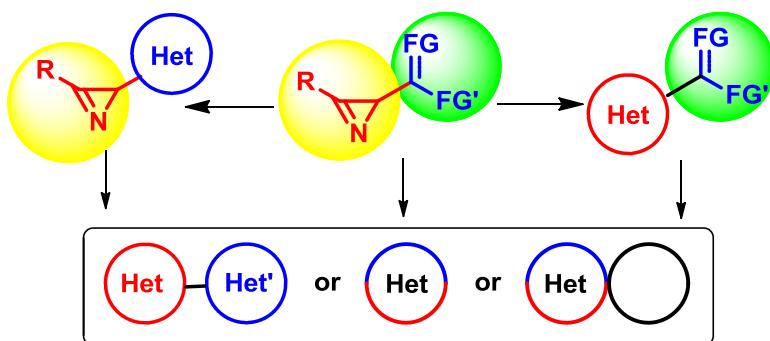
Хлебников А.Ф.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Профессор, д.х.н.

a.khlebnikov@spbu.ru

Конструирование (поли)гетероциклов и гетероциклических гибридов на основе домино и ортогональных превращений функционализированных азиринов является эффективным вариантом синтетической стратегии, основанной на использовании бинарных синтетических блоков (БСБ). Сочетание напряжения малого кольца, электрофильности напряженного имина и нуклеофильности неподеленной пары азота проявляется в уникальной реакционной способности 2*H*-азиринов, позволяющей получать на их основе различные азолы и азины. Вторым компонентом таких БСБ является активная функциональная группа (ФГ), на основе которой может формироваться второй гетероциклический фрагмент (при синтезе гетероциклических гибридов) или новый гетероцикл путем реализации разнообразных внутримолекулярных циклизаций.



Синтез и использование новых функционализированных азиринов в качестве БСБ как основы для разработки методов получения гетероциклов и гетероциклических гибридов иллюстрируются результатами, полученными в Институте химии СПбГУ.

Литература

- [1] Galenko E.E. et al. *J. Org. Chem.* **2025**, 90, 3334
- [2] Prokop'eva I.N. et al. *Tetrahedron*, **2024**, 167, 134255
- [3] Zanakhov T.O. et al. *J. Org. Chem.* **2024**, 89, 8641
- [4] Galenko E.E. et al. *Molecules* **2024**, 29, 1538
- [5] Zanakhov T.O. et al. *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 13191
- [6] Agafonova A.V. et al. *Molecules* **2023**, 28, 275
- [7] Zanakhov T.O. et al. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 15598
- [8] Krivolapova Yu. V. et al. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 5434
- [9] Efimenko N.I. et al. *Org. Lett.* **2021**, 23, 6362
- [10] Zanakhov T.O. et al. *Molecules* **2021**, 26, 1881
- [11] Galenko E.E. et al. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 4098

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 25-13-00057).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

2-ГАЛОГЕН-2*H*-АЗИРИНЫ КАК ИСТОЧНИК АЗИРИНИЛИМИНИЕВЫХ СИСТЕМ В СИНТЕЗЕ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ИМИДАЗОЛОВ

Акинин А.В., Павленко Ю.И., Агафонова А.В., Новиков М.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Студент
akinin_lesha@mail.ru

2-Галоген-2*H*-азирины – уникальные синтетические блоки, способные вступать в реакции с различными нуклеофилами, протекающие как с сохранением трехчленного цикла, так и сопровождающиеся его раскрытием по C–N или C–C связи [1]. Недавно в рамках исследования взаимодействия 2*H*-азиринов с *N*-нуклеофилами были обнаружены новые перспективные для гетероциклического синтеза производные, а именно азиринилпиридиниевые соли (схема 1) [2]. Данное превращение показало принципиальную возможность существования азиринов с заряженными ониевыми заместителями при азириновом цикле, что побудило нас заняться дальнейшим поиском других подобных представителей.

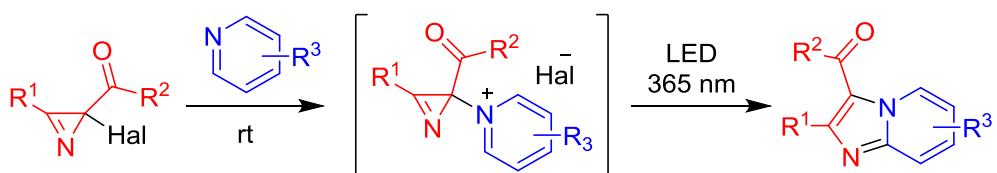
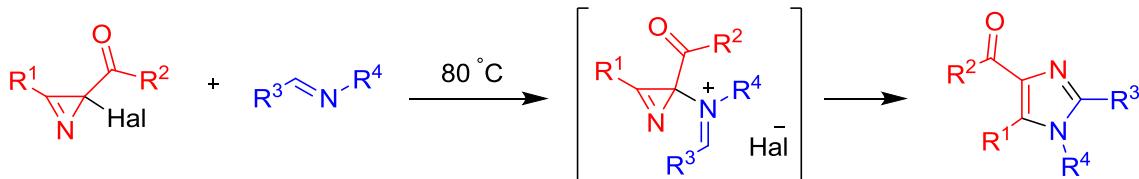


Схема 1. Получение и применение азиринилпиридиниевых солей.

В контексте развития этого нового для химии 2*H*-азиринов направления, мы решили протестировать 2-галоген-2*H*-азирины в реакции с азометинами, ожидая получить соответствующие азиринилиминиевые соли. Однако мы установили, что образующаяся *in situ* соль претерпевает дальнейшую трансформацию с раскрытием азиринового цикла, что приводит к образованию функционализированных имидазолов (схема 2).



Литература

- [1] Khlebnikov A.F., Novikov M.S., Rostovskii N.V. *Tetrahedron* **2019**, 75, 2555
[2] Filippov I.P., Agafonova A.V., Titov G.D., Smetanin I.A., Rostovskii N.V., Khlebnikov A.F., Novikov M.S. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 6514

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00115). Авторы выражают благодарность сотрудникам РЦ СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» за помощь в выполнении работы.

ФОРМАЛЬНОЕ [n+1]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ИЗОНИТРИЛОВ КАК С1-СИНТОНОВ К
ДИАРИЛИОДОНИЕВЫМ СОЛЯМ

Антонкин Н.С.,¹ Метальников Н.М.,¹ Юсубов М.С.,¹ Кинжалов М.А.,² Постников П.С.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия.

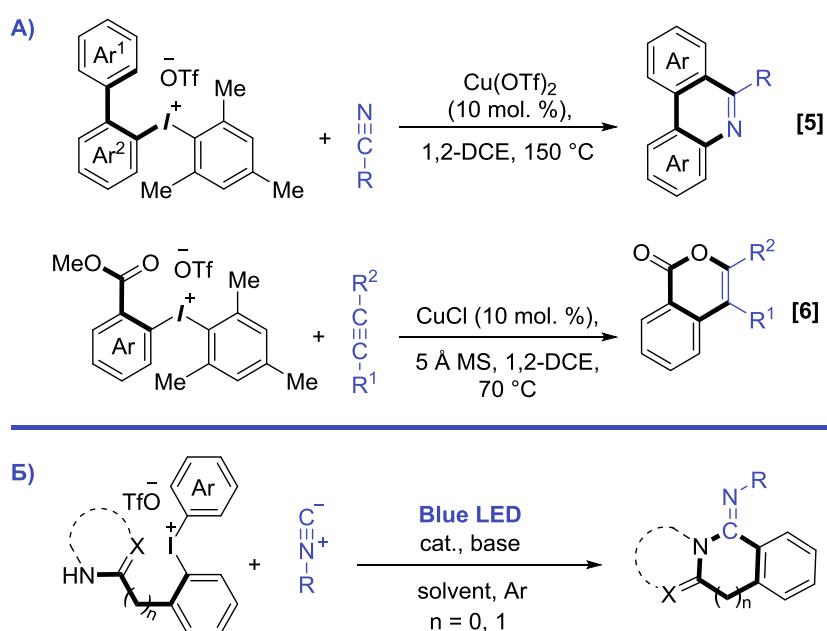
² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия.

Аспирант

nsa14@tpu.ru

Диарилиодониевые соли обширный класс соединений гипервалентного иода, который в первую очередь известен в реакциях арилирования различных нуклеофилов [1]. В меньшей степени, но также довольно широко иодониевые соли применяются в каскадных реакциях арилирования/циклизации, где чаще всего они выступают как фактически С1-синтоны на стадии арилирования, т.е. не входят в образующийся цикл [2, 3] или в качестве С2-синтонов на стадии циклизации [4]. Большинство из этих реакций протекают при нагревании и катализе тяжелыми металлами, в первую очередь медью.

В значительно меньшей степени иодониевые соли известны в реакциях циклизации как синтоны с большим количеством атомов. Так, известно всего два примера, где они выступают как С4- [5] и С3О1-синтоны [6] в медь-катализируемых [4+2]-цикlopрисоединениях (Схема 1, А). В рамках данной работы нами был разработан мягкий фотокатализитический метод неизвестного ранее для линейных иодониевых солей [n+1]-цикlopрисоединения к изонитрилам как С1-синтонам (Схема 1, Б). Реакция проводится в отсутствие тяжелых металлов с применением органических фотокатализаторов, при этом одновременно формируются С-С- и С-N-связи.



Литература

- [1] Fañanás-Mastral M. *Synthesis* **2017**, 49(09), 1905
- [2] Pan C., Wang L., Han J. *Chem. Rec.* **2023**, 23, e202300138
- [3] Cao C. K., Sheng J., Chen C. *Synthesis* **2017**, 49(23), 5081
- [4] Kikushima K., Elboray E. E., Jiménez-Halla J. O. C., Solorio-Alvarado C. R., Dohi T. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 3231
- [5] Li J., Wang H., Sun J., Yang Y., Liu L. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 7904
- [6] Wang W., Zhou J., Wang C., Zhang C., Zhang X. Q., Wang Y. *Commun. Chem.* **2022**, 5, 145

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20031-П).

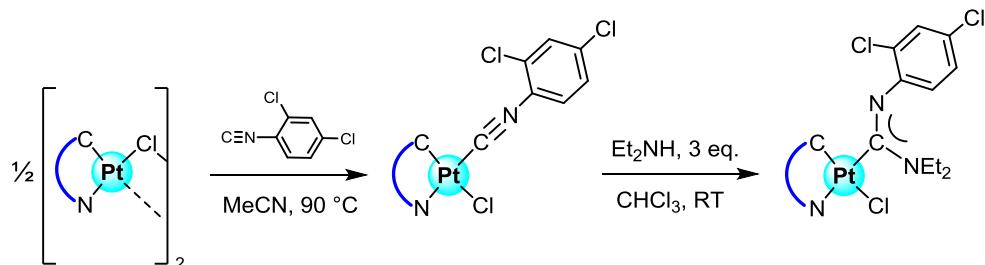
АЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАМИНОКАРБЕНЫ В КАЧЕСТВЕ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ В ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНЫ(II)

Антонова Э.В, Кинжалов М.А

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Аспирант
st055686@student.spbu.ru

В настоящее время металлорганические люминофоры на основе циклометаллированных комплексов платины(II) занимают важное место в разработке биосенсоров, фотокатализаторов и оптоэлектронных устройств и могут применяться в производстве органических фосфоресцирующих светодиодов (PHOLED). Оптические свойства люминесцентных C^N-циклометаллированных комплексов платины(II) [Pt(C^N)(L,L')]²⁺ зависят от молекулярного строения соединений, что позволяет управлять фотофизическими свойствами соединений за счет варьирования лигандного окружения металлоцентра [1]. Использование в качестве вспомогательных лигандов сильных σ-доноров — изоцианидов и ациклических диаминокарбенов — делает возможным настраивать эффективность люминесценции комплексов платины(II) и повышать квантовые выходы за счет уменьшения безызлучательной релаксации [2-4].

В работе были синтезированы три серии циклометаллированных комплексов платины с изоцианидными [Pt(C^N)L(CNR)] и ациклическими диаминокарбеновыми лигандами [Pt(C^N)L(ADC)] (C^N = ppy, dfppy; L = Cl, SCN) с высокими выходами (84–98%). Все полученные соединения охарактеризованы набором современных физико-химических методов анализа. Для полученных соединений были исследованы фотофизическкие свойства в твердой фазе, в растворе и в полимерной матрице полиметилметакрилата (PMMA). Все полученные соединения люминесцируют в сине-зелёной области (450–520 нм) с высокими квантовыми выходами (1–25%).



Литература

- [1] Chi Y., Chou P.T. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39(2), 638
- [2] Fuertes S. et al. *ACS Appl Mater Interfaces.* **2016**, 8(25), 16160
- [3] Sokolova E.V. et al. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3(2), 857
- [4] Katkova S.A. et al. *Dalton Trans.* **2023**, 52(14), 4595

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

СИНТЕЗ ОКСАЗОЛОВ И НИТРОНОВ С ПОМОЩЬЮ Rh(II)-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ
3-ДИАЗОИНДОЛИН-2-ОНОВ С АЛЬДОКСИМАМИ

Антонычев Г.И., Титов Г.Д., Ростовский Н.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Студент

st075502@spbu.student.ru

Некоторые представители конденсированных оксазолов проявляют биологическую активность [1]. Упоминание 4Н-оксазоло[5,4-*b*]индолов в литературе встречается только в одном патенте, в котором приводится метод синтеза и выходы полученных соединений, но не приводится их характеристика [2]. Исходя из этого, было решено опробовать для синтеза этих редких соединений Rh(II)-катализируемую реакцию 3-диазоиндолин-2-онов **2** и альдоксимов **1** для синтеза 4Н-оксазоло[5,4-*b*]индолов **3** на основе известного в литературе метода [3].

Были проведены синтез исходных соединений и оптимизация условий Rh(II)-катализируемой реакции. Далее в оптимизированных условиях из различных бензальдоксимов и диазосоединений был получен ряд конденсированных оксазолов (Схема 1).

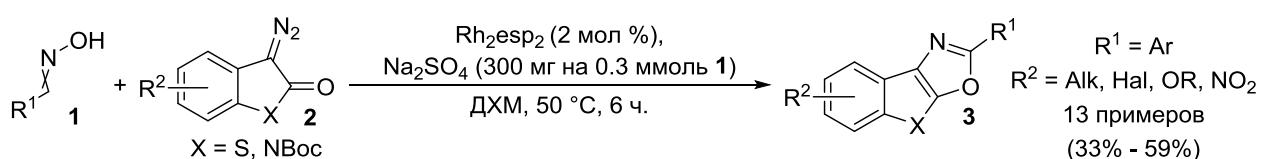


Схема 1. Синтез оксазолов **3**.

В процессе варьирования оксимов было обнаружено, что при использовании альдоксимов **4** продуктами реакции являются нитроны **5**. В литературе неизвестны подобные вещества, содержащие в себе бензоильный фрагмент. В связи с этим был разработан метод синтеза нитронов и получен ряд соединений **5**, в числе которых есть соединение, содержащее биологически активный фрагмент (Схема 2).

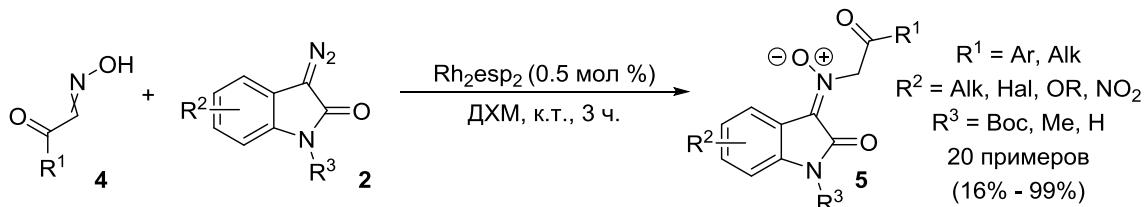


Схема 2. Синтез нитронов **5**.

Были предложены механизмы изученных реакций, также было проведено масштабирование реакции образования нитрона **5** на граммовые количества. В дальнейшем планируется изучить химические свойства нитронов **5** и провести исследование биологической активности полученных соединений.

Литература

- [1] Kumar A., Ahmad P., Maurya R.A., Singh, A.B.; Srivastava A.K. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*(1), 109
[2] Lu T. Preparation of Heterocyclic Derivatives as Organic Electroluminescent Materials for OLED Devices, January 9, **2024**. № CN117362313.
[3] Qi Z., Wang S. *Org. Lett.* **2021**, *23*(21), 8549

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-73-10184 и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

НЕАКТИВИРОВАННЫЕ АЛКЕНЫ КАК ДИПОЛЯРОФИЛЫ В РЕАКЦИЯХ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Бережная Е.В.¹, Степаков А.В.^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Студент

imberezhnaya@yandex.ru

В настоящее время синтез спироциклических гетероциклов, содержащих циклические фрагменты пирролизидина, пирролина и азабицикло[3.1.0]гексана, вызывает у химиков-органиков повышенный интерес вследствие проявляемой ими биологической активности. Среди методов получения производных пирролизидина особое место занимают реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения азометин-илидов с различными диполярофилами [1, 2].

Настоящая работа является продолжением исследований 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием стабильного азометин-илида **1**, полученного на основе нингидрина и L-пролина, который ранее показал высокую эффективность в реакциях с циклопропенами, в том числе газообразными и нестабильными [2]. В данной работе в качестве субстратов были использованы неактивированные алкены **2a-oo**, которые привели к образованию соответствующих циклоаддуктов **3a-oo** с высокими выходами (до 96%) и высокой регио- и стереоселективностью.

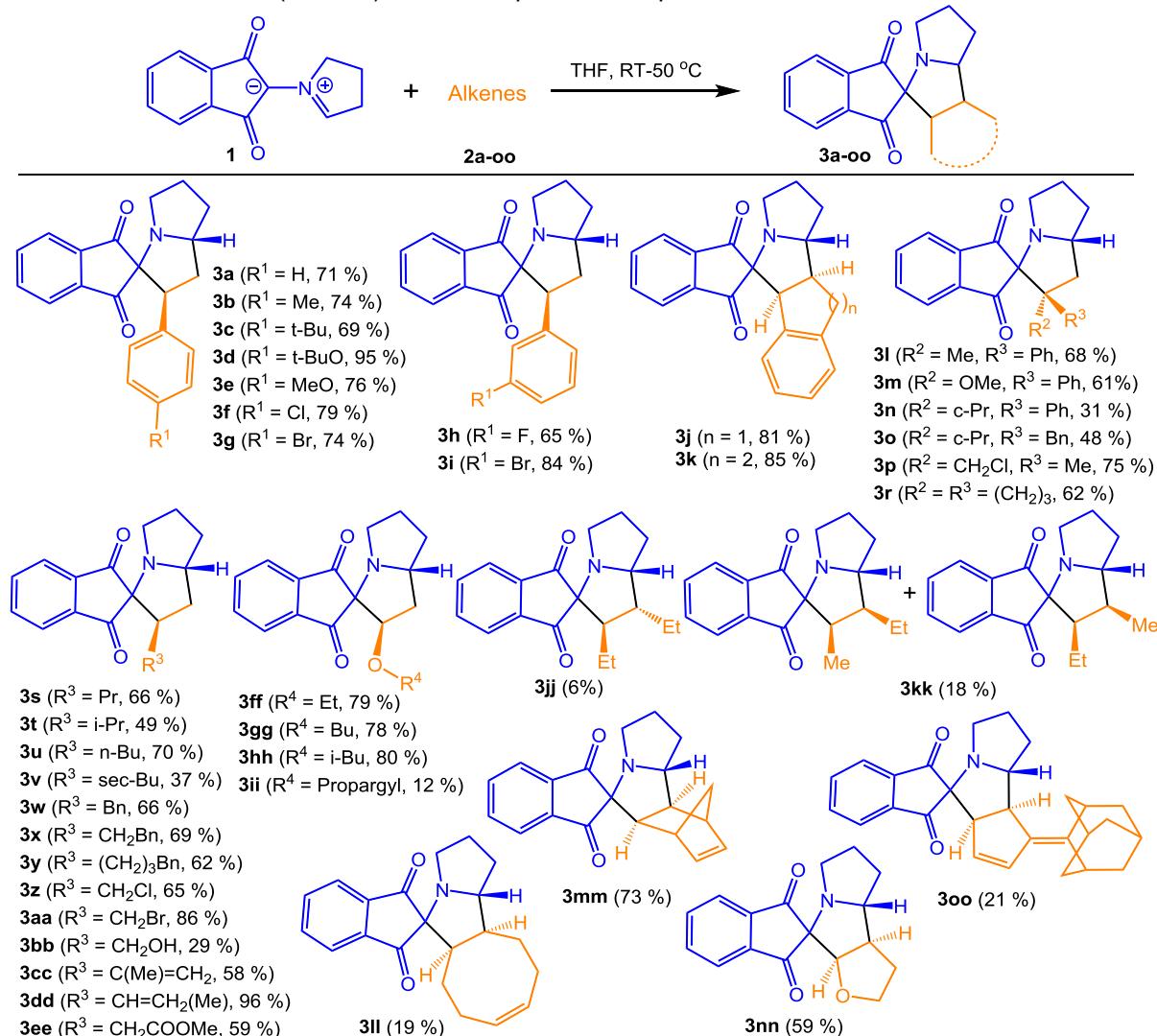


Схема 1. Синтез спироциклических гетероциклов **3a-oo**.

Литература

- [1] Filatov A.S., Boitsov V.M., Stepakov A.V. et al. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 959
[2] Filatov A.S., Boitsov V.M., Stepakov A.V. et al. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 7017

СИНТЕЗ ИМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ 5-АЦИЛ-1,3-ДИОКСАННЫЙ ФРАГМЕНТ

Березняк Я.С., Акимова Е.С., Султанова Р.М.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Аспирант

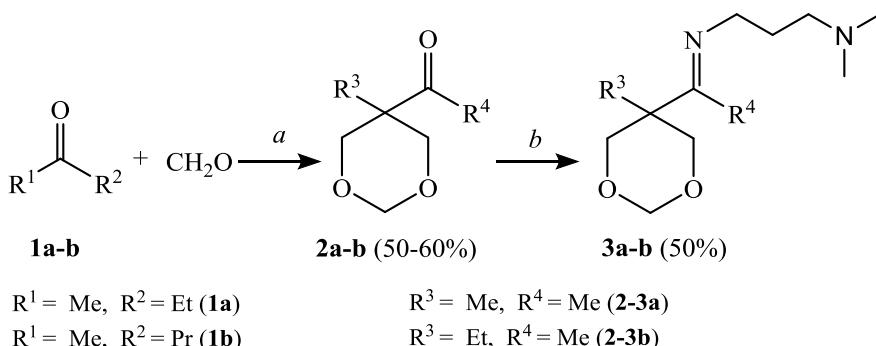
elizaveta_a@mail.ru

Имины находят широкое применение как в нефтяной промышленности, так и в качестве лекарственных препаратов, обладающих противосудорожным, антидепрессивным, противовоспалительным, анальгезирующим, антиагрегативным, противомикробным, противовирусным и antimикобактериальным действием [1].

В настоящей работе представлено получение гибридных молекул конденсацией кетонов с первичным амином и изучение биологической активности полученных иминов.

Конденсацией параформальдегида с метилэтилкетоном и пентаноном-2 в присутствии кислотного катализатора были получены соответствующие 5-ацил-1,3-диоксаны **2a-b** (схема 1).

Последующее взаимодействие с *N,N*-диметилпропилендиамином в среде бензола с добавлением катализатора КУ-2/8 приводит к образованию оснований Шиффа **3a-b**.



Условия и реагенты: а) бензол, 80°C, H₂SO₄, 6-8 ч;
б) бензол, 80°C, КУ-2/8, 30 ч;

Схема 1. Получение оснований Шиффа

Структуры полученных соединений подтверждены методом газо-жидкостной хроматографии, ЯМР.

При проведении предварительной оценки биологической активности (*in vitro*) полученных соединений была определена потенциальная биологическая активность. Имины могут быть ингибиторами поглощения нейромедиаторов, респираторными аналептиками, противосудорожными и аналептическими средствами [2].

Литература

[1] Rollas, S.; Kucukguzel, S.G. Mol. **2007**, 12, 1910

[2] <http://www.pharmaexpert.ru/passonline/>

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR — 2025-0001 «Нефтехимические реагенты, добавки и материалы».

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-ДИГИДРО-2Н-ПИРРОЛ-2-ОНА С АЗЕТИДИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

Блинов С.А., Миловидова А.Г., Беликов М.Ю.

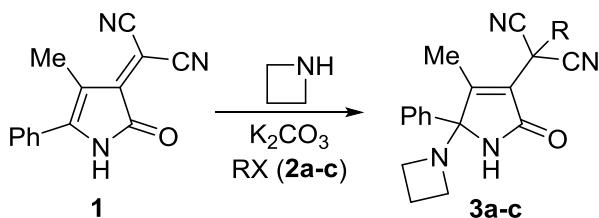
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия
Молодой ученый
chempharm@mail.ru

Структурный фрагмент 1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-она входит в состав большого числа природных веществ и разнообразных биологически активных соединений [1]. Сочетание достаточной простоты структуры с проявлением различных видов биологической активности данных соединений свидетельствует об актуальности разработки новых подходов к синтезу их ранее неизвестных функционализированных производных.

Азетидиновый фрагмент также входит в состав различных лекарственных препаратов. Так, делгогитиниб [2] и барицитиниб [3] являются ингибиторами янус-киназ и используются при лечении атопического дерматита и ревматоидного артрита соответственно. Примечательно, что оба препарата содержат цианогруппу в своей структуре. Мы решили объединить в одной структуре 1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-оновый скелет и азетидиновый фрагмент.

Ранее нами было изучено взаимодействие соединения 1, получаемого на основе тетрацианоэтилзамещенных кетонов [4], с азетидином без добавления дополнительных реагентов. Эта реакция приводила к обратимому образованию нестабильных солей с 1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-оновым фрагментом [5]. Нестабильность этих соединений затрудняет их рассмотрение в качестве объектов для полноценного исследования биологической активности. В связи с этим мы поставили задачу модифицировать данный процесс так, чтобы он приводил к необратимому образованию 1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-онового цикла.

Для этого было изучено взаимодействие пиррола 1 с азетидином и алкилгалогенидами 2 (схема 1). Установлено, что данное превращение приводит к образованию R-замещенных производных 1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-она 3.



R = Me (2a, 3a); Et (2b, 3b); COOEt (2c, 3c);
X = I (2a, 2b); Br (2c)

Схема 1. Синтез производных 1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-она 3а-с

Образование цианосодержащих соединений 3 примечательно потенциальной возможностью варьирования заместителей как минимум в четырех положениях структуры. Полученные вещества 3 представляют собой устойчивые при нормальных условиях продукты.

Описанный результат открывает новые возможности в направленном синтезе и исследовании потенциально биологически активных соединений 1,5-дигидро-2Н-пиррол-2-онового ряда.

Литература

- [1] Siddiqui B., Yadav C.S., Faiyyaz M. et al. *Chemistry Select* **2025**, 10, e202401807
- [2] Dhillon S. *Drugs* **2020**, 80, 609
- [3] Markham A. *Drugs* **2017**, 77, 697
- [4] Milovidova A.G., Belikov M.Yu., levlev M.Yu. et al. *Synth. Commun.* **2021**, 51, 727
- [5] Belikov M.Yu., Milovidova A.G., levlev M.Yu. *Chemistry Select* **2024**, 9, e202400788

РЕАКЦИЯ ДВОЙНОГО МЕТИЛЕНОВОГО ПЕРЕНОСА В СИНТЕЗЕ ЦИКЛОБУТАНОВ ИЗ АКТИВИРОВАННЫХ АЛКЕНОВ И ИЛИДОВ СЕРЫ

Бойченко М.А.¹ Трушков И.В.² Иванова О.А.¹

¹ Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

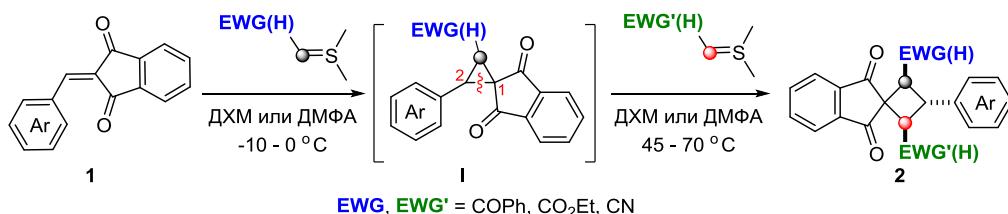
² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Молодой ученый
diptase.96@gmail.com

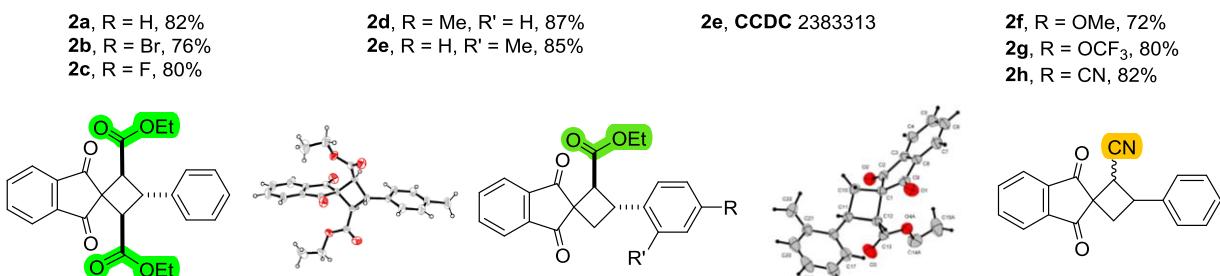
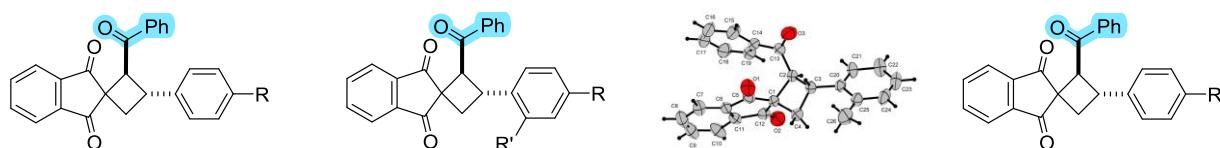
Разработка новых методов создания C–C связей, позволяющих одновременно увеличивать молекулярную сложность структуры за небольшое число синтетических стадий, является актуально задачей современного органического синтеза. Реакции илидов серы с непредельными субстратами являются мощным и эффективным инструментом в арсенале синтетической органической химии, позволяющим переносить к двойной связи C=C, C=X (X=O, NR) метиленовую группу или углеродное звено.

В данной работе представлен новый подход к получению циклобутанов на основе взаимодействия активированных алkenов с илидами серы. Методология основана на способности синтетически доступных 2-бензилиден-1Н-инден-1,3(2H)-дионов **1**, взаимодействуя с илидами серы в мягких условиях, давать циклопропаны, которые в более жестких условиях раскрываются дополнительным эквивалентом илида. Последующая 1,4-циклизация приводит к получению полизамещенных спироциклобутанов **2**. Легкость раскрытия малого цикла, по-видимому, связана с генерацией напряженной спиро-сочлененной системы, дополнительно активированной «пуш-пульными» эффектами заместителей.

Телескопический синтез позволяет осуществлять кросс-вариант реакции с участием двух разных илидов серы, открывая путь к получению несимметрично замещенных циклобутанов в положениях C(2) и C(4).



⊕ широкая вариативность заместителей (Ar, EWG, EWG') ⊕ one-pot процесс ⊕ модульная концепция сборки



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-73-20019.

КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ С NHC-КАРБЕНОВЫМИ И АЛЛИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Бояркин М.В.^{1,2}, Бермешева Е.В.², Антонова П.Е.², Бермешев М.В.²

¹ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

² Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева, Москва, Россия

Студент

mvboiarkin@gmail.com

Аддитивная полимеризация (АП) циклоолефинов, таких как норборнен и его производные, представляет собой перспективное направление в химии полимеров, открывающее возможность синтеза функциональных материалов с заданными свойствами. Данный метод позволяет получать полимеры с насыщенными, жесткими цепями, что обеспечивает высокую термическую и химическую стабильность таких материалов, а также делает их устойчивыми к УФ-излучению и механическим воздействиям. Благодаря данным свойствам такие полимеры находят применение в качестве газоразделительных мембран (например, для очистки промышленных газов от CO₂ или фракционирования углеводородов), анионпроводящих мембран, а также материалов для опто- и микроелектроники [1].

Однако, краеугольным камнем применения таких полимеров является сам процесс получения аддитивных полинорборненов. АП на сегодняшний день мало изучена и для нее практически нет высокоэффективных катализаторов. Поэтому вовлечение замещенных норборненов, а особенно норборненов, содержащих полярные функциональные группы, в аддитивную полимеризацию часто представляет собой трудную задачу.

Ранее была показана эффективность катионных Pd-комплексов с N-гетероциклическим карбеновым (NHC) и аллильным лигандами в качестве однокомпонентных катализаторов АП. В качестве перспективной альтернативы комплексам Pd выступают аналогичные никелевые комплексы, являющиеся более экономически выгодными.

В рамках данного исследования был синтезирован ряд катионных комплексов никеля с NHC- и аллильными лигандами, а также изучена их катализическая активность в аддитивной полимеризации норборненов.

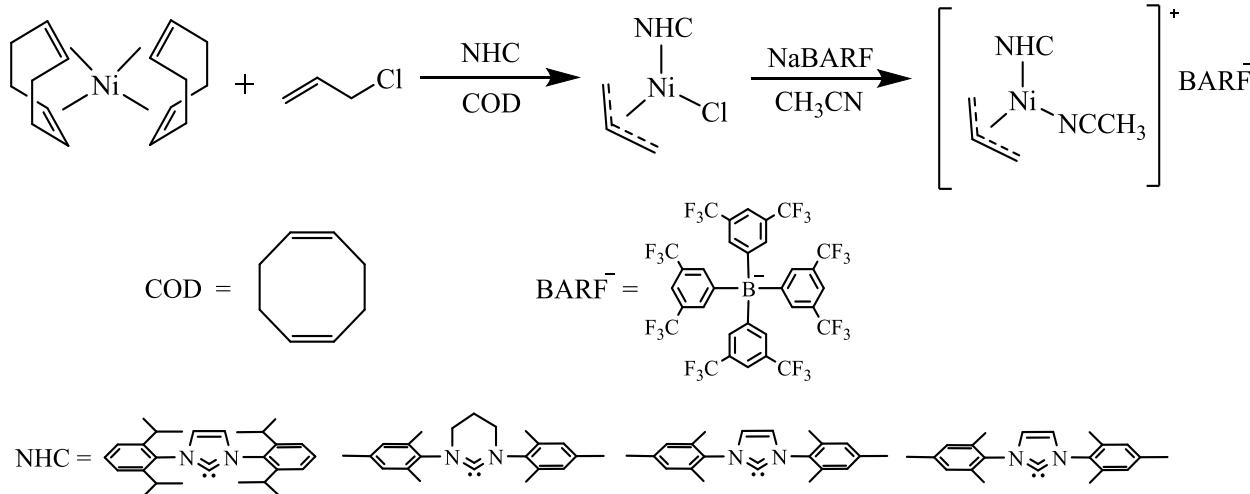


Схема 1. Синтез ряда катионных комплексов Ni с N-гетероциклическими карбеновыми и аллильными лигандами.

Литература

[1] Alentiev D.A., Bermeshev M.V. *Polymer Reviews* 2022, 62(2), 400

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №21-73-20246-П.

РЕАКЦИЯ ФОСФОНИЛИРОВАНИЯ АЗОТИОБАРБИТУРОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Булгакова Е.В., Егоров Д.М.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-

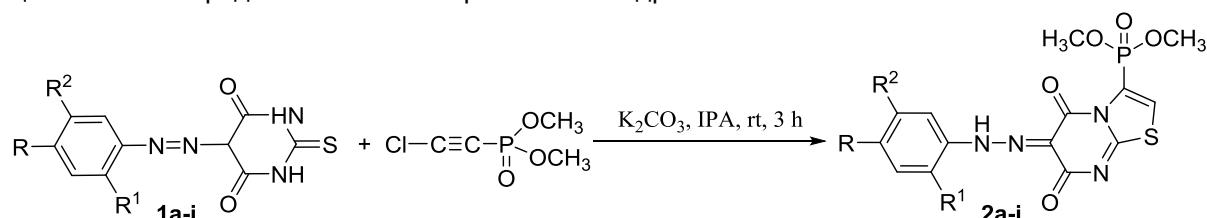
Петербург, Россия

Студент

lizabulgakova135@gmail.com

В настоящее время большой интерес представляет синтез гетероциклических азо красителей, что обусловлено их широким применением в качестве биологически активных веществ, обладающих противораковыми свойствами. Исследование, проведенное Бхат с коллегами, противораковой активности ряда тиобарбитуровых красителей на линиях раковых клеток человека HT-29 и MCF-7 показало, что азо соединения могут проявлять большую активность, чем стандартный препарат доксорубицин [1]. Введение фосфанатной группы в тиобарбитуровый фрагмент может расширить биологическую активность азо соединений.

В настоящей работе нами был предложен метод фосфонилирования ряда азотиобарбитуровых кислот. В качестве исходных соединений были использованы красители, полученные сочетанием тиобарбитуровой кислоты с солями диазония следующих ароматических аминов: анилин, пара-толуидин, орто-толуидин, пара-анизидин, орто-анизидин, пара-нитроанилин, орто-нитроанилин, пара-хлоранилин, 2,5-дихлоранилин. Фосфонилирующим агентом выступал диметилхролэтилфосфонат. Реакция проводилась при комнатной температуре в течении 6-12 часов, для связывания выделяющегося хлористого водорода вносили 2 эквивалента поташа. Контроль за реакцией осуществлялся посредством ЯМР спектроскопии на ядрах ^{31}P .



a) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{H}$; b) $\text{R}=\text{Cl}$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{H}$; c) $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{H}$; d) $\text{R}=\text{OCH}_3$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{H}$;
e) $\text{R}=\text{NO}_2$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{H}$; f) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{Cl}$, $\text{R}^2=\text{Cl}$; g) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$; h) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{NO}_2$, $\text{R}^2=\text{H}$; i) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{NO}_2$

Схема 1. Реакция фосфонилирования азотиобарбитуровых красителей **1a-i**.

Выход составляет 50-60%. Структура полученных соединений определялась с помощью метода ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P . Дополнительно структура продукта **2e** была установлена с помощью методов гетероядерной корреляционной ЯМР спектроскопии. Данные, полученные методом HSQC ^1H - ^{13}C для соединения **2e**, позволили определить величины химических сдвигов связанных атомов водорода и углерода тиазольного фрагмента. Данные, полученные методом HMBC ^1H - ^{13}C для соединения **2e**, позволили установить нахождение вещества в форме гидразо тautомера. Данное утверждение мы делаем на основании наличия совокупности взаимодействий протона в слабом поле с *ipso*-углеродом ароматического кольца и углеродом C_5 барбитурового фрагмента при отсутствии кросс-пика этого атома водорода с атомом углерода C_5 в спектральных данных, полученных методом HSQC ^1H - ^{13}C .

Литература

[1] Bhatt P., Kumar M., Jha A. ChemistrySelect. 2018, 3(25), 7060-7065

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSEN-2023-0002).

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКАТАЛИЗИРУЕМОГО
СОЧЕТАНИЯ ИЗОЦИАНИДОВ И ГУАНИДИНОВ

Гаврилов Г.А., Каткова С.А., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Студент

st092203@student.spbu.ru

Гетероциклические фрагменты, такие как имидазол, входят в состав огромного числа биологически активных соединений [1]. В связи с чем, разработка различных методов синтеза подобных соединений до сих пор является достаточно востребованным и актуальным в органическом синтезе [2]. Одним из основных методов синтеза имидазольных производных являются металлокаталлизируемые реакции циклоприсоединения, среди которых встречаются использование изоцианидных соединений в качестве прекурсоров. Основное количество известных методов синтеза имидазолов с участием изоцианидов протекают с участием 4d и 5d металлов [3]. Однако, применение 3d-элементов, в частности никеля, встречается довольно редко. В рамках нашего проекта была продемонстрирована возможность двойного сочетания изоцианидов с гуанидинами, катализируемое соединениями никеля(II) (схема 1).

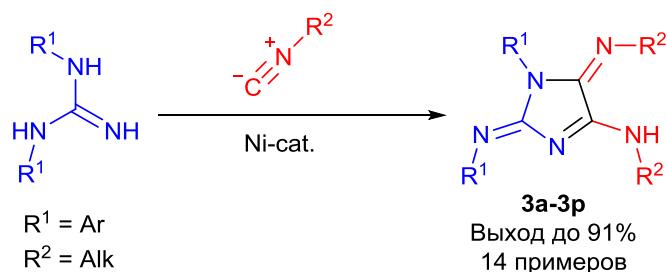


Схема 1. Синтез тетразамещенных производных имидазола

В результате исследования были подобраны оптимальные условия протекания реакции, такие как температура, растворитель, структура субстратов и катализатора. В результате была получена серия новых производных имидазола **3a–3p** с хорошими выходами. Структуры всех полученных соединений были установлены на основании комплекса физико-химических методов анализа (спектроскопия ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ESI-MS). Имидазолы **3a**, **3c-3f**, **3j** были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Синтезированные соединения были протестированы на ESKAPE патогенах и продемонстрировали высокую активность с MIC до 0.38 мкг/мл. Методами масс-спектрометрии высокого разрешения, а также спектроскопии электронного парамагнитного резонанса был установлен механизм протекания реакции, включающий образование карбеновых комплексов никеля(IV) [4].

Литература

- [1] Siwach A., Verma P. K., *BMC Chem.* **2021**, 15, 12
- [2] Vlaar T., et. al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 7084
- [3] Qushan G., Meng L., et. al., *Chinese J. Org. Chem.* **2022**, 42, 2659
- [4] Gavrilov G., Nguyen T., Katkova S., Rostovskii N., Rogacheva E., Kraeva L., Kinzhakov M. *Chem. Med. Chem.* **2025**, 20, e202580704

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-23-00367 и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества»

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИММЕТРИЧНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЦИКЛОНОНИНА DADS

Галкин Е.С., Видякина А.А., Силонов С.А., Данилкина Н.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Студент

galkin.egor2003@mail.ru

Биортогональные клик-реакции – удобный инструмент для модификаций молекул *in vitro* и *in vivo*. Одним из типов таких реакций является SPAAC – азид-алкиновое циклоприсоединение, промотируемое напряжением цикла [1]. Среди широкого ряда циклоалкиновых SPAAC реагентов [2] флуоресцентные азациклоалкины с C₂-симметрией остаются неизвестными. C₂-симметрия важна, так как позволяет получать только один продукт циклоприсоединения, а не смесь региоизомеров, что актуально в медицинской химии для синтеза гибридных молекул.

В данной работе мы предлагаем удобный 4-стадийный метод синтеза симметричного флуоресцентного циклоалкина **DADS** (Схема 1). Ключевой стадией является циклизация по Николасу между Со-комплексом диметоксибут-2-ина **2** и дидансильным производным пропандиамина **4**. Несмотря на невысокий выход ввиду наличия основных диметиламино-групп, плохо совместимых с кислотными условиями циклизации, реакции делает доступным функционализированный Со-комплекс циклононина **5**. Завершающая стадия – разрушение комплекса **5** при действии фторида тетрабутиламмония в присутствии кислорода воздуха, протекает с хорошим выходом и приводит к целевому циклоалкиновому реагенту **DADS**.

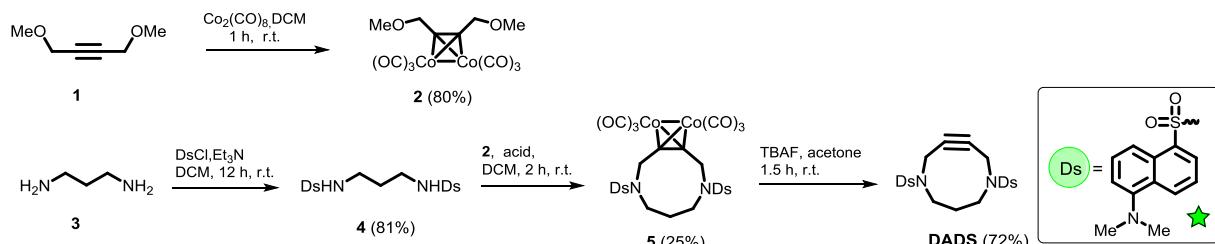


Схема 1. Синтез симметричного циклононина.

Было установлено, что **DADS** реагирует с такими алкинофилами, как бензилазид ($k = 0,0040 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$) и этилдиазоацетат ($k = 0,0034 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$) с образование триазола **7** и пиразола **8**, соответственно (Рис. 1). Реакция с азидами может быть использована для синтеза гибридов **DADS 9** и **10** биоактивными молекулами.

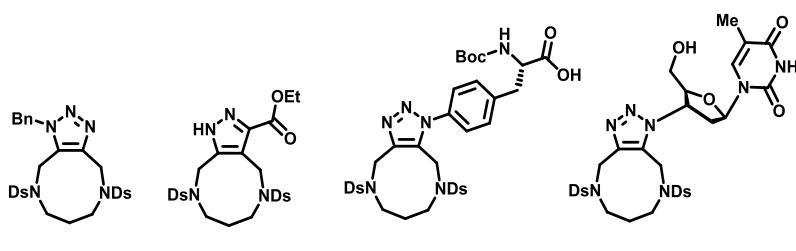


Рис.1 Продукты циклоприсоединения **DADS** с алкинофилами

Сам **DADS**, а также продукты циклоприсоединения **7–10** обладают флуоресцентными свойствами, что было использовано для установления внутриклеточной локализации этих соединений при помощи флуоресцентной конфокальной микроскопии. Было обнаружено, что эти вещества способны селективно накапливаться в ЭПР, что может быть использовано для адресной внутриклеточной ЭПР-доставки гибридов с одновременным флуоресцентным детектированием.

Литература

- [1] Agard N.J., Prescher J.A., Bertozzi C.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15046.
[2] Danilkina N.A., Govdi A.I., Khlebnikov A.F., Tikhomirov A.O., Sharoyko V. V., Shtyrov A.A., Ryazantsev M.N., Bräse S., Balova I.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16519

Работа выполнена с использованием ресурсов научного парка СПбГУ и при поддержке гранта РНФ 24-23-00377

СИНТЕЗ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ НА БАЗЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Герасимова Е.А., Егоров Д.М.

Санкт-Петербургский государственный технический институт, Санкт-Петербург, Россия
Аспирант
spiridon.41@mail.ru

Высокий интерес к разработке новых подходов синтеза 1,3,4-оксадиазолов обусловлен возможностью использования последних в качестве эффективных фармакофорных фрагментов. Известно, что 1,3,4-оксадиазолы обладают целым рядом биологических активностей, таких как: **антибактериальная, противогрибковая, противоопухолевая** [1].

В данной работе рассматривается новый одностадийный метод синтеза 1,3,4-оксадиазолов реакцией диалкилхлорэтинилфосфонатов с бис-гидразидами карбоновых кислот различных рядов: алифатического, ароматического, а также на основе бисгидразидов дикарбоновых кислот. Разрабатываемый подход позволяет проводить реакцию в мягких условиях, без использования катализаторов. Реакция протекает хемо- и региоселективно и приводит к образованию фосфонилированных 1,3,4-оксадиазолов, выходы которых варьировались в диапазоне 85-90%.

Строение полученных бис- 1,3,4-Оксадиазолов доказано по данным спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P (химические сдвиги δ представлены в характерной области ~ 20 м.д.), а также методом рентгеноструктурного анализа.

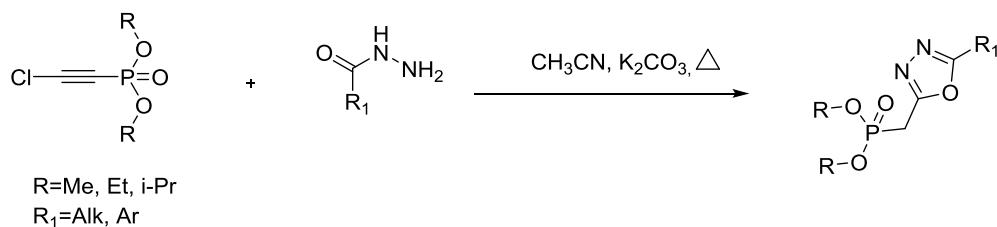


Схема 1. Синтез 1,3,4-Оксадиазолов

Литература

[1] Hamdana I.A.A., Tomma J.H., *Russ. J. Org. Chem.*, **2024**, 60, 164

ЗОЛОТО-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ЕНИНОВ И ЦИАНАМИДОВ

Караагодин Б.Д., Дубовец А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Студент

bro_kar@bk.ru

В последнее время золотой катализ стал популярным инструментом для создания различных химических структур [1]. В частности, золото-катализируемые превращения алкинов, как удобных молекулярных блоков, активно исследуются в рамках синтеза сложных молекул [2]. В данной работе рассмотрено золото-катализируемое циклоприсоединение енинов и цианамидов. В зависимости от условий реакции, их взаимодействие приводит к различным азагетероцикликам: 2-аминопиридинам, 1-аминоизохинолинам и 2,6-диаминопirimидинам.

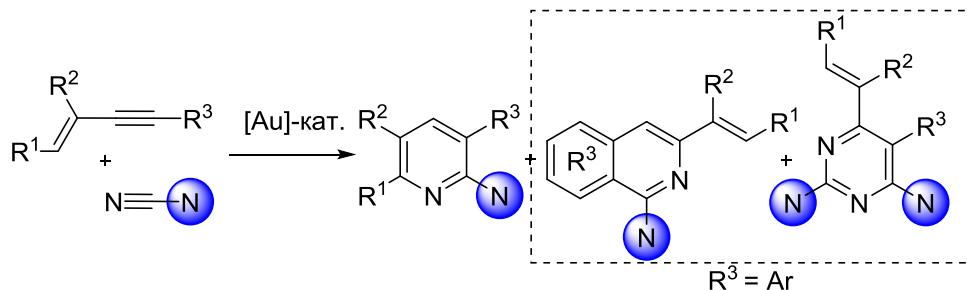


Схема 1. Золото-катализируемое взаимодействие енинов и цианамидов.

Литература

- [1] Ye L.-W., Zhu X., Sahani R.L., Xu Y., Qian P., Liu R. *Chem. Rev.* **2020**, 121, 9039
[2] Dorel R., Echavarren A.M. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 9028

Данная работа поддержана грантом РНФ (проект № 23-73-10008).

ONE POT ПРЕВРАЩЕНИЕ *гем*-ФТОРГАЛОГЕНЦИКЛОСОЛЯ В (2-ФТОРАЛЛИЛ)-2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНИЕВЫЕ СОЛИ – ИСТОЧНИКИ 2-ФТОРАЛЛИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Колганова А.С.^{1,2}, Боброва А.Ю.², Новиков М.А.²

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

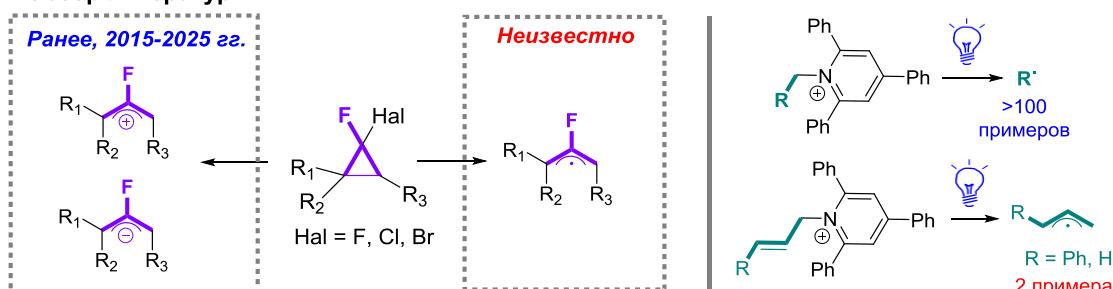
Студент
a17k03@gmail.com

Последние 10 лет активно изучается применение *гем*-фторгалогенциклогептанов в качестве источников 2-фтораллильных электрофилов и нуклеофилов. Однако, до сих пор не было известно о варианте использования *гем*-фторгалогенциклогептанов в качестве предшественников 2-фтораллильного радикала.

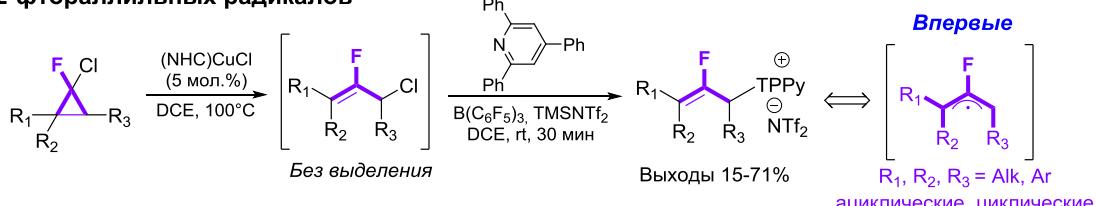
Алкилзамещенные 2,4,6-трифенилпиридиневые (TPPy⁺) соли используются в качестве источников алкильных радикалов, образующихся под действием видимого света. Соответственно, аналогичные (2-фтораллил)-TPPy⁺ соли могут потенциально являться источниками 2-фтораллильного радикала. В литературе известны лишь отдельные примеры получения алкилзамещенных TPPy⁺ солей.

В нашей лаборатории был разработан *one pot* метод превращения *гем*-фторхлорциклогептанов в (2-фтораллил)-TPPy⁺ соли: сначала протекает Cu(I)-катализируемая изомеризация фторхлорциклогептанов до соответствующих 2-фтораллилхлоридов, которые затем *in situ* претерпевают замещение атома хлора на TPPy с образованием целого ряда (2-фтораллил)-TPPy⁺ солей. Поскольку в стадию изомеризации вовлекаются фторхлорциклогептаны как активированные фенильными заместителями, так и неактивированные, с алкильными заместителями, открывается возможность генерирования различных замещенных 2-фтораллильных радикалов как ациклического, так и циклического строения. Было показано, что полученные (2-фтораллил)-TPPy⁺ соли действительно вступают в ряд PhotoRedOx процессов под действием синего света с образованием C–C и C–B связей. Наличие продуктов димеризации 2-фтораллильного радикала так же говорит о радикальном характере протекания процесса. Таким образом, открыт ранее неисследованный путь использования *гем*-фторгалогенциклогептанов для синтеза нового типа 2-фтораллильных структур, которые невозможно получить через другие фторгалогенциклогептанные стратегии.

1. Обзор литературы



2a. One pot получение 2-фтораллил-2,4,6-трифенилпиридиниевых солей – источников 2-фтораллильных радикалов



2b. Реакционная способность 2-фтораллильных радикалов

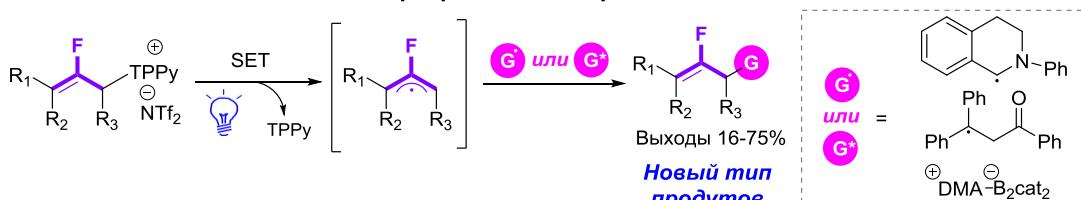


Схема 1. Гем-фторгалогенциклогептаны в качестве источников 2-фтораллильных радикалов

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2-ДИТИОЛО[3,4-с]ХИНОЛИН-6-КАРБОКСАМИДОВ И ИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДИМЕТИЛ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОКСИЛАТОМ

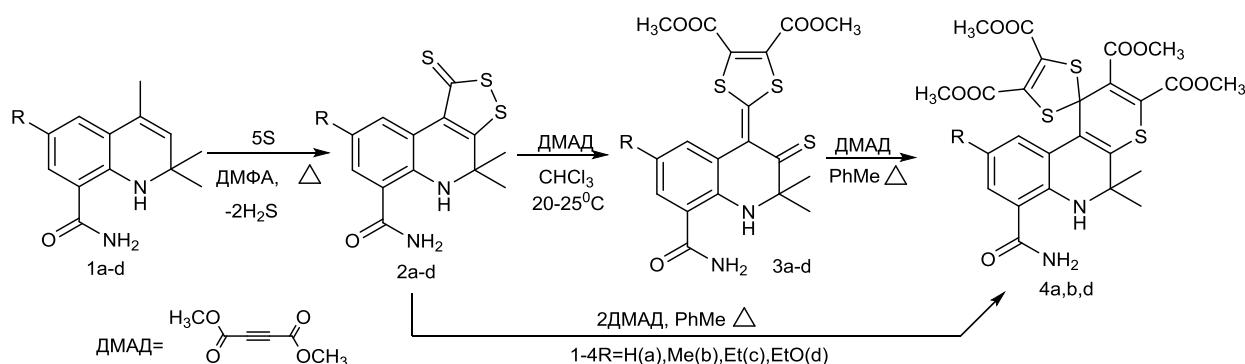
Моевчан А.В., Медведева С.М., Шихалиев Х.С.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Аспирант

ximik_130995@mail.ru

Недавно нами было показано, что перспективными объектами для поиска БАВ с множественным действием являются функционально замещенные 4,5-дигидро-1Н-[1,2]дитиоло[3,4-с]хинолин-1-тионы, проявляющие множественные фармакологические эффекты, включая противовоспалительную [1,2], противовирусную [3] и противоопухолевую [4] активность. С целью синтеза новых производных этой гетероциклической системы нами проведено осернение ранее неописанных карбоксамидов **1a-d** при кипячении с избытком элементарной серы в ДМФА. Наличие в структуре полученных 8-R-4,4-диметил-1-тиоксо-4,5-дигидро-1Н-[1,2]дитиоло[3,4-с]хинолин-6-карбоксамидов **2a-d** дитиолтионового цикла открывает возможность их дальнейшей модификации в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения диметил ацетилендикарбоксилата (ДМАД) и последующего диенового синтеза. Ранее было показано, что для производных дитиолохинолин-1-тионов, содержащих в шестом положении сильные электроноакцепторные группы (нитрогруппу), реакция циклоприсоединения ацетиленовых диполярофилов при комнатной температуре не протекает [5]. В данной работе установлено, что наличие в структуре веществ **2a-d** акцепторной амидной группы не повлияло на процесс присоединения непредельного эфира. Взаимодействие во всех случаях протекало гладко, присоединение эквимольного количества эфира к дитиолохинолин-6-карбоксамидам **2a-d** происходит уже при комнатной температуре в хлороформе, с образованием илиденовых дикарбоксилатов **3a-d**. Дальнейшей обработкой последних ДМАДом в кипящем толуоле получены спиротиопирановые тетракарбоксилаты **4a,b,d**. Кроме того, последние были получены при кипячении исходных дитиолохинолин-6-карбоксамидов **2a,b,d** с двухкратным избытком ДМАДа в толуоле.



Структуры полученных веществ **2-4** доказаны комплексом данных ЯМР ¹Н-спектроскопии и ВЭЖХ-МС анализа.

Литература

- [1] Medvedeva S.M., Petrou A., Fesatidou M., Gavalas A., Geronikaki A.A., Savosina P.I., Druzhilovskiy D.S., Poroikov V.V., Shikhaliev K.S., Kartsev V.G. *SAR and QSAR Envir. Research*, **2024**, 35(5), 343-366.
- [2] Medvedeva S.M. Shikhaliev K.S., Geronikaki A.A., Savosina P.I., Druzhilovskiy D.S., Poroikov V.V. *SAR and QSAR Envir. Research*, **2022**, 33(4), 273-287.
- [3] Sulimov A. Ilin I., Kutov D., Shikhaliev K., Shcherbakov D., Pyankov O., Stolpovskaya N., Medvedeva S., Sulimov V., *Molecules*, **2022**, 27(17), 5732.
- [4] Medvedeva S.M. Shikhaliev K.S., *Molecules*, **2022**, 27(13), 4033.
- [5] Шихалиев Х.С., Медведева С.М., Шаталов Г.В., Соловьев А.С., *Вестник ВГУ. Серия Химия, Биология*, **2000**, 29-35.

СИНТЕЗ 3,6-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКСАН-2-ОНОВ НА ОСНОВЕ ТАНДЕМНОЙ РЕАКЦИИ
1,2,3-ТРИАЗОЛ-АЗИРИНОВЫХ ДИАД

Мошиненко Н.А., Титов Г.Д., Ростовеский Н.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Студент

st094917@student.spbu.ru

Легкодоступные и стабильные сульфонильные 1,2,3-триазолы существуют в равновесии со своей диазоформой^[1], которая может реагировать с комплексами Rh(II), образуя при этом металлокарбены. Такие частицы легко вступают в различные химические реакции с получением сложных фрагментов *N*-гетероциклов, в т.ч. содержащихся и в различных биологически активных соединениях.

Наличие в структуре субстрата одновременно 1,2,3-триазола и других реакционноспособных групп или фрагментов (так называемых 1,2,3-триазольных диад) делает возможными необычные превращения, открывающие доступ к ранее неизвестным соединениям. Настоящая работа направлена на изучение синтетического потенциала 1,2,3-триазол-азириновых диад.

В рамках исследования был разработан метод получения 1,2,3-триазол-азириновых диад **1** путем этерификации 2*H*-азирин-2-карбоновых кислот с пропаргиловым спиртом, с последующей реакцией CuAAC (Схема 1).

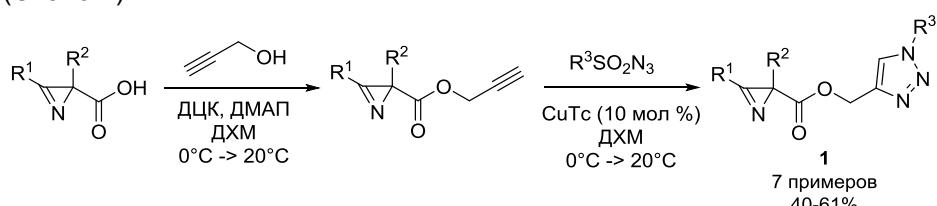


Схема 1 Синтез 1,2,3-триазол-азириновых диад 1

Было обнаружено, что при взаимодействии с комплексами Rh(II) сульфонильные 1,2,3-триазолы **1** преобразовываются в 1-азабутадиены **2**, которые могут каскадно реагировать с тиофенолами с получением азиридинов **3** (Схема 2).

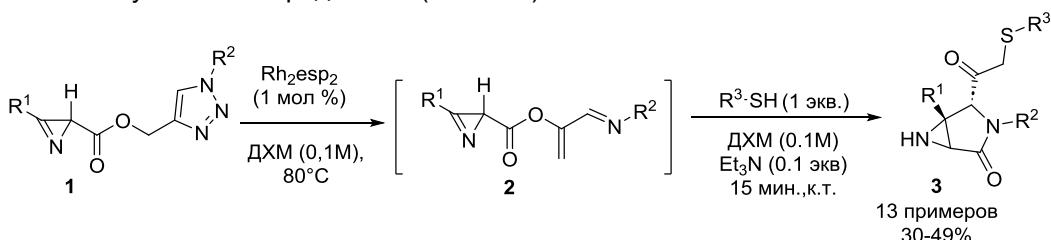


Схема 2. Общая схема реакции

В ходе работы была выполнена оптимизация этого превращения по нескольким параметрам и получен ряд конденсированных азиридинов **3**. Для одного из продуктов был выполнен рентгеноструктурный анализ (Рисунок 1). Также были проведены контрольные эксперименты для изучения механизма реакции с тиофенолом.

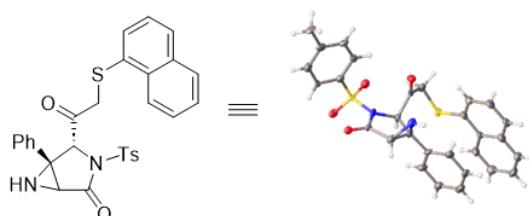


Рисунок 1. Результаты рентгеноструктурного анализа для одного из продуктов

Литература

[1]. M. Akter; K. Rupa; P. Anbarasan. 1,2,3-Triazole and Its Analogues: New Surrogates for Diazo Compounds. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 15, (13108–13205).

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду (грант № 22-73-10184), а также Ресурсным Центрам СПбГУ “Магнитно-резонансные методы исследования”, “Методы анализа состава веществ”, “Рентгенодифракционные методы исследования”.

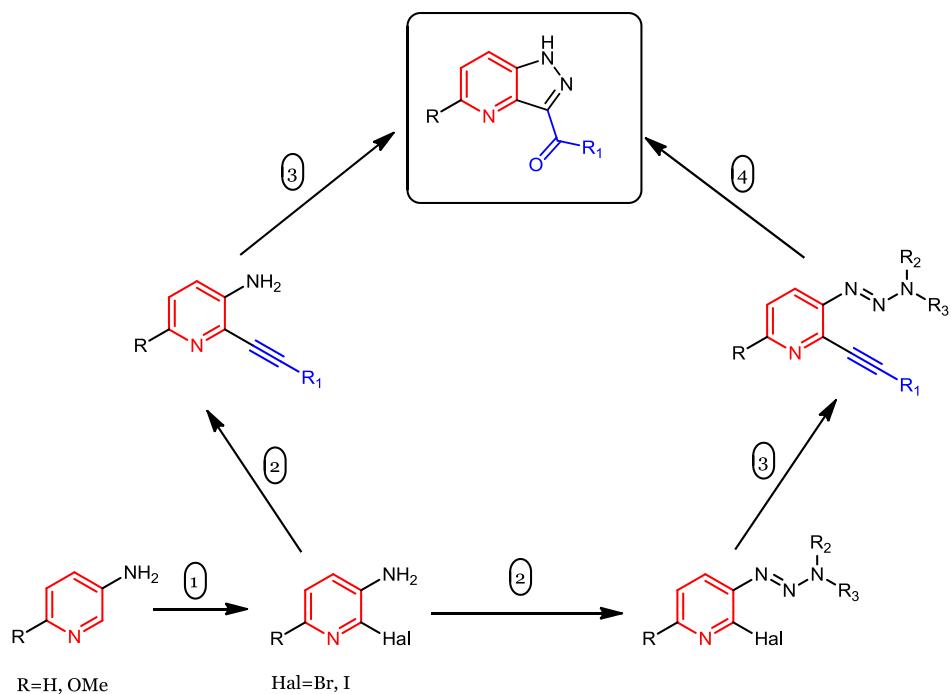
ЦИКЛИЗАЦИЯ РИХТЕРА В РЯДУ 3-АМИНОПИРИДИНОВ

Огурцова А.Д., Сорохоумов В.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Студент
st075714@student.spbu.ru

Разработка и модификация различных подходов конструирования сложных конденсированных гетероциклических систем, входящих в состав биологически активных молекул, на сегодняшний день – одно из ключевых направлений в органическом синтезе. Реакция Рихтера, которая представляет собой циклизацию *виц*-этинилфункционализированных солей арениазония, исследуется по сей день [1].

Данная реакция может идти по двум альтернативным направлениям – классическая 6-*endo*-dig с образованием шестичленного цикла и 5-*exo*-dig циклизация с образованием пятичленного цикла. Интерес представляет возможность управления циклизацией, направляя ее на замыкание 5- или 6 членного цикла. Стоит отметить, что данная реакция, в основном, исследовалась на карбоциклических производных с различными алкинильными заместителями в *виц*-положении по отношению к аминогруппе (или триазеновой) [2,3]. Примеры же циклизации Рихтера в ряду гетероциклических соединений ограничиваются пиразольным циклом [4]. В этой связи, мы решили расширить перечень гетероциклических соединений и исследовать возможность протекания реакции Рихтера для производных пиридина с получением производных 1*H*-пиразоло[4,3-*b*]пиридинов. Проведение циклизации Рихтера было реализовано двумя путями (схема 1) – с помощью диазотирования аминов и с помощью кислотного разложения триазенов. В качестве исходных субстратов были выбраны 3-аминопиридин и 5-амино-2-метоксипиридин.



Литература

- [1] Richter V.V. *Chem. Ber.*, **1883**, 16(1), 677–683.
- [2] Fedenok L.G., Shvartsberg M.S., Bashurova V.S., Bogdanchikov G.A. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51(1), 67.
- [3] Goeminne A., Scammells P.J., Devine S.M., Flynn B.L. *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51(52), 6882.
- [4] Tretyakov E.V., Vasilevsky S.F. *Heterocyclic Communications*, **1998**, 4(6), 519.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ ВИЦ-ТРИХЛОРМЕТИЛНИТРОЦИКЛОСИДЕРЫ

Пилипенко И.А.^{1,2} Озерова О.Ю.¹ Васильев А.В.² Макаренко С.В.¹

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена

² Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова

Санкт-Петербург, Россия

Аспирант

kohrgpu@yandex.ru

Широкое использование трихлорметилсодержащих соединений в органическом синтезе и наличие среди них природных и биологически активных веществ, например метаболитов цианобактерий [1], обуславливает значительный интерес исследователей к ним. Нитроциклогептаны не менее привлекательны благодаря возможностям их химической трансформации и проявления уникальных биологически активных свойств. Например, в структуре антибиотика хормаомицина присутствует нитроциклогептановый фрагмент [2].

Создание оригинальных трихлорметилсодержащих нитроциклогептанов, в том числе интересных в качестве перспективных прекурсоров в синтезе биологически активных β -аминоциклогептанкарбоновых кислот [3], представляется актуальным.

Изученные нами тандемные (MIRC) реакции 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропена **1** с рядом СН-кислот линейной (динитрил малоновой кислоты, 3-оксо-3-фенилпропаннитрил), карбо- (1,3-индандион) и гетероциклической (кислота Мельдрума, диметилбарбитуровая кислота, 1-фенил-3-метил-5-пиразолон) природы в присутствии основания (Et_3N или AcOK) приводят к диастереоселективному по связям C^1 - C^2 получению виц-трихлорметилнитроциклогептанов **2**–**7** (схема 1). Изомеры аксиальной хиральности **7a** и **7b** легко разделяются методом колоночной хроматографии.

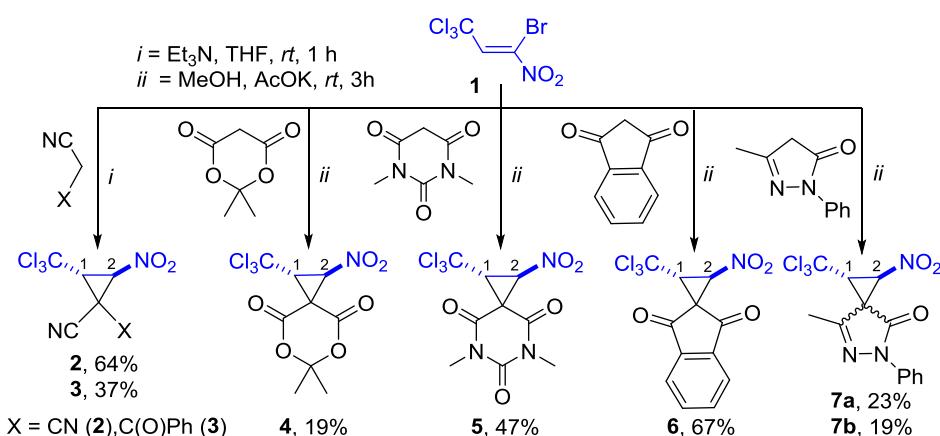


Схема 1. Получение виц-трихлорметилнитроциклогептанов **2**–**7** на основе бромнитроалкена **1**

Строение продуктов **2**–**7** охарактеризовано данными спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК. Их тонкая структура изучена методами спектроскопии ЯМР ^1H - ^1H NOESY и рентгеноструктурного анализа (рисунок 1), убедительно подтверждена *транс*-ориентация метиновых протонов C^1H и C^2H (*rel*-1S,2R) в циклогептановом фрагменте.

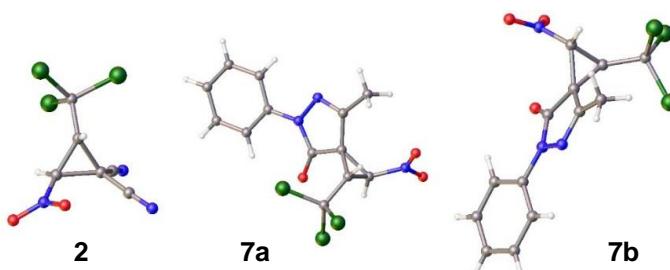


Рисунок 1. Структура веществ **2**, **7a**, **7b** по данным РСА.

Литература

- [1] Sadar M.D., Williams D.E., Mawji N.R., Patrick B.O., Wikanta T., Chasanah E., Irianto H.E., Soest R.V., Andersen R.J. *Org. Lett.* **2008**, 10(21), 4947
[2] Reinscheid U.M., Zlatopolskiy B.D., Griesinger C., Zeeck A., de Meijere A. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11(10), 2929
[3] Toledo-Sherman L.M., Dominguez C., Prime M., Mitchell W.L., Johnson P., Went, N. WO2013151707 A1, 2013.

Исследование выполнено в рамках внутреннего гранта РГПУ им. А.И. Герцена (проект №51-ВГ).

РЕАКЦИЯ NH-ВНЕДРЕНИЯ ДИАЗОКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТЕТРАЗОЛЫ И ЕЕ
ПРИЛОЖЕНИЕ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ЛИГАНДОВ ЦЕРЕБЛОНА

Радюпов В.Э., Кантин Г.П., Дарьин Д.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Студент

vradypov@mail.ru

Разработка новых методов модификации гетероциклических соединений является важной задачей медицинской химии. Тетразолы проявляют свойства биоизостеров амидной группы и относятся к привилегированным скаффолдам. Известно, что алкилирование тетразолов обычно протекает с низкой региоселективностью [1]. До сих пор применение диазосоединений в качестве алкилирующих агентов было описано лишь на примере диазометана и его аналогов.

Ранее мы показали, что варьируя условия инициации, можно контролировать региоселективность реакции NH-внедрения диазокарбонильных соединений в тетразолы (Схема 1) [2]. Rh(II)-катализ позволяет получать 2,5-дизамещенные тетразолы **3** с высокими выходами и региоселективностью. В случае фотолиза образуется смесь региоизомерных продуктов **3** и **4**, с преобладанием 1,5-дизамещенных тетразолов **4**, выделяемых методом колоночной хроматографии. Получение производных **4** открывает путь для дальнейших постмодификаций, таких как внутримолекулярные циклизации (соединения **5**).

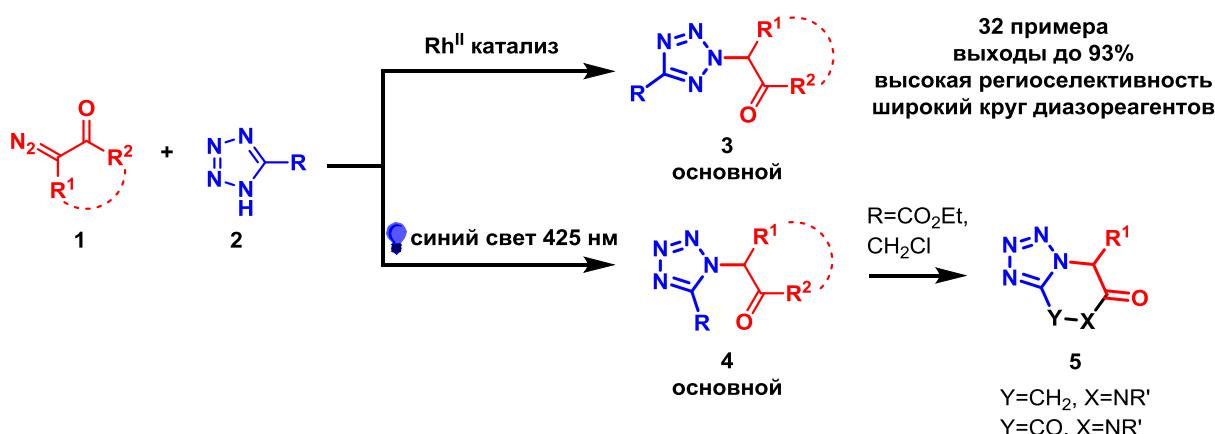


Схема 1. Реакция NH-внедрения диазокарбонильных соединений в тетразолы.

Использование убиквитин-протеасомной системы для направленной деградации белков является многообещающим селективным подходом таргетной терапии. Препараты, активирующие эту систему, связываются с белком Цереблон – фрагментом убиквитин-лигазы. С помощью реакции NH-внедрения *N*-Вос-α-диазоглутаримида **6** [3] мы синтезировали серию тетразолил-замещенных глутаримидов **8**, потенциально являющихся лигандами белка Цереблон (Схема 2). Расширение химического пространства соединений-лигандов Цереблона является важным этапом при создании новых препаратов, таких как молекулярные клеи и PROTAC.

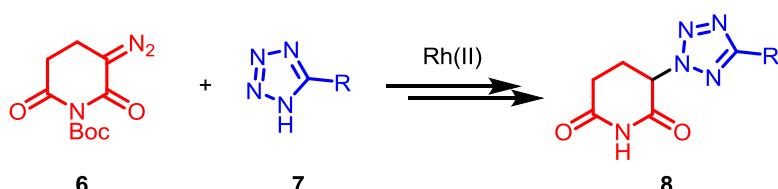


Схема 2. Синтез новых лигандов Цереблона.

Литература

- [1] Koren O.A., Ostrovskii A.V. *Heterocycles* **2000**, 53 (6), 1421
 [2] Radiupov V., Kantin G., Dar'in D. *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28 (4), e202401138
 [3] Kantin G., Golubev P., Sapegin A., Bunev A., Dar'in D. *Beilstein J. Org. Chem.* **2023**, 19, 1841

Благодарности гранту РНФ № 22-13-00005 (продление) и подразделениям научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ СН-ФУНКИОНАЛИЗАЦИЯ 5-ИОД-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

Раскальчук Л.А., Говди А.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Студент

raskalchuk@mail.ru

Полициклические ароматические углеводороды и их гетероаналоги привлекают внимание ученых, т.к. такие соединения являются универсальными и стали неотъемлемым инструментом в современных научных дисциплинах с богатым спектром современных применений, охватывающих от органической электроники до молекулярного зондирования и биовизуализации. Интерес представляют полициклические соединения, содержащие триазольное кольцо, так есть несколько работ, описывающих внутримолекулярное С-Н арилирование 5-иод-1,2,3-триазолов [1, 2]. Использование такого подхода может стать основой для получения полициклических продуктов, одновременно содержащих атомы N, O, S.

В настоящей работе была продемонстрирована возможность внутримолекулярного арилирования 5-иод-1,2,3-триазолов, содержащих серосодержащие ароматические фрагменты – тиофен и бензотиофен. СН-Функционализация протекает довольно легко с образованием соответствующих серосодержащих полициклических структур (схема 1).

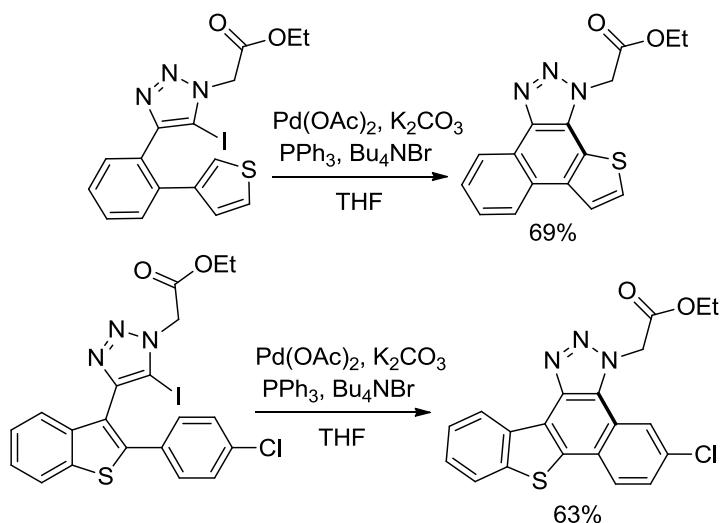


Схема 1. Внутримолекулярная С-Н арилирование.

Литература

- [1] Jeyachandran R, Potukuchi HK, Ackermann L. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 1771
[2] Panteleev J, Geyer K, Aguilar-Aguilar A, Wang L, Lautens M. *Org Lett.* **2010**, 12(22), 5092

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

ВИНИЛИРОВАНИЕ СПИРТОВ, ТИОЛОВ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КОЛИЧЕСТВА ГЕНЕРИРУЕМОГО *IN SITU*
АЦЕТИЛЕНА

Резниченко Е. А., Резниченко А. А., Воронин В. В., Ледовская М. С.

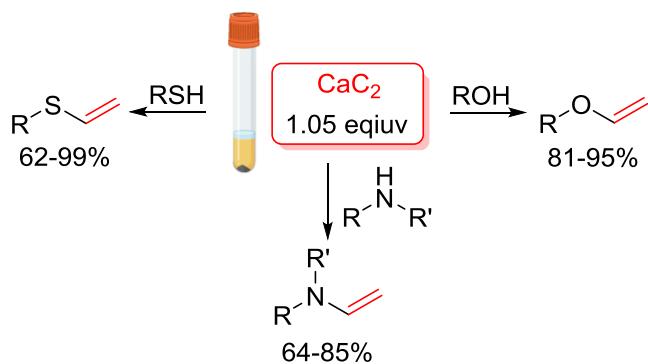
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Студент

st106281@student.spbu.ru

На сегодняшний день существует множество методик, в которых в качестве твердого аналога газообразного ацетилена применяется карбид кальция. На основе CaC_2 можно получать различные функционализированные алкены и большой набор гетероциклических соединений, таких как пирролы, изоксазолы, пиразолы, триазолы, пиридазины, пиридины [1]. В данной работе мы рассмотрели применение карбида кальция в синтезе винильных производных.

Нашей научной группой [2] было показано, что O -, S -, N -ванильные производные могут быть получены винилированием соответствующих спиртов, тиолов и азотистых соединений практически эквимолярным количеством карбида кальция в присутствии *трет*-бутилата калия. Выходы продуктов достигали 99% (схема 1). Использование малого количества карбида кальция в реакции значительно повышает удобство и безопасность работы в лаборатории. Карбид кальция легко доступен и позволяет точно контролировать количество выделяемого ацетилена путём взвешивания необходимого количества реагента. Этот метод не только снижает риск взрыва, но и устраниет необходимость в сложном оборудовании для работы с газами, что делает его более практичным для широкого спектра синтезов.



Работа выполнена при поддержке гранта РНФ-СПбНФ 24-23-20144

РЕАКЦИЯ 2-ГАЛОГЕНАЗИРИНОВ С ТРИАЛКИЛФОСФИТАМИ:
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И DFT ИССЛЕДОВАНИЕ

Романенко И.А., Новиков М.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

Студент

ilya_romanenko1528@mail.ru

2-Галогензамещенные 2Н-азирины формально относятся сразу к двум классам органических соединений: циклическим основаниям Шиффа и галогенпроизводным, но благодаря напряжению трехчленного цикла проявляют совершенно уникальную реакционную способность ко многим типам реагентов, включая нуклеофильные реагенты. Хорошо известны реакции 2-галогеназиринов с О-, N- и С-нуклеофилами, под действием которых они могут сохранять свою азириновую систему, а могут подвергаться селективному раскрытию кольца с образованием либо ациклических [1], либо гетероциклических продуктов [2, 3]. Реакции 2-галогеназириновых производных с Р-нуклеофилами в литературе не известны.

В данной работе с использованием экспериментальных и расчетных методов была исследована реакция 2-бром/хлор/иод-2Н-азирин-2-карбоновых эфиров **1** с триалкилфосфитами. Было установлено, что азирины **1** реагируют при нагревании с триалкилфосфитами с образованием с хорошими выходами фосфорамидатов **3** – продуктов раскрытия азиринового цикла по связи N–C3. Реакция протекает с полной Z-стереоселективностью и реализуется в семь стадий, две из которых – это реакция Арбузова (вторая и седьмая стадии). На третьей и четвертой стадии процесса происходит несогласованное присоединение фосфита к C=N связи азирин-2-карбоксилатного интермедиата с образованием азофосфабициклического **2**, который далее быстро претерпевает ступенчатое раскрытие обоих циклов в иминофосфоран – предшественник конечного продукта **3**.

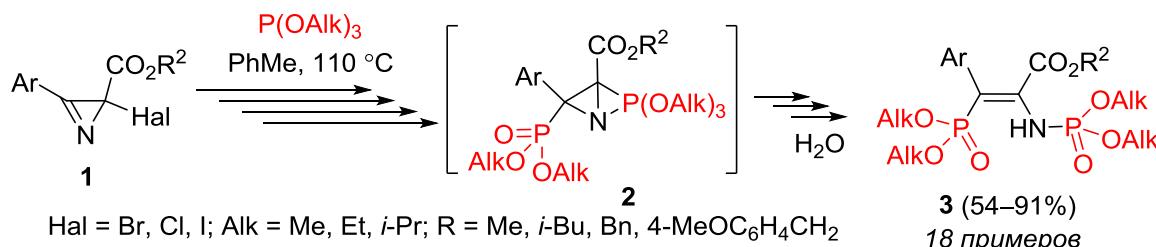


Схема 1. Синтез фосфорамидатов 3

Литература

- [1] Pavlenko J.I., Agafonova A.V., Sakharov P.A., Smetanin I.A., Khlebnikov A.F., Kryukova M.A., Novikov M.S. *J. Org. Chem.* **2024**, 89, 6281
- [2] Golubev A.A., Simdianov I.V., Smetanin I.A., Agafonova A.V., Rostovskii N.V., Khlebnikov A.F., Novikov M.S. *New J. Chem.* **2024**, 48, 19957
- [3] Charushin V.N., Verbitskiy E.V., Chupakhin O.N., Vorobyeva D.V., Gribanov P.S., Osipov S.N. *et al. Russ. Chem. Rev.*, **2024**, 93, RCR5125

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00115) с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ: магнитно-резонансные методы исследования, методы анализа состава вещества, рентгенодифракционные методы исследования и вычислительный центр.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ И ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТИ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ ФОСФОНАТОВ

Черкасова А.С.¹, Егорова А.В.², Егоров Д.М.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

Студент
diekerze54@gmail.com

Пуш-пульные ацетилены являются перспективными синтонами в современном органическом синтезе. Разработка эффективных универсальных подходов к их синтезу являются актуальной задачей для синтетиков всего мира. Вместе с тем, фосфорилированные азотсодержащие гетероциклы занимают особое положение среди широко используемых соединений как в научных, так и в практических исследованиях. Сами по себе азотсодержащие циклы являются эффективными лигандами для повышения биологической активности уже имеющихся проплекарств.

Дихлорангидрид фенилацетиленфосфоновой кислоты **1** [1] обладает высокой реакционной способностью и на его базе может быть получен обширный ряд производных. Нами были изучены закономерности его взаимодействия с такими нуклеофилами как алифатические спирты и вторичные алифатические амины. Было установлено, что взаимодействие с спиртами протекает в мягких условиях с образованием симметричных диалкил (фенилэтинил) фосфонатов **2a-f** и не требует связывания выделяющегося хлористого водорода. В то время, как взаимодействие с алифатическими аминами протекало при пониженной температуре и использование избытка триэтиламина для улавливания хлористого водорода. Несмотря на подбор условий синтеза, добиться полной конверсии исходного дихлорангидрида фенилацетиленфосфоновой кислоты **1** в (фенилэтинил)fosфорилдиамины **3a-c** на данном этапе работы не удалось.

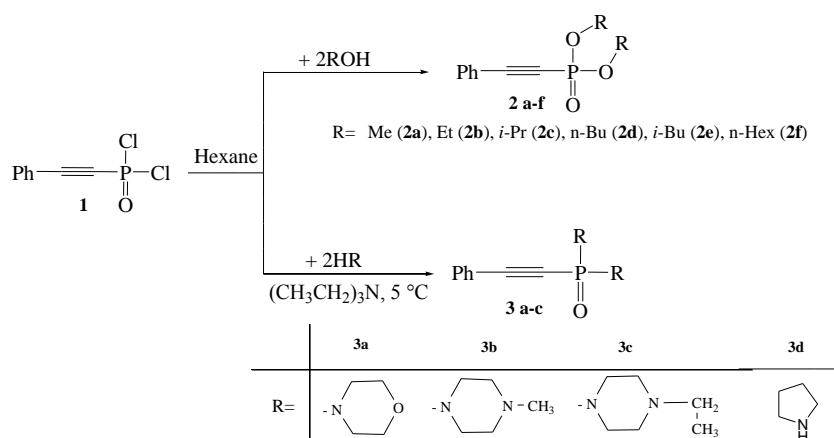


Схема 1. Схема синтеза ацетиленовых фосфонатов **2a-f** и амидофосфонатов **3a-c**.

Строение полученных соединений установлено на основании анализа данных ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, ³¹P. Для выборочных соединений серии **3a-c** проведены исследования цитотоксичности на клеточной линии MDCK и противовирусной активности в отношении штамма вируса гриппа A/PR/8/34 (H1N1).

Литература

[1] Egorova, A.V., Egorov D.M., Sonin N.O. *Russ. J. Gen. Chem.* **2022**, 92, 2191

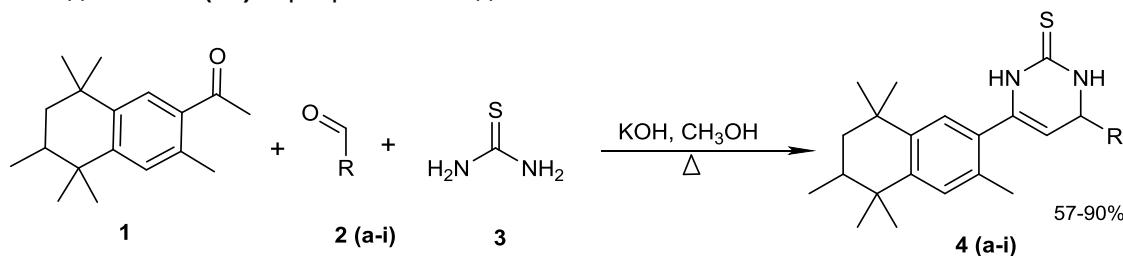
СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОНИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНОВ,
ВКЛЮЧАЮЩИХ АЦЕТИЛГЕКСАМЕТИЛТЕТРАЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Хворов В.Н., Скрылькова А.С., Егоров Д.М.

Санкт-Петербургский государственный технологический университет (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
Студент
hvorovvaceslav4@gmail.com

В последние годы химии сложных полифункциональных соединений уделяется значительное внимание, особенно циклам с гетероатомами серы, азота или кислорода. К подобным структурам относятся тиазолопиrimидины, обладающие антивирусными, противоопухолевыми, противомикробными и иммуномодулирующими свойствами. А введение фосфорного фрагмента может расширить спектр биологической активности, а также увеличить растворимость и уменьшить токсичность фосфорсодержащих соединений. Поэтому синтез новых производных фосфонилированных тиазолопиrimидинов является актуальной задачей для органической химии.

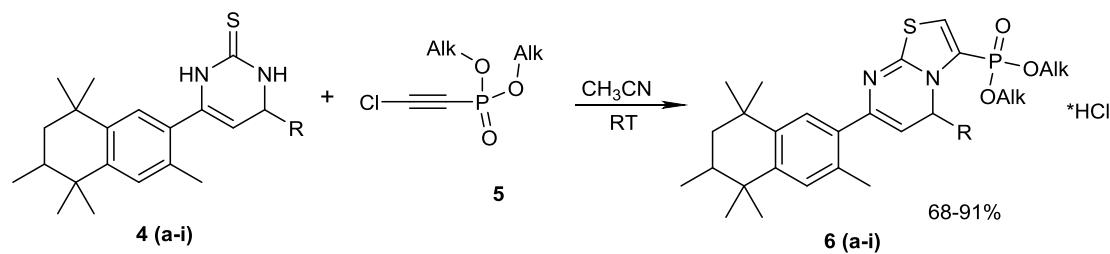
В данной работе представлен синтез новых фосфонилированных тиазоло[3,2-*a*]пириимидинов взаимодействием производных 3,4-дигидропириимидин-2(1*H*)-тионов **4 (a-i)** с хлорацетиленфосфонатами **5**. Дигидропириимидины были получены реакцией 6-ацетил-1,1,2,4,4,7-гексаметилтетралина **1** с соответствующими ароматическими альдегидами **2 (a-i)** и тиомочевиной **3** в присутствии избытка гидроксида калия при кипячении в метаноле в течение 4–5 часов (схема 1). Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выходы соединений **4 (a-i)** варьировались в диапазоне 57–90%.



R=C₆H₅ (**a**), 4-CH₃S-C₆H₄ (**b**), 4-CH₃O-C₆H₄ (**c**), 3,4-(CH₃O)₂-C₆H₃ (**d**), 4-Cl-C₆H₄ (**i**).

Схема 1. Получение производных 3,4-дигидропириимидин-2(1*H*)-тионов **4 (a-i)**.

Фосфонилирование проводили взаимодействием различных хлорацетиленфосфонатов **5** с соответствующими 3,4-дигидропириимидин-2(1*H*)-тионами **4 (a-i)** в среде безводного ацетонитрила (схема 2). Смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 8–16 ч. По окончании реакции смесь фильтровали. Продукты перекристаллизовывали из этилацетата. Выходы соединений **6 (a-i)** варьировались в диапазоне 68–91%.



R=C₆H₅ (**a**), 4-CH₃S-C₆H₄ (**b**), 4-CH₃O-C₆H₄ (**c**), 3,4-(CH₃O)₂-C₆H₃ (**d**), 4-Cl-C₆H₄ (**i**)
Alk = CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇

Схема 2. Синтез фосфонилированных производных тиазоло[3,2-*a*]пириимидинов **6 (a-i)**.

Строение полученных соединений подтверждено методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, ³¹P и масс-спектроскопии. Строение фосфонилированного тиазоло[3,2-*a*]пириимидина (**6b**) подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSEN-2023-0002) с использованием оборудования Инженерного центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

**II Микросимпозиум по актуальным вопросам химии,
посвященный 80-летию атомной промышленности
(отчетная конференция аспирантов-химиков СПбГУ)**

Санкт-Петербург, 16–17 июня 2025 г.

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫМИ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

Абулхаев Я. У.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.1 Неорганическая химия
e-mail: st809501@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Бокач Н.А.

1,2,4-Оксадиазолы представляют собой гетероциклические соединения, находящие применение в различных областях: в медицинской химии, как строительные блоки полимерных материалов, как интермедиаты органического синтеза. 1,2,4-Оксадиазолы, особенно содержащее дополнительные функциональные группы, способны координироваться с металлами, в том числе переходными. Многие металлокомплексы оксадиазолов демонстрируют свойства, привлекательные для различных областей исследований, например, для медицинской химии и оптоэлектроники. В данной работе исследуются строение и свойства новых комплексов переходных металлов с функционализованными 1,2,4-оксадиазольными лигандами.

Работа состоит в систематическом исследовании строения и свойств неизученных ранее комплексов переходных металлов никеля(II), меди(II) и палладия(II) с хелатообразующими функционализованными 5-ацилметил-1,2,4-оксадиазолами, нахождении зависимостей структура-свойство на большом количестве примеров. Анализ строения комплексов в кристаллической фазе, взаимосвязи строения и свойств этих комплексов, влияния условий кристаллизации на строение позволяют предложить новые методы синтеза соединений и их сокристаллов, обладающих потенциалом практического применения.

Получены и охарактеризованы четырнадцати неизвестных ранее комплексов переходных металлов никеля(II), меди(II) и палладия(II) с функционализованными 1,2,4 оксадиазольными лигандами, установлена их кристаллическая структура, а также структура их сокристаллизатов с донорами галогенной связи, методами квантовой химии исследованы нековалентные взаимодействия в структуре комплексов и их сокристаллов. В дальнейшем планируется провести сокристаллизацию большего количества комплексов с донорами галогенной связи, установить структуру сокристаллизатов и исследовать их строение квантово-химическими методами. Также запланировано получение тиоацилметил-производного 1,2,4-оксадиазола и комплексов на его основе.

**II Микросимпозиум по актуальным вопросам химии
Санкт-Петербург, 16–17 июня 2025 г.**

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА И
ХИТОЗАНА В КАЧЕСТВЕ СЪЕДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Александрова Л. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.7 Высокомолекулярные соединения
e-mail: st137275@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.т.н., профессор Успенская М. В.

Желатин, благодаря своей нетоксичности, биосовместимости и биоразлагаемости, широко используется в качестве основного компонента для получения съедобных плёнок, применяемых в пищевой промышленности. Однако пленки на основе желатина обладают не достаточными прочностными характеристиками, барьерными свойствами и чувствительны к влаге, что ограничивает их применимость в качестве покрытий. Для улучшения характеристик пленок на основе желатина, чаще всего, используют либо сшивающий агент, либо создание полимерных композиций. Одним из таких полимеров, широко используемых в различных областях, является хитозан, который обладает необходимой пленкообразующей способностью, а также бактериостатическими свойствами, а применение трансглутаминазы в качестве сшивающего агента позволяет получать пленки с контролируемыми физико-механическими свойствами.

В ходе работы были изучены структурно-конформационные свойства формовочных растворов и их влияние на характеристики получаемых желатин/хитозан/трансглутаминазы пленок. Показано влияние состава формовочных растворов на специальные и эксплуатационные свойства полученных полимерных пленок, а также произведена оценка возможности использования желатин-хитозановых пленок, модифицированных экстрактом семян грейпфрута, в качестве съедобных покрытий. Структурообразование, присущее биополимерам благодаря наличию в их макромолекулах активных групп, приводит к формированию различных типов связей. Такие супрамолекулярные структуры могут образовываться как самими макромолекулами биополимера (двойные и тройные спирали), так и образованием межмолекулярных комплексов. Исследование структурно-конформационных свойств, а также механизма формирования трехмерной сетки геля в зависимости от концентрации реагентов, времени и последовательности добавления исходных веществ было рассмотрено. В ходе работы была изучена кинетика гелеобразования системы желатин/мТГ – получены кривые течения формовочных растворов при охлаждении от 50 °C до 25 °C с течением времени. При увеличении доли сшивающего агента и времени ньютоновский характер течения растворов меняется на псевдопластичный (согласно модели Гершеля–Балкли), а золь-гель переход характеризовался меньшим временным промежутком. Установлено, что при образовании ϵ -(γ -Glu)-Lys связей не вызывало уменьшения количества тройных спиралей, образуемых в результате конформационного перехода при гелеобразовании, но при этом происходило частичное упорядочивание полипептидных цепей, что выражалось в изменении долей вторичных структур желатина [1].

Изучены сорбционные (в рамках моделей Корсмайера–Пеппас и псевдовторого порядка), физико-механические, барьерные свойства (паропроницаемость WVP) пленочных материалов на основе желатина и хитозана, сшитых трансглутаминазой, с включением экстракта семян грейпфрута (GSE) в качестве активного компонента. Модификация пленок мТГ (без GSE) способствовала уменьшению констант скорости сорбции k_2 в следствие образования плотной сшитой структуры. Введение 1–3 об% GSE в состав пленки желатин/хитозан, модифицированной 9 мас% мТГ, приводило к уменьшению k_2 в ~1.5–2 раза (по сравнению с образцами, модифицированными 3 мас% мТГ) в следствие образования большого количества водородных связей совместно с конформационными изменениями полимерных цепей. GSE оказывал пластифицирующий эффект на полимерную матрицу, способствуя уменьшению прочностных значений (в ~5 раз при 3 об% GSE) и увеличению удлинения при разрыве (~4 раза при 3 об% GSE). Изучена кинетика высвобождения полифенольных соединений из пленок, содержащих GSE. Управляемый характер высвобождения полифенольных соединений в буферном растворе наилучшим образом описывался моделью Корсмайера–Пеппас. Пленки, содержащие 3 об% GSE, обладали максимальным бактерио- и фунгистатическим эффектом против *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*. В дополнение, покрытие, нанесенное на виноград на основе композиции желатин/хитозан/3 мас% мТГ/1 об% GSE, замедляло изменение массы винограда, хранившегося в экстремальных условиях.

Публикации

[1] Александрова Л.В., Успенская М.В. Влияние трансглутаминазы на свойства желатин-хитозановых пленок. *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2025, 72(98)

**II Микросимпозиум по актуальным вопросам химии
Санкт-Петербург, 16–17 июня 2025 г.**

ВОДОРОДНОСВЯЗАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ВЫСОКОЙ ЗАРЯДОВОЙ КООПЕРАТИВНОСТЬЮ

Алкхудер О.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

аспирант 2 года обучения, специальность 1.4.4 Физическая химия

e-mail: st095995@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н., профессор, Толстой П. М.

Представленный отчетный доклад содержит информацию о выполненной работе за отчетный период с 01.09.2024 по 30.05.2025 на первом году обучения по программе подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению 1.4.4. Физическая химия.

В первой части доклада представлены результаты экспериментального и квантово-химического исследования комплексов гидроксифенилбензимидазола с различными азотистыми основаниями и оксидами фосфина с двумя водородными связями. Обсуждаются корреляции между значениями химического сдвига двух мостиковых протонов, а также длинами этих водородных связей. Кроме того, обсуждаются характеристики переноса заряда вдоль цепи водородных связей.

Во второй части доклада представлены результаты экспериментального и квантово-химического исследования комплексов с одной и двумя водородными связями (комpleксы 1:1 и 1:2) между трифенилфосфиноксидом и 24 замещенными фенолами в смеси газов-фреонов CDF_3/CDF_2Cl при низких температурах (100 К). Обсуждается установление экспериментальных и квантово-химических расчетных корреляций между энергией водородной связи и химическим сдвигом фосфора. Кроме того, обсуждается различие между экспериментальными результатами и квантово-химическими расчётами, а также анализируется возможность их сближения.

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К МНОГОКОМПОНЕНТНЫМ РЕАКЦИЯМ ИМИНОВ

Ананьева А. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.3 Органическая химия

e-mail: st085588@student.spbu.ru

Научный руководитель: к.х.н., доцент Бакулина О.Ю.

В течении второй половины третьего года обучения в аспирантуре, основной задачей научно-исследовательской работы было изучение литературы по теме диссертационного исследования, изучение реакции типа Кастаньоли-Кушмана с халкониминами и арилглутаконовыми ангидридами в некаталитическом и каталитических форматах (условия протекания реакций, виды катализаторов, выявление влияния стерических и электронных факторов на получение продуктов). Кроме того, в задачи входило синтезировать библиотеку соединений на основе реакции арилглутаконовых ангидридов с халкониминами и исследовать их биологические свойства.

Проведен анализ литературных источников и определено современное состояние исследований по данной тематике. Была проведена оптимизация условий реакции между арилглутаконовыми ангидридами карбоновых кислот и халкониминами по времени, температуре, концентрации, соотношению реагентов, а также были выбраны оптимальные растворители – ДМСО, ДМФ, гексафторизопропанол. Была подготовлена библиотека, состоящая из 15 продуктов с выходами от 36-82%, полученных при проведении реакции в сухом ДМСО при 80°C в течении 16 часов, а также готовится еще одна библиотека продуктов – структурных изомеров. Структура продуктов определена с помощью РСА и 2D спектроскопии. Кроме того, был проведен скрининг различных классов катализаторов и определено влияние катализа на выход и структуру получаемых продуктов.

Вторая часть работы заключалась в поиске литературы для следующей части диссертационной работы – поиск хирального катализатора и проведение асимметрического синтеза. Были разработаны методы и разделены все продукты – рацематы, которые были ранее синтезированы в ходе выполнения диссертационной работы. Был проведен первый этап: синтезированы хиральные катализаторы и введены в реакции, проанализированы полученные хроматограммы, поставлены первые препаративные реакции.

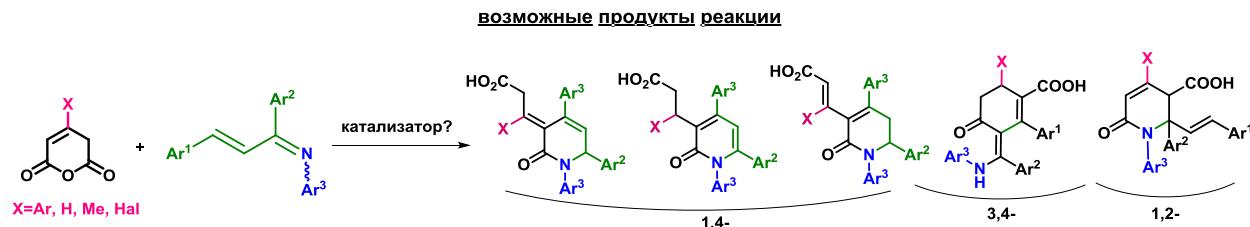


Схема 1. Возможные продукты реакции.

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00005).

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К НАСТРОЙКЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ
ПЛАТИНЫ(II)

Антонова Э. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.1 Неорганическая химия
e-mail: st055686@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., доцент Кинжалов М.А.

Настройка фотофизических свойств комплексов переходных металлов за счет целенаправленного варьирования супрамолекулярной структуры в последние годы привлекает большое внимание исследователей. Использование методов супрамолекулярной химии и инженерии кристаллов в создании люминесцирующих материалов позволяет решить проблему неконтролируемого образования нескольких кристаллических модификаций, которые, как правило, проявляют разные фотофизические свойства, и может быть использовано для настройки цвета и эффективности люминесценции.

В рамках доклада будут представлены результаты направленного молекулярного дизайна новых люминесцентных материалов. В рамках текущего исследования синтезировано 7 новых циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными $[\text{Pt}(\text{C}^{\text{N}})\text{Cl}(\text{CNR})]$ и 4 комплекса с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами $[\text{Pt}(\text{C}^{\text{N}})\text{Cl}\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{R})(\text{NEt}_2)\}]$ и $[\text{Pt}(\text{C}^{\text{N}})(\text{SCN})\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{R})(\text{NEt}_2)\}]$. Все синтезированные соединения охарактеризованы физико-химическими методами анализа. Изучено влияние нековалентных взаимодействий на фотофизические свойства в полиморфных кристаллах с иодзамещенными изоцианидными лигандами и образование сокристаллизата комплекса платины(II) с [4-(2-фенилэтинил)фенил]изоцианидным лигандом и 1,4-диiod-2,3,5,6-тетрафторбензола. Для комплексов состава $[\text{Pt}(\text{C}^{\text{N}})\text{Cl}(\text{CNR})]$, $[\text{Pt}(\text{C}^{\text{N}})\text{Cl}\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{R})(\text{NEt}_2)\}]$ и $[\text{Pt}(\text{C}^{\text{N}})(\text{SCN})\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{R})(\text{NEt}_2)\}]$ ($\text{C}^{\text{N}} = \text{ppy}$, $\text{CNR} = \text{CNC}_6\text{H}_3-2,4-\text{Cl}_2$) исследовано влияние загрузки циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными и диаминокарбеновыми лигандами на фотофизические характеристики. Изучено влияние полимерной матрицы на фотофизические характеристики циклометаллированных комплексов платины(II) с изоцианидными и диаминокарбеновыми лигандами.

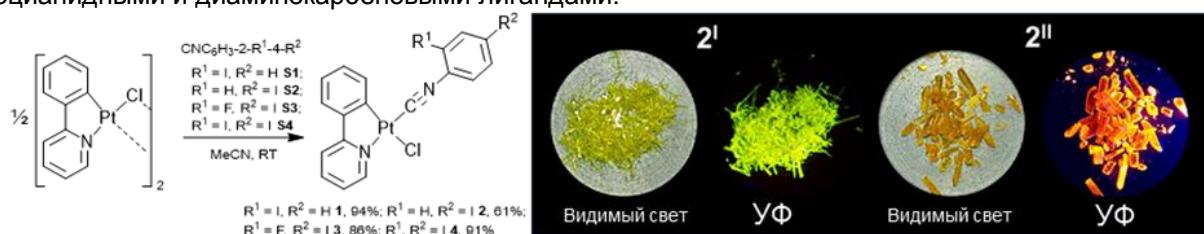


Рисунок 1. Схема синтеза изоцианидных комплексов платины(II) (слева). Изображение кристаллов 2^I и 2^{II} в условиях видимого света и под УФ-излучением (справа).

Публикации

[1] Antonova E. V., Sandzhieva M. A., Kinzhakov M. A. Russ. J. Coord. Chem. 2024, **50**, 595

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 25-13-20028).

АМФИФИЛЬНЫЕ КАТИОННЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СИСТЕМ
КОМБИНИРОВАННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Багаева И.О.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения
e-mail: st068198@student.spbu.ru

Научный руководитель: к.х.н., доцент, с.н.с. Коржикова-Влах Е.Г.

В настоящее время традиционные подходы лечения онкологических заболеваний, такие как химио- и иммунотерапии, демонстрируют свою неэффективность, выражющуюся в высокой системной токсичности используемых лекарств, их низкой биодоступности, непредсказуемом иммунном ответе, а также негативном воздействии терапевтических агентов на здоровые клетки. Все вышеупомянутые факторы приводят к серьезным побочным эффектам, снижающим эффективность лечения.

На сегодняшний день, генная терапия является одной из многообещающих и активно развивающихся стратегий лечения заболеваний сложного генеза. Однако применение генотерапевтических агентов *in vivo* затруднено в связи с их быстрой деградацией в плазме крови и неэффективной трансфекцией. Использование систем доставки лекарств на основе амфи菲尔ных кационных блок-сополимеров, способных сочетать цитостатические и генотерапевтические агенты, позволяет защитить лекарственные средства от метаболических изменений, повысить их биодоступность, а также усилить терапевтическое действие за счёт синергетического эффекта вследствие воздействия на различные факторы развития опухоли.

В ходе представляемого исследования разработаны биоподобные полимерные носители – блок-сополимеры, содержащие одновременно фрагменты поли(этиленгликоля) (ПЭГ), поли(капролактона) (ПКЛ) и поли(L-лизина) (Плиз). За счет наличия поли(капролактона) – биодеградируемого алифатического сложного полизэфира – возможно формирование гидрофобного ядра наноносителя, загруженного гидрофобными лекарствами, в то время как гидрофильный поликатионный блок отвечает за электростатическое связывание с цепями нукleinовых кислот. В свою очередь, поли(этиленгликоль) обеспечит защиту носителя от распознавания клетками иммунной системы и, таким образом, преждевременного выведения из организма.

В результате синтетической части получены амфи菲尔ные триблок-сополимеры ПЭГ, ПКЛ и Плиз с вариацией молекулярных масс и последовательности функциональных блоков. Предложены стратегии синтеза сополимеров, неописанные в литературе. С использованием синтезированных сополимеров получены наночастицы с требуемыми для систем комбинированной доставки лекарств физико-химическими характеристиками: наноразмер (85-145 нм), узкое распределение по размерам (ИПД 0.09-0.35), положительный электрокинетический потенциал (20-60 мВ), а также изучены параметры инкапсулирования и со-инкапсулирования цитостатической лекарственной субстанции диоксадэт и модели малой интерферирующей рибонукleinовой кислоты – дуплекса олиготимидин-олигоаденина, содержащего 23 пары оснований. Стоит отметить, что субстанция диоксадэт является отечественной разработкой (НМИЦ онкологии им. Н.Н. Петрова), показавшей высокую противоопухолевую активность. Ранее в нашей научной группе были успешно получены наноформы указанного цитостатика, которые продемонстрировали высокие показатели загрузки лекарства, увеличение ингибирующей способности в сравнении с нативным препаратом, а также сниженную токсичность по сравнению со свободным лекарством в экспериментах *in vivo*. В связи с этим, разработка новых наноформ диоксадэта, представляет выраженную научную новизну в силу отсутствия литературных данных об его использовании в системах комбинированной доставки лекарств.

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20104).

**II Микросимпозиум по актуальным вопросам химии
Санкт-Петербург, 16–17 июня 2025 г.**

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФОСФОНАТОВ И ИХ ГИБРИДОВ**

Бикбаева Г.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.15 Химия твердого тела
e-mail: st086467@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Маньшина А.А.

Проектирование гибридныхnanoструктур путем сочетания различных компонентов представляет собой многообещающую стратегию создания функциональных материалов нового поколения. В частности, включение фотоактивных молекул в наноматериалы позволяет дистанционно управлять их свойствами с помощью лазерного излучения, что особенно ценно для фотофармакологии.

В данном исследовании представлены уникальные наногибиды на основе люминесцентных и фотоактивных молекул, оказывающих ингибирующее действие на фермент бутирилхолинэстеразу.

Определено современное исследование по данной тематике, рассмотрены ключевые методики, подобраны оптимальные параметры лазерного воздействия на изучаемые объекты, исследованы физико-химические свойства объектов. Был проведен широкий ряд экспериментальных работ по исследованию изменения оптических свойств и биологической активности линейки синтезированных фосфонатов и их гибридов. Было проведено изучение люминесцентных носителей (оксиды, легированные РЗИ, углеродные квантовые точки, наноалмазы) в качестве возможной матрицы для иммобилизации функционализированных фосфонатов.

Изучение полученных гибридов с помощью люминесцентной спектроскопии, поглощения, ИК-спектроскопии и ИРС-микроанализа нейротоксинов выявило выраженное влияние лазерного излучения на оптические и биологические свойства новых объектов. Гибиды демонстрируют не только свойства исходных компонентов – люминесценцию и фотопереключаемое ингибирование бутирилхолинэстеразы, но и сильное влияние природы носителя на биоактивность, а также фотопереключаемое влияние на люминесцентные свойства.

Таким образом, наногибидные материалы демонстрируют сочетание важных для фотофармакологии функций: биологическая активность и ее сильные изменения в результате лазерного облучения, люминесценция как индикатор состояния биоактивности и возможность пространственной локализации на поверхности.

Публикации

[1] Bikbaeva, G., Pilip, A., Egorova, A., Medvedev, V., Mamonova, D., Pankin, D., Kalinichev, A., Mayachkina, N., Bakina, L., Kolesnikov, I., Leuchs, G., & Manshina, A. (2024). *Nanoscale advances*, 2024, 6(17), 4417–4425.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда проект № 22-13-00082

А-ДИАЗОМЕТАНСУЛЬФОНАМИДЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Бубырев А. И.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 4 года обучения, Научная специальность 1.4.3. Органическая химия
e-mail: st080546@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н., профессор Дарьин Д.В.

Терминальные диазосоединения, стабилизированные в α положении электроноакцепторной группой, являются важными реагентами, активно применяемыми в органическом синтезе. Данные диазосоединения могут быть вовлечены в широкий спектр химических превращений. Однако, несмотря на огромное значение сульфонамидной группы в области разработки лекарственных препаратов, а также значительного синтетического потенциала терминальных диазосоединений, α -диазометансульфонамиды были к моменту начала данного исследования неизвестны (рис. 1).



Рисунок 1. Терминальные диазосоединения стабилизированные

Желая восполнить данный пробел в этой области мы решили синтезировать α -диазометансульфонамиды и изучить некоторые их химические свойства. Данная цель несёт в себе не только теоретический интерес в разрезе изучения нового вида диазосоединений, но и имеет практическое значение как метод расширения разнообразия сульфамоилзамещённых соединений, обладающих потенциальным медицинско-химическим приложением.

Как результат нами был разработан универсальный метод синтеза и получена серия α -диазометансульфонамидов. Было проведено сравнение некоторых физико-химических свойств данных диазосоединений с прочими диазосоединениями. Исследован ряд химических превращений α -диазометансульфонамидов, найдены сходства и отличия с диазореагентами других типов. С использованием разработанных диазосоединений получен широкий ряд сульфамоилзамещённых гетероциклов, представляющих интерес с точки зрения медицинской химии. На основе реакций α -диазометансульфонамидов с иминами разработан новый метод получения труднодоступных 1,5-дизамещённых 1,2,3-триазолов. С использованием N,N -бисзащищённой версии α -диазометансульфонамида получен ряд гетероциклов, содержащих первичную сульфонамидную группу. Исследован ингибиторный профиль данных соединений в отношении карбоангидразы человека (рис 2).

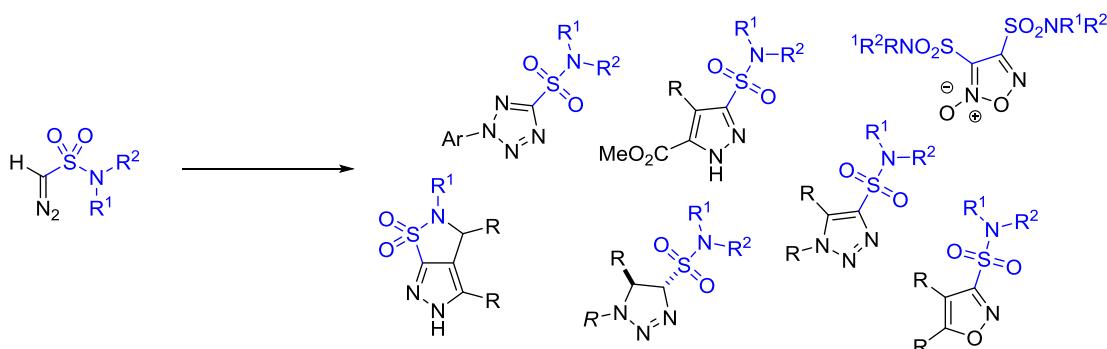


Рисунок 2. Диазометансульфонамиды как предшественники многих новых сульфамоилзамещённых гетероциклических структур.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ 4-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИНА ПОСРЕДСТВОМ
СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ:
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Верхов В. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.4 Физическая химия
e-mail: st086322@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н., профессор, зав. каф. ФОХ Толстой П.М.

В представленной работе комплексно исследованы механизмы взаимодействия литийорганических соединений с 4-диметиламинопиридином (DMAP) и его *N*-силиллированными производными. С использованием современных методов вычислительной химии проведен детальный анализ структурных и электронных особенностей литийорганических агрегатов, выявлены ключевые факторы, определяющие их реакционную способность.

Особое внимание уделено изучению неклассических типов взаимодействий (многоцентровые связи, σ -дырочные и π -Li взаимодействия), играющих важную роль в процессах агрегации (рис. 1). Разработана система классификации связей C-Li на основе комплексного анализа электронной структуры (ELF, AIM) и геометрических параметров. Установлены закономерности распада агрегатов, в частности, показано, что тетramer метиллития преимущественно диссоциирует на два димера, а миграция алкильных групп происходит через восьмичленное переходное состояние.

Экспериментальная часть работы продемонстрировала возможность направленной функционализации DMAP. Показано, что *N*-силиллирование позволяет эффективно управлять региоселективностью реакций: при использовании Me_3Si -заместителя металлирование происходит в 3-положение пиридинового кольца (стерический контроль), тогда как более объемный $i\text{-Pr}_3\text{Si}$ -заместитель обеспечивает 2-металлирование благодаря дисперсионным взаимодействиям [1]. Нуклеофильное присоединение приводит к образованию устойчивых 2,3-дигидропиридиниевых солей, стабилизованных за счет сопряжения между диметиламино- и аза-группами.

Полученные результаты имеют важное значение для разработки новых методов селективной модификации пиридиновых систем. Работа сочетает фундаментальное изучение природы литийорганических соединений с прикладными аспектами их применения в органическом синтезе.

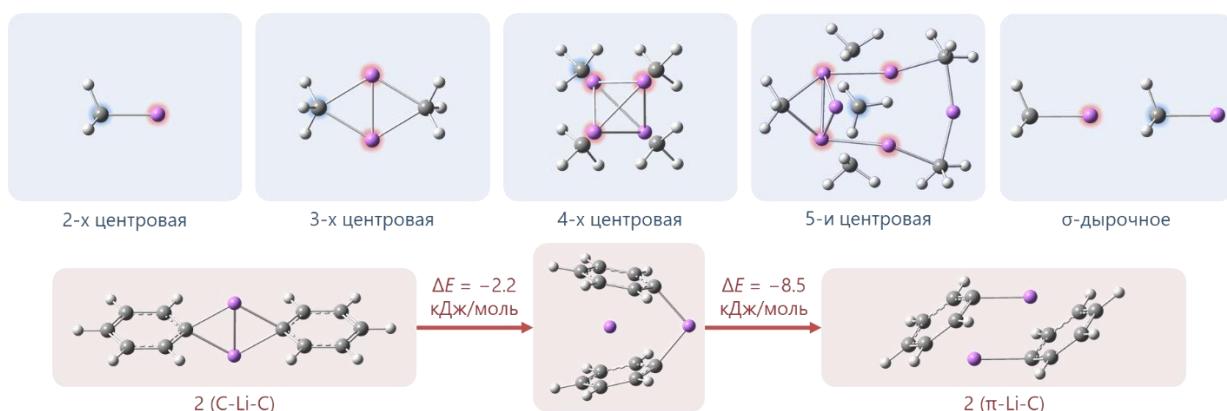


Рисунок 1. Структуры литиорганических соединений, содержащие многоцентровые связи (1 – 5), σ -дырочные и π -Li взаимодействия.

Публикации

[1] Verkhov V. A. et al., *Chem. Eur. J.* **2025**, 31, e202403422

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 24-73-10155).

ЭФФЕКТ ТРАНС-ВЛИЯНИЯ В КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ТЕХНЕЦИЯ(I) С
O,S-БИДЕНТАТНЫМИ АЦИДОЛИГАНДАМИ

Гусев Е.Г.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.13 Радиохимия
e-mail: st063369@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н, профессор Мирославов А.Е.

^{99}Tc , а именно его короткоживущий изомер $^{99\text{m}}\text{Tc}$, является наиболее применимым радиоизотопом в медицине, его использование оценивается 25 миллионами случаев в год. В большинстве своем $^{99\text{m}}\text{Tc}$ используется для маркировки биологических молекул для дальнейшего отслеживания их траектории с помощью метода ОФЭКТ. Одними из наиболее стабильных *in vivo* комплексов являются трикарбонильные комплексы $[^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3]^+$. Для их селективного получения одним из наиболее популярных является так называемый 2+1 метод, при котором в исходном прекурсоре $[^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO})_3]^+$ три аква-группы замещаются на комбинацию из бидентатного и монодентатного лигандов. Поиск оптимальных комбинаций лигандов, обеспечивающих максимальную стабильность комплексов и их выход, а также ввиду крайне короткого периода жизни изотопа $^{99\text{m}}\text{Tc}$ минимальное время получения является важной задачей современной науки. Следует отметить, что в зависимости от свойств монодентатного лиганда находящаяся в паре положении от него карбонильная группа может дестабилизироваться, что ведет к образованию так называемого 2+1+1 дикарбонильного комплекса. Подобные соединения не применимы в ядерной медицине, поэтому исследование трансвлияния монодентатного лиганда способно упростить разработку новых радиофармпрепараторов. Данная работа посвящена получению 2+1 карбонильных комплексов $^{99}\text{Tc}(\text{I})$ с куркумином, диэтилдитиокарбаматом и ксантофеном в качестве бидентатных лигандов и трифенилфосфином, имидазолом и изоцианидом в качестве монодентатных лигандов, исследованию возможности получения 2+1+1 комплексов их оснований а также характеристизации всех полученных соединений с помощью методов ИК и ЯМР спектроскопии, а также метода рентгеноструктурного анализа.

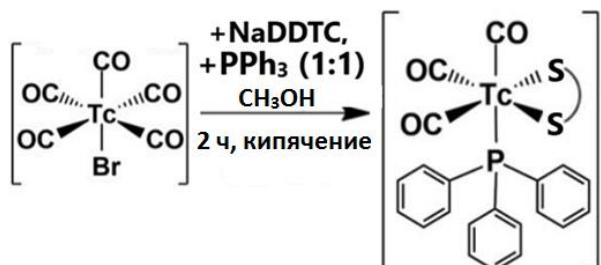


Схема 1. Схема реакции одностадийного получения 2+1 трикарбонильного комплекса $[^{99}\text{Tc}(\text{DDTC})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3]$

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ
ОБРАБОТКИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Деев В. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.2 Аналитическая химия
e-mail: st044572@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Кирсанов Д.О.

Мочекаменная болезнь является одним из самых распространенных заболеваний мочевыделительной системы. Только за 2021 год всем миру было зарегистрировано 106 миллионов новых случаев [1]. На основании химического состава мочевых камней делается вывод о причинах развития заболевания, корректируется подход к терапии для снижения риска возвращения болезни, что делает определение химического состава мочевых камней важной медицинской задачей [2]. Основным подходом, используемым для установления состава мочевых камней, является проведения рентгенофазовый анализ. Среди недостатков данного подхода можно отметить длительность проведения анализа, его дороговизну, а также невозможность определения состава мочевых камней непосредственно во время проведения операции. Альтернативой может являться получение БИК спектров с помощью оптоволоконных зондов, которые могут встраиваться в стандартные хирургические катетеры с последующей обработкой полученных данных хемометрическими методами для установления состава камней.

Малое количество определенных типов мочевых камней ведет к ухудшению прогнозирующей способности классификационных хемометрических моделей для наименее представленных классов [3]. Перспективным является использование генеративно-состязательных нейронных сетей для получения искусственных спектров. Генератор создает новые данные, после чего дискриминатор сравнивает их с настоящими спектрами. В ходе конкуренции двух нейронных сетей система приходит в равновесие, а искусственные спектры не отличимы от реальных.

Таким образом, целью данной работы является применение генеративно-состязательных нейронных сетей для генерации БИК спектров фосфатных мочевых камней с последующей оценкой влияния синтетических образцов на точность классификации реальных образцов.

Реальные образцы предоставлены ВМА им. С.М. Кирова. Состав образцов определен независимым методом РФА. В ходе работы предложена архитектура генеративно-состязательной нейронной сети, способной создавать искусственные БИК спектры фосфатных мочевых камней, близких к реальным. Оптимизирована классификационная модель методом опорных векторов при проведении трехклассовой классификации по химическому составу камней (ураты, фосфаты оксалаты). Оценено влияние количества использованных сгенерированных спектров на точность классификационной модели методом опорных векторов при различном количестве реальных спектров, участвующих в обучении модели. Использование сгенерированных спектров позволило увеличить точность классификации фосфатных камней на 10 %.

Литература

1. GBD 2021 Urolithiasis Collaborators. The global, regional, and national burden of urolithiasis in 204 countries and territories, 2000–2021: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2021 // The Lancet. 2024. Vol. 78. 102924.
2. Essmat A.H.A. Urolithiasis unveiled: pathophysiology, stone dynamics, types, and inhibitory mechanisms: a review // Afr J Urol. 2024. Vol. 30. 34.
3. Luca F., Conforti M., Castrignano A., et al. Effect of calibration set size on prediction at local scale of soil carbon by Vis-NIR spectroscopy // Geoderma. 2017. Vol. 288. P. 175-183

Публикации

- [1] Deev V., Panchuk V., Boichenko E., Kirsanov D. *Microchem. J.* 2024, **205**, 111329

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-01139).

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ИОДОЦИКЛИЗАЦИЙ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АРИЛ(ГЕТАРИЛ) АЦЕТИЛЕНОВ

Диденко Е. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.3. Органическая химия
e-mail: st068726@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н., профессор, Директор института химии СПбГУ Балова И.А.

Иод-промотируемые циклизации ацетиленов являются мощным инструментом синтеза самых разнообразных гетероциклов, находящих широкое применение в медицинской химии и фармацевтической промышленности. Важной особенностью реакции иодоциклизации является встраивание атома иода в образующийся цикл, что позволяет функционализировать его с помощью реакций Pd-катализируемого кросс-сочетания и делает эту реакцию перспективной с точки зрения комбинаторной химии. Иодоциклизация является важным этапом на пути синтеза ендиинов – аналогов природного класса соединений с противоопухолевыми свойствами.

На данный момент примеры иод-промотируемых циклизаций гетарилацетиленов немногочисленны, несмотря на то, что образующиеся конденсированные гетероциклы также часто обладают биологической активностью. Требования к современной химии включают не только разработку новых методов синтеза, но и соблюдение принципов экологичности, в том числе использование «зеленых» растворителей. Глубокие эвтектические растворители являются одним из наиболее перспективных вариантов благодаря их нетоксичности, биоразлагаемости и нелетучести, поэтому их использование в качестве среды для проведения органических реакций представляет интерес.

В ходе работы исходный замещенный 5-иод-6-хлорпириимидин был синтезирован и функционализирован с помощью реакций Соногаширы и нуклеофильного замещения при sp^2 -атоме углерода. Полученные ацетилены оказались неактивны в реакции иод-промотируемой циклизации в широком диапазоне условий. Был предложен альтернативный подход к синтезу иодзамещенных тиено[2,3-*d*]пириимидинов и фуро[2,3-*d*]пириимидинов, включающий проведение реакции Соногаширы с исходным 5-иод-6-хлорпириимидином, замещение атома хлора на гетероатом с последующей нуклеофильной циклизацией *in situ* и иодирование образовавшегося гетероцикла. Ряд 5-алкинил-6-алкиламинопириимидинов – предшественников 7-деазапуринов был получен в одну стадию из исходного пириимидина.

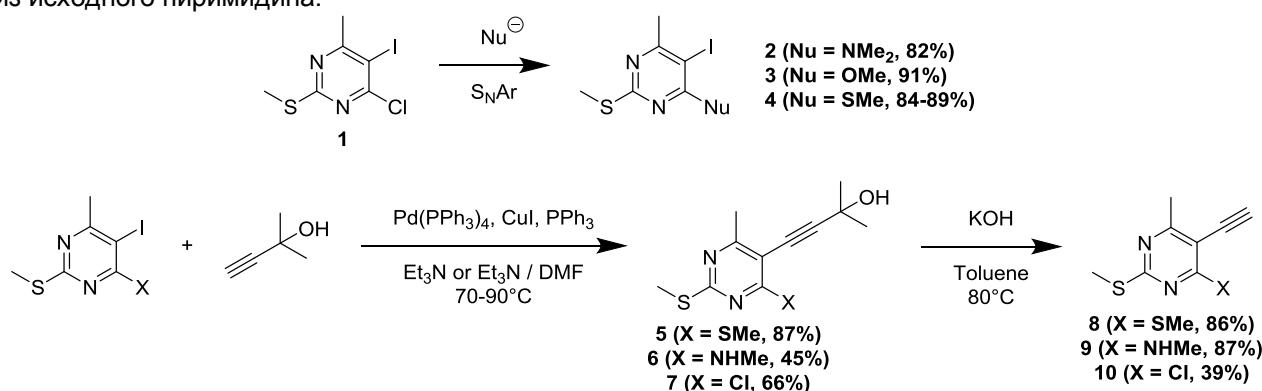


Схема 1. Синтез замещенных пириимидинов с терминальной тройной связью.

Соответствующие конденсированные с гетероцикликами ендиины могут быть синтезированы аналогичным способом путем введения тройной связи с помощью карбинола Фаворского или trimetilsilylilaцетилен, снятия ацетоновой / силильной защиты, получения иодацетилен и проведения нуклеофильной циклизации, после чего становится возможным селективное введение ацетиленовых заместителей.

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 25-73-20075).

**II Микросимпозиум по актуальным вопросам химии
Санкт-Петербург, 16–17 июня 2025 г.**

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Дубовенко Р.Р.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.2. Аналитическая химия

e-mail: st062444@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н., профессор Пенькова А.В.

Мембранные методы занимают важное место в современных технологиях разделения и концентрирования благодаря своей энергоэффективности, экологичности и возможности тонкой настройки селективных свойств. Особый интерес представляют мембранны на основе производных целлюлозы, что обусловлено их биосовместимостью, доступностью, возможностью химической модификации и способностью формировать структуры с контролируемыми транспортными характеристиками. В данной работе были получены и исследованы три типа мембранных материалов на основе производных целлюлозы для различных процессов разделения.

Первапорационные мембранны на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с включением металл-органических каркасных структур были разработаны, охарактеризованы и исследованы в гибридном процессе "этерификация + первапорация" с целью эффективного выделения этилацетата. Для системы, обладающей наилучшими транспортными характеристиками, квантово-химическим методом исследования были изучены нековалентные взаимодействия, определяющие механизм переноса компонентов. Ультрафильтрационные мембранны на основе смеси нитрата и ацетата целлюлозы продемонстрировали высокую эффективность разделения растворов бычьего сывороточного альбумина (БСА). Также получены тонкослойные композитные мембранны с полиамидным селективным слоем, сформированным методом межфазной полимеризации на подложке из ацетата и нитрата целлюлозы, показавшие высокую эффективность при разделении растворов органических красителей.

Комплексное исследование полученных мембранны было проведено с использованием современных физико-химических методов: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) для анализа морфологии скола и поверхности мембранны; термогравиметрического анализа (ТГА) для оценки термической стабильности; ЯМР ^{13}C , Фурье-ИК спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) для изучения структуры и химического состава; а также измерения краевых углов смачивания для определения гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности.

Полученные результаты продемонстрировали перспективность использования производных целлюлозы для создания широкого спектра мембранных материалов с регулируемыми свойствами, сочетающих высокую селективность, производительность и соответствие принципам "зеленой" химии. Разработанные мембранны представляют интерес для применения в различных областях, включая биотехнологии, фармацевтику и очистку сточных вод.

Связь с научными проектами: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10064, <https://rscf.ru/project/20-79-10064/>. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: МРЦ-НТ, ИТКН, РДМИ, МАСВ, ВЦ, ФМИП, НФМ Санкт-Петербургского Государственного Университета.

II Микросимпозиум по актуальным вопросам химии
Санкт-Петербург, 16–17 июня 2025 г.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) И Au(III),
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ AIE (AGGREGATION INDUCED EMISSION)

Дурова Е. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.1 Неорганическая химия
e-mail: st068755@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Туник С.П.

Люминесцентный биоимиджинг с использованием фосфоресцентных координационных соединений является перспективным и востребованным методом диагностики в молекулярной биологии и экспериментальной медицине. Особое внимание в этом плане привлекают плоско-квадратные комплексы Pt(II) и Au(III), способные к агрегационно-индуцированной эмиссии (AIE) [1]. Однако их применение ограничено низкой растворимостью в водных средах. В качестве одного из перспективных методов солюбилизации подобных соединений рассматривается их RAFT-сополимеризация с водорастворимым полимером.

В рамках текущего исследования синтезировано 5 новых комплексов Pt(II) с N³N³C-пинцерными и монодентатными алкинильными лигандами, а также 4 комплекса Au(III) с C³N³C-пинцерными, а также изонитрильными и алкинильными лигандами (Рисунок 1). Все полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Для двух комплексов Au(III) выполнен рентгеноструктурный анализ. 4 наиболее перспективных, с точки зрения ожидаемых фотофизических свойств, комплекса Pt(II) были сополимеризованы с поливинилпирролидоном. Были исследованы фотофизические характеристики полученных соединений в твердой фазе и дихлорметане, а также блок-сополимеров в дихлорметане и в водных растворах.

Анализ фотофизических свойств комплексов показал склонность к образованию агрегатов только одного из полученных соединений в растворе дихлорметана. В то же время все блок-сополимеры в водных растворах образуют межмолекулярные (мицеллярные) агрегаты, демонстрирующие эффект AIE, что указывает на перспективы их применения в люминесцентном биоимиджинге.

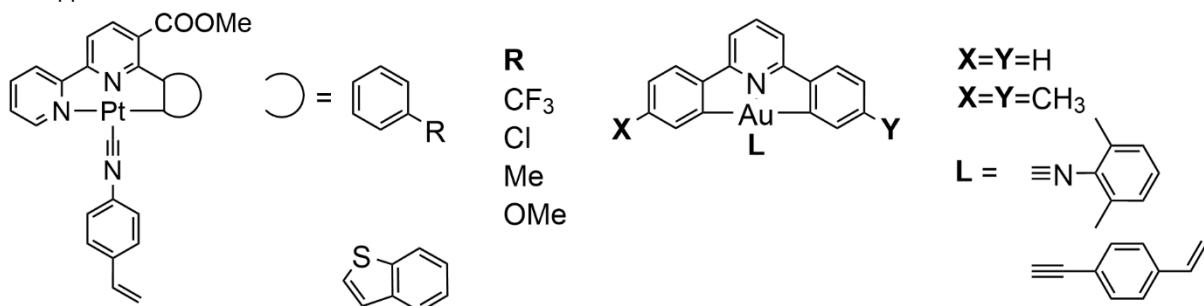


Рисунок 1. Полученные комплексы Pt(II) и Au(III) с пинцерными лигандами.

Публикации

[1] Durova E.V., Galenko E.E., Shtyrov A.A., Ryazantsev M.N., Tunik S.P., Shakirova J.R. *Opt. Mat.* 2025, 162, 116926

Исследование выполнено в рамках Российского научного фонда (проект РНФ №24-13-00084).

**II Микросимпозиум по актуальным вопросам химии
Санкт-Петербург, 16–17 июня 2025 г.**

Физико-химическое и оптическое исследование наноразмерных суспензий фотоактивных агентов в конденсированных фазах с полимерными добавками

Иванов П.В..

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.4. Физическая химия
e-mail: st037561@student.spbu.ru
Научный руководитель: к.х.н., доцент Власова А.Ю.

Данный этап работы посвящен синтезу и исследованию оптических свойств двух классов перспективных материалов: одномерных фотонных кристаллов на основе чередующихся полимерных пленок и жидких водно-полимерных суспензий наноразмерного углерода, стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ). Основное внимание уделено изучению кинетики и природы фотоиндуцированных неоднородностей в этих материалах под воздействием лазерного излучения различной интенсивности.

В рамках исследования суспензий углеродных наноматериалов была экспериментально зафиксирована временная динамика пульсаций пузырьков растворителя в области перетяжки лазерного пучка. Для феноменологического описания кинетических закономерностей использовано комбинированное решение уравнения Рэлея-Плессета, уравнения Кнудсена-Герца и уравнения теплопроводности. Момент образования первичной паровой оболочки растворителя вблизи наночастицы определен на основе предложенного критерия, связывающего размер области выделения тепла с диаметром флуктуационного зародыша и его объемом. Показано качественное согласие между рассчитанной и экспериментальной кинетикой оптического пропускания на микросекундных временных масштабах.

Для создания 1D фотонных кристаллов в полимерную матрицу с повышенным показателем преломления вводились фотоактивные наночастицы углерода (графеновые нанолисты или фуллерены). Оптические и нелинейно-оптические свойства полученных слоистых структур исследованы методом Z-сканирования. В данных образцах экспериментально обнаружено явление оптической бистабильности.

Работа включает попытки феноменологического описания оптической бистабильности в слоистых структурах и кинетических закономерностей преобразования оптической энергии в водно-полимерных суспензиях наноуглерода.

ПЛЕНКИ БЕЛКОВЫХ АГРЕГАТОВ И ИХ СМЕСЕЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ И АМФИФИЛЬНЫМИ
ВЕЩЕСТВАМИ НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Исаков Н. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.10 Коллоидная химия
e-mail: st055657@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Носков Б. А.

В докладе представлена информация о цели и выполнении диссертационной работы в целом, а также о задачах на данный отчетный период. Ранее, были проанализированы характеристики нанесённых слоёв а-зеина и купина-1.1. Зависимость поверхностной упругости от поверхностного давления слоев а-зеина оказалась близка к соответствующей зависимости для амфи菲尔ных полимеров. Однако слои купина-1.1 показали два пика поверхностной упругости: первый был близок к зависимостям для амфи菲尔ных полимеров, а второй пик был ближе к зависимостям для слоев твердых наночастиц. При исследовании растворов купина-1.1 в 8М мочевине кинетические зависимости поверхностного давления сводились к одной мастер-кривой, а поверхностная упругость этих растворов была близка к упругости слоев купина-1.1, нанесенных на 8М мочевину [1]. Анализ мастер-кривой и динамической поверхностной упругости позволил выделить как адсорбцию молекул белка, так и образование более жестких структур в поверхностном слое.

Амилоидные фибриллы купина-1.1 формируют относительно мягкие слои с упругостью 45 МН/м в максимуме.

В течение третьего года аспирантуры основное внимание было уделено вицилину и его домену купину-1.2. Поверхностные свойства растворов этих белков в 8М мочевине при pH 8 оказались близки. Поверхностная упругость возрастила пропорционально поверхностному давлению почти до максимума, после чего происходило ее умеренное (на 30-40%) снижение до минимума. Поверхностная упругость при поверхностных давлениях выше 15 МН/м увеличивалась в пределах погрешности. На обеих мастер-кривых наблюдаются основные этапы, обнаруженные ранее для купина-1.1, за исключением увеличения поверхностного давления после квази-плато для растворов вицилина. Поверхностные давления в области квази-плато согласуются с областью снижения поверхностной упругости.

Исследование нанесённых слоёв на водную поверхность выявило наличие двух характерных областей в зависимости упругости, при этом во второй области значения достигали величин, характерных для слоёв из твёрдых наночастиц. Морфология слоёв, визуализированная с помощью атомно-силовой микроскопии, в области первого пика для обоих белков близка к морфологии слоев глобулярных белков, изученных ранее. В то же время, в области минимума слои образованы зернистой структурой, иногда организованной в вытянутые агрегаты.

Появление двух этих пиков может быть связано с наличием в аморфных агрегатах относительно жесткого ядра, окруженного мягкой короной слабосвязанных белковых цепей. При низких поверхностных давлениях свойства слоя обусловлены взаимодействиями между цепями мягкой короны, которые могут быть вытеснены в дальнюю область поверхностного слоя, что приводит к снижению поверхностной упругости. Последующий рост упругости обусловлен взаимодействиями между жесткими ядрами агрегатов белков.

Публикации

[1] Isakov N.A., Belousov M.V., Antonets A.A., Noskov B.A. *J. Phys. Chem. B.* 2024, **128**, 48, 11992-11998.

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 24-13-00261).

**II Микросимпозиум по актуальным вопросам химии
Санкт-Петербург, 16–17 июня 2025 г.**

**РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНОГО МИКРОКОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ
ОБЪЕКТОВ**

Карпицкий Д. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.2 Аналитическая химия

e-mail: st085801@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н., проф. Карцова Л.А.

Анализ природных объектов привлекает внимание исследователей, вместе с тем ставя вопросы чувствительности и селективности подходов под новым углом в силу влияния сложных матриц. Особые перспективы в данном направлении открываются с применением «умных материалов» (*smart materials*), подбираемых под решение конкретной аналитической задачи. Ранее были предложены подходы с применением глубоких эзеткических растворителей и ионных жидкостей как принимающих фаз в ДЖЖМЭ [1]; данный доклад посвящён перспективам композитных наночастиц.

Рассмотрен синтез и возможности использования магнитных частиц с полидофаминовым покрытием как перспективного сорбента для антибиотиков хинолонового ряда с применением метода магнитной твердофазной микроэкстракции (мТФМЭ). Магнитное ядро значительно упрощает и ускоряет стадию экстракции, а полидофаминовое покрытие обеспечивает высокую вариативность взаимодействий с выбранными аналитами. Методом статического светорассеяния установлено, что наночастицы магнетита обладают меньшим размером в суспензии при синтезе на холода (~ 90 нм), что существенно для быстрого установления равновесия между принимающей и отдающей фазами. Сорбционную ёмкость получаемых частиц проводили по степени концентрирования оффлоксацина и налидиксовой кислоты из образцов природных вод. Испытан ряд широко используемых элюентов – метанол, ацетонитрил, растворы кислот и др. Лучшие результаты достигнуты с применением смеси ГЭР хлорид холина – малоновая кислота (1:1, мольн.) с водой (60% ГЭР, объемн.). Установлено, что при синтезе покрытия магнитных наночастиц в течение 4 ч степени концентрирования аналитов составляют 2-2,3.

В качестве альтернативного варианта предложен подход к определению методом КЗЭ, где в качестве элюента выступал 80 мМ додецилсульфат натрия в смеси с 20 мМ NaH_2PO_4 pH 2. Достигнуты степени онлайн-концентрирования порядка 4-11, оффлайн-концентрирования порядка 3. Проведена валидация подхода (прецизионность, линейный диапазон, ПО и НПКО), теоретически и экспериментально обозначены перспективы в определении бактериальных эндотоксинов

Публикации

[1] Karpitskiy D.A, Bessonova E.A., Shishov A.Yu., Kartsova L.A. *Talanta* 2025, **282**, 126947

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 24-13-00378).

II Микросимпозиум по актуальным вопросам химии
Санкт-Петербург, 16-17 июня 2025 г.

КРИТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ТОКОВЫХ МЕТОДОВ ПРИМЕНЕНИЯ
ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ИОНОФОРОВ

Керестень В. М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 2-го года обучения, специальность 1.4.4. Физическая химия
e-mail: st062001@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Михельсон К.Н.

Разработка методов высокочувствительного количественного определения электролитного состава биологических жидкостей является актуальной задачей. В настоящее время для определения их ионного состава широко применяются ионоселективные электроды (ИСЭ) с полимерными пластифицированными мембранами на основе ионофоров. Измерения с ИСЭ традиционно проводятся в потенциометрическом режиме, т. е. в условиях нулевого тока. Ввиду недостатков потенциометрического метода анализа, ведущие научные группы в мире, которые занимаются ионоселективными электродами на основе ионофоров, в настоящий момент сосредоточились на их использовании в токовых режимах: хроноамперометрии и вольтамперометрии, в том числе для анализа крови и других биологических жидкостей. Несмотря на активное развитие аналитических возможностей применения ионоселективных электродов в токовых режимах, многие физико-химические аспекты функционирования в них требуют серьезного изучения. Это, в том числе, фундаментальный вопрос применимости уравнения Нернста к интерпретации результатов измерений с ИСЭ в токовых режимах, сопоставление результатов измерений при нулевом и ненулевом токе с учетом возможностей применяемого оборудования, а также оценка новых возможностей анализа биологических жидкостей. Поэтому данная диссертационная работа нацелена на сопоставление возможностей применения ИСЭ в бестоковом потенциометрическом и токовых режимах, а также развитие подходов к определению различных ионов в слюне и крови при помощи этих сенсоров.

В отчётом докладе будут обозначены предполагаемое название, цель и задачи научно-исследовательской деятельности (в целом и за отчётный период). Будут коротко упомянуты результаты, полученные в предыдущий отчётный период: уточнение параметров уравнения 3-го приближения теории Дебая-Хюкеля, определение плотностей токов обмена на границах мембран ИСЭ с водными растворами электролитов, результаты теоретического и экспериментального изучения поведения ИСЭ с мембранами различного состава в потенциометрическом режиме.

Особое внимание будет уделено новым достижениям, полученным за весенний семестр 2024-2025 учебного года: с изготовленными кальций-селективными электродами различной конструкции были проведены хроноамперометрические измерения и продемонстрирована возможность генерации последовательности «повторных» сигналов от одного образца (вместо получения одного сигнала). Возможность определения изменения концентрации кальция на уровне единиц процентов таким способом будет сопоставлена с возможностями потенциометрии. Поскольку увеличение чувствительности измерений с ИСЭ интересно, прежде всего, с точки зрения проведения клинического анализа, дальнейшие исследования целесообразно проводить на примере анализа ионов в биологических жидкостях. Ввиду этого в данный отчётный период была разработана математическая модель взаимодействия неорганических ионов в слюне. Результаты расчётов при помощи этой модели были сопоставлены с результатами измерений с Ca^{2+} -ИСЭ в модельных растворах и реальных образцах слюны.

В завершении доклада будут приведены итоги выполнения индивидуального плана научной деятельности к настоящему моменту.

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 24-23-00215).

ТЕСТ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОИДОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Кочеткова М. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.2. Аналитическая химия
e-mail: st068389@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Тимофеева И.И.

В настоящее время особое внимание уделяется качеству пищевых продуктов, особенно когда речь идет о детском питании. Кроме основных компонентов продукты питания могут содержать ксенобиотики, то есть чужеродные и потенциально опасные вещества, например, пестициды, консерванты, антиоксиданты, тяжелые металлы и др. При употреблении данных веществ выше установленных норм, они могут стать причиной серьезных заболеваний, поэтому контроль их содержания является важной аналитической задачей.

Для экспрессного, простого и низкозатратного анализа перспективным является использование тест-систем. Однако, в связи со сложной и многокомпонентной матрицей продуктов питания, а также низким содержанием ксенобиотиков, для обеспечения необходимой чувствительности и селективности зачастую необходимо прибегать к методам разделения и концентрирования, например экстракции. Одним из ее трендов является использование веществ, удовлетворяющих принципам «зеленой химии». К таким веществам относятся природные терпеноиды, которые являются дешевыми, доступными и уже зарекомендовали себя в экстракционных методах, однако не были применены для создания тест-средств.

Терпеноиды могут находить различное применение при разработке тест-способов. Так, например, ментол был использован как селективный экстрагент при создании способа для колориметрического и флуориметрического определения формальдегида в молоке. Ментол был применен как матрица для нанесения и стабилизации хромогенного реагента (гетерополикислоты фосфора) на подложке. Такой вариант использования ментола был реализован в тест-системе для определения аскорбиновой кислоты во фруктовых и овощных соках и пюре с помощью тест-полосок.

Однако, терпеноиды могут применяться не только в виде индивидуальных соединений, но и в составе эвтектических растворителей. Возможность применения в качестве экстрагента тимола в составе эвтектического растворителя была проиллюстрирована на примере определения флокулянта полиДАДМАХ, который является катионным полизэлектролитом, в питьевой воде.

Способ включает пропускание пробы через картридж с ватой, при этом происходит сорбция аналита. Далее через картридж пропускается раствор с анионным красителем пирогаллоловым красным, при этом образуется ионный ассоциат аналита и красителя. Непрореагировавший краситель далее извлекают в эвтектический растворитель на основе тимола и первичного неразветвленного амина (1-октиламина). При проведении исследований была показана эффективность такого экстрагента для извлечения красителей.

Было показано, что эвтектический растворитель на основе тимола и первичного неразветвленного амина может выступать не только как экстрагент, но и как среда для протекания колориметрических реакций. Данное свойство было проиллюстрировано на примере тест-системы для определения фунгицида тиабендазола на поверхности фруктов и овощей. В предложенном тест-способе тиабендазол смывают с поверхности метанолом. После испарения растворителя сухой остаток собирают с помощью подложки, пропитанной эвтектическим растворителем на основе тимола и додециламина с добавлением ионов меди. Колориметрическое определение основано на изменении окраски подложки с коричневой, обусловленной цветом комплекса меди с тимолом, на зеленую за счет образования комплекса меди с аналитом. При этом тимол обеспечивает контрастный переход окраски, а амин создает щелочную среду для протекания реакций комплексообразования.

Для каждого разработанного тест-способа были подобраны оптимальные условия проведения анализа, изготовления тест средств и/или состав экстракционной смеси. Также была проведена валидация и подтверждена правильность полученных результатов путем анализа реальных образцов.

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 24-13-00118).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СИСТЕМ С СИГМА-ДЫРОЧНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

Крутин Д. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.4. Физическая химия

e-mail: st068562@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н., профессор Толстой П.М.

Актуальной проблемой в современной химической науке является отсутствие описания динамического поведения систем с σ -дырочными взаимодействиями. Для её решения в рамках исследования предлагается переход от стационарного описания к динамическому, что позволит сформировать более реалистичный взгляд на поведение σ -дырочных связей и выявить новые аспекты их природы. В докладе будут освещены результаты исследования электронного строения и динамических свойств комплексов с галогенными связями, как одного из распространённых типов σ -дырочных взаимодействий.

В качестве объектов для исследования выбраны комплексы гексаметилентетрамина (уротропина) с перфторированными дийодбензолами (рис. 1, А). Исследуемые комплексы характеризуются энергией галогенной связи порядка 10 ккал/моль и относятся к категории комплексов с прочными галогенными связями. С помощью моделирования методом AIMD были получены диапазоны флуктуации геометрических и энергетических характеристик галогенных связей в кристаллических структурах комплексов. По результатам семплирования динамических траекторий была установлена сильная зависимость характеристик электронной плотности в критической точке типа (3; -1) галогенных связей от геометрии: в среднем, изменение длины галогенной связи на 10% отражается в изменении характеристик на 40% и более (рис. 2, Б и В).

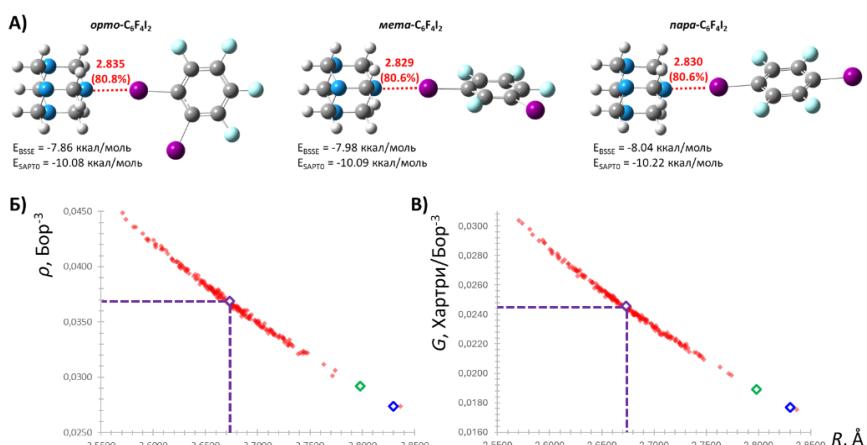


Рисунок 1. А) Оптимизированные структуры комплексов с галогенной связью (PW695-D3/def2-TZVP) с указанием расстояний I···N (в Å) и доли от суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов иода и азота (в %). Графики зависимостей Б) величины электронной плотности и В) плотности кинетической энергии электронов расстояния I···N для системы с *пара*-C₆F₅I₂. Красные точки соответствуют результатам семплирования динамических траекторий, фиолетовые – усреднённым значениям из динамического моделирования, зеленые – квантово-химически оптимизированным структурам, синие – экспериментальным данным.

Для объяснения противоречий между результатами стационарного и динамического подходов было исследовано, как влияет образование дополнительных нековалентных взаимодействий с окружающими молекулами в кристаллической ячейке на геометрию галогенной связи. При образовании второй галогенной связи первая галогенная связь становится длиннее и слабее. Добавление молекул уротропина, образующих водородные связи типа H···F и H···I, делает атом иода более электрофильным и в большинстве случаев приводит к укорочению галогенных связей. Дополнительные взаимодействия с другими молекулами дийодензола приводят к перераспределению электронной плотности между ароматическими системами.

Таким образом, молекулярно-динамическое моделирование предоставляет более полное и точное описание поведения галогенных связей в кристаллических структурах, позволяя учитывать динамические эффекты, влияние окружения и межмолекулярные взаимодействия, что делает его незаменимым инструментом для изучения систем с галогенными связями и другими типами σ -дырочных взаимодействий.

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 24-73-10155).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ
ХАЛЬКОГЕНОВ И ИХ АДДУКТОВ С АКЦЕПТОРАМИ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Крюков Д.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 2 года обучения, специальность 1.4.3. Органическая химия
e-mail: st096902@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н. профессор, академик РАН: Кукушкин В.Ю.

Политопные перфторароматические доноры нековалентных взаимодействий (НКВ) вызывают огромный научный интерес. Данный факт обусловлен наличием в них нескольких σ -/п-дырочных электрофильных сайтов, склонных к образованию многоцентровых НКВ.

Ранее в рамках данного исследования был разработан способ получения перфторароматических бисселанов с использованием органоселенидов меди(I) ($\text{Ar}^{\text{F}}\text{SeCu}$) [1]. Было получено 8 новых бисселанов с перфторарильными (C_6F_5 , C_7F_7) терминальными и мостиковыми ($\text{o},\text{m},\text{p}$ - C_6F_4 , C_{12}F_8) заместителями с выходами 30-68%. PCA структур полученных бисселанов продемонстрировал их высокую склонность к образованию σ -/п-дырочных взаимодействий. Для о-перфторфенил-замещённого бисселана был получен супрамолекулярный аддукт с дibenзиловым эфиром (Bn_2O) типа $\{\text{o}-\text{C}_6\text{F}_4(\text{SeC}_6\text{F}_5)_2\}_2\cdot\text{Bn}_2\text{O}$. Данный аддукт образован халькогенными связями ($\text{XC}\cdots\text{O}$ и п-дырочными взаимодействиями между ароматическими системами бисселана и Bn_2O). Подробный расчёт показал, что энергия XC составляет 10.1 ккал/моль, что оказалось сопоставимо с энергией двух п-дырочных взаимодействий (12.6 ккал/моль). Полученные результаты демонстрируют взаимодополняющую синергию σ -/п-дырочных взаимодействий подтверждая перспективность использования перфторароматических бисселанов в качестве полифункциональных доноров НКВ.

Стоит отметить, что анализ изоповерхности молекулярного электростатического потенциала (МЭП) показал, что для бисселана $\text{o}-\text{C}_6\text{F}_4(\text{SeC}_6\text{F}_5)_2$ наблюдается перекрывание одной из σ -дырок на атоме селена соседними атомами фтора в перфторфенильных заместителях. Это явление может затруднять формирование аддуктов с участием бисселанов. Решением данной проблемы может быть использование гетероядерных перфторароматических доноров НКВ, например, иодселанов, являющихся продуктами монозамещения при получении соответствующих бисселанов. В рамках текущего отчётного периода был разработан метод получения и выделения $\text{Ar}^{\text{F}}\text{SeCu}$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$, C_7F_7 , NC_5F_4) путём взаимодействия диселенидов с порошком меди в MeCN . Выходы $\text{Ar}^{\text{F}}\text{SeCu}$ составили 77-87%. Последующая оптимизация температуры, лиганда, растворителя и эквивалентов реагентов для реакции взаимодействия $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeCu}$ с 1,4-диiodтетрафторбензолом позволила достичь выхода иодселана $\text{p}-\text{IC}_6\text{F}_4\text{SeC}_6\text{F}_5$ в 95% (по ЯМР). Данная методика была применена для ряда селенсодержащих и галогенсодержащих субстратов демонстрируя хорошие выходы иодселанов (61-74%, см. схему 1). Иодселаны $\text{o},\text{m},\text{p}$ - $\text{IC}_6\text{F}_4\text{SeC}_6\text{F}_5$ давали супрамолекулярные аддукты с 1,4-диазобицикло[2.2.2]октаном (DABCO). Аддукты $\text{o},\text{m}-\text{IC}_6\text{F}_4\text{SeC}_6\text{F}_5\cdot\text{DABCO}$ имели тримерный структурный мотив, построенный за счёт галогенных связей (GC) $\text{I}\cdots\text{Se}$, тогда как аддукт $\text{p}-\text{IC}_6\text{F}_4\text{SeC}_6\text{F}_5\cdot\text{DABCO}$ показал полимерную структуру, образованную за счёт как GC $\text{I}\cdots\text{N}$, так и $\text{XC}\cdots\text{N}$ и п-дырка $\cdots\text{N}$ взаимодействий. Данное наблюдение демонстрирует возможность позиционного контроля архитектуры получаемых кристаллов.

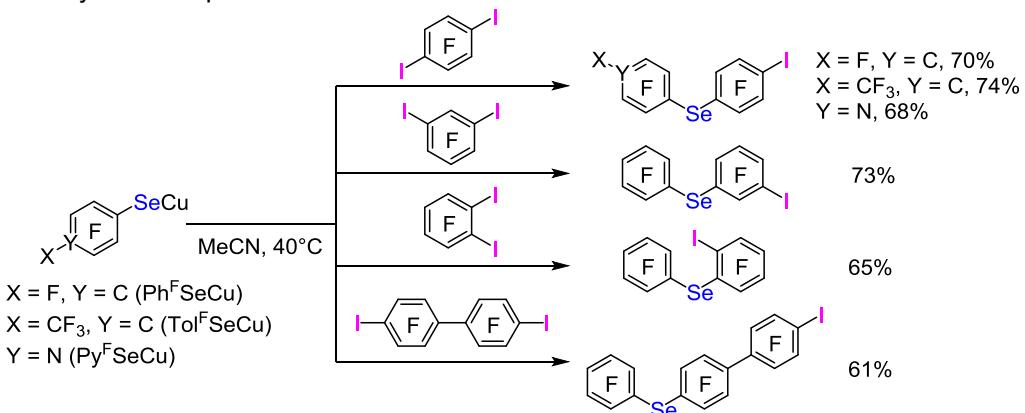


Схема 1. Получение иодселанов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 25-13-00035)

Публикации

1. Kryukov D. M., Rozhkov A. V., Gomila R. M., Frontera A., Kukushkin V. Y. Perfluoroaromatic Bisselanes: From Molecular Design to Supramolecular Architecture Through Tandem σ /п-hole Interactions // Chemistry – An Asian Journal. – 2025. – Т. 20, № 10. – С. e202500247.

II Микросимпозиум по актуальным вопросам химии
Санкт-Петербург, 16–17 июня 2025 г.

БИСЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III), СОДЕРЖАЩИЕ АКЦЕПТОРНЫЕ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИЕ ГРУППЫ НА ПЕРИФЕРИИ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Лугинин М. Е.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.1 Неорганическая химия
e-mail: m.luginin@spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Грачёва Е.В.

Комплексы золота(III) являются перспективными кандидатами для получения эффективных OLED, так как они не только способны демонстрировать электролюминесценцию, и могут выступать в качестве TADF эмиттеров. При этом они заметно дешевле, чем их изоэлектронные аналоги на основе Pt(II), однако гораздо менее изучены, чем последние.

В данной работе нами были получены и охарактеризованы три серии бисциклометаллированных комплексов золота(III), содержащих алкинильные или арильные лиганды, несущие на периферии дифенилфосфорильные (PO) или дифенилфосфониевые группы ($\text{P}(\text{CH}_3)^+$), а также изучены их оптические и фотофизические свойства.

Было показано [1], что алкинильные комплексы с фосфиноксидной группой, в случае нафтильного и антраценильного линкера демонстрируют двойную эмиссию. Для комплекса с нафтильным линкером эмиссия реализуется из триплетных лиганд-центрированных переходов ^3LC как на бисциклометаллирующем лиганде, так и на нафтильном линкере, в следствие близости по энергии обоих состояний. Для комплекса с антраценильным линкером эмиссия имеет схожую природу, однако в этом случае эмиссия линкера реализуется из синглетного ^1LC состояния. Кроме того, комплексы являются нестабильными при фотовозбуждении в растворе, однако инкорпорация их в пленки полиметилметакрилата существенно повышает их стабильность.

Комплексы золота(III) с алкинилфосфониевыми лигандами демонстрирует иное поведение [2]. Данные комплексы проявляют крайне низкую интенсивность эмиссии в растворе, что обусловлено сильными акцепторными свойствами фосфониевой группы, снижающей σ -донорные свойства алкинильных лигандов. По этой причине, люминесценция комплексов изучалась только в твердой фазе. Так, для комплексов с фениленовым и нафтиленовым линкером реализуется лишь одна полоса эмиссии. В первом случае она вызвана триплетными π - π^* переходами на бисциклометаллирующем лиганде, а во втором случае триплетными π - π^* переходами на нафтиленовом фрагменте. Для комплекса с бифениленовым линкером проявляется бесструктурная полоса эмиссии, обусловленная переносом заряда с металла на лиганд $^3\text{MLCT}$, что нетипично для столь электрофильного металлоцентра, и вызвано наличием сильной акцепторной группы. Однако природа эмиссии может быть «переключена» при охлаждении комплекса до температуры жидкого азота, и тогда эмиссионное состояние реализуется на бисциклометаллирующем лиганде.

Комплексы с арильными лигандами демонстрируют более высокую эффективность эмиссии относительно алкинильных комплексов, что обусловлено более сильными σ -донорными свойствами первых. Для комплекса с нафтильными линкером реализуется двойная эмиссия. Комплекс с антрацильным линкером демонстрирует лишь флуоресценцию, что по всей видимости, вызвано сильным углом поворота между плоскостями лигандов и отсутствием их сопряжения.

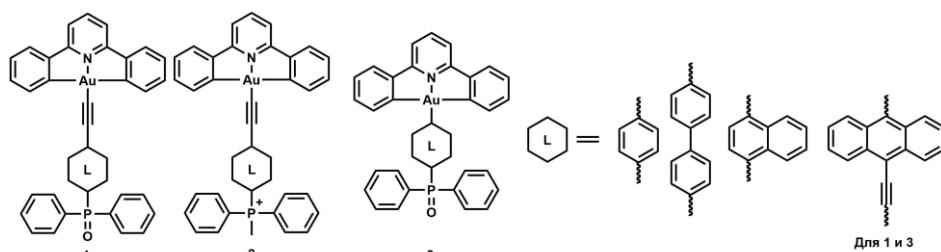


Рисунок 1. Структура полученных комплексов золота(III)

Публикации

- [1] Luginin M. et al. Cyclometalated Au(III) complexes with alkynylphosphine oxide ligands: synthesis and photophysical properties // Dalton Transactions. 2025. Vol. 54. No. 7. pp. 2950-2963.
[2] Luginin M. et al. Does Metal Matter: Comparing Photophysical Properties of Bis-Cyclometalated Alkynylphosphonium Au(III) and Pt(II) Complexes // Molecules. 2025. Vol. 30. No. 11. p. 2434.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 24-13-00024).

ВЫЯВЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ УГЛЕВОДОВ В КАЧЕСТВЕ АНАЛИТОВ И МОДИФИКАТОРОВ
ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Малюшевская А. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 2 года обучения, специальность 1.4.2 Аналитическая химия
e-mail: st103318@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н., профессор Карцова А.А.

Аналитические возможности метода капиллярного электрофореза (КЭ) существенно расширяются при использовании полифункциональных модификаторов электрофоретических систем с реализацией различных режимов разделения анализаторов, основные из которых капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ), капиллярная электрохроматография (КЭХ) и мицеллярная электрохроматография (МЭХ). Предыдущая часть работы была посвящена определению углеводов в качестве анализаторов. Внимание сфокусировано на электрофоретическом определении углеводов как с получением поглощающих производных (в режимах off- и online), так и в режиме косвенного детектирования, т.е. без дериватизации. В продолжение предыдущей линии исследования запланирована реализация режима косвенного детектирования с N-допированными квантовыми точками на основе оксида графена (N-КТ) в качестве поглощающей добавки. Выбор азот-допированных углеродных квантовых точек в качестве модификаторов обусловлен их стабильностью, водорастворимостью и поглощением в УФ-области спектра. При введении N-КТ в состав фонового электролита (ФЭ) обнаружено постепенное ослабление и обращение электроосмотического потока (ЭОП).

Изучена стабильность полученного покрытия при различных значениях pH модифицирующего раствора и фонового электролита. Поскольку углеродные N-КТ обладают зарядом за счет наличия карбоксильных групп в качестве начального диапазона pH модифицирующего раствора выбран следующий: 1.0 - 4.0: диссоциация карбоксильных групп подавлена. Контролировали воспроизводимость времени миграции ЭОП при работе с этим покрытием, постепенно повышая значения pH, а затем - в обратном направлении, снижая. Лучшая воспроизводимость достигнута для 10 mM фосфатного буферного раствора с pH 2.5 (ОСКО = 0.65 %). Именно его использовали в дальнейших экспериментах. Введение углеводов в состав ФЭ для разделения смеси ароматических аминокислот (триптофана и тирозина) позволило уменьшить время анализа, но недостаточно улучшило параметры разделения. Реализация мицеллярного режима с использованием цетилtrimетиламмонийбромида (ЦТАБ) и применением капилляра с покрытием существенно повысила эффективность. Поскольку модификация ЦТАБ позволила улучшить разделение анализаторов в концентрациях, близких к критической концентрации мицеллообразования (ККМ = 0.9 mM), проверяли возможность одновременного разделения заряженных и нейтральных (смесь стероидных гормонов)

В качестве альтернативных модификаторов покрытия, помимо ЦТАБ, применяли ионные жидкости (ИЖ) на основе имидазолиевого катиона, поскольку они также, как и ЦТАБ, являются катионными ПАВ. Модификация покрытия ЦТАБ позволила сократить время анализа, разделить аминокислоты, но не позволила разделить стероидные гормоны. Использование C12MImCl привело к сокращению времени анализа до 10 мин с одновременным разделением смеси аминокислот и стероидных гормонов. При концентрации 1 mM C12MImCl показана возможность разделения смеси анализаторов (эффективность 38 – 60 тыс. т.т., факторы разрешения 1.5 – 2.0) с лучшими параметрами по сравнению с модификацией ЦТАБ. Следовательно, использование покрытия на основе квантовых точек с модификацией ионными жидкостями позволило добиться разделения смеси нейтральных и заряженных биологических активных анализаторов. Дополнительно в состав ФЭ вводили 18-краун-6, что позволило увеличить эффективность пиков, но не повлияло на порядок выхода анализаторов и незначительно увеличило время миграции.

Механизм взаимодействия анализаторов с покрытием на основе N-КТ, модифицированных C12MImCl, оставался недостаточно проясненным. Поэтому для выявления факторов, в наибольшей степени влияющих на разделение, использовали скрининговый дизайн эксперимента Плакетта-Бермана. На разделение стероидных гормонов оказывали влияние как концентрация N-КТ, так и концентрация C12MImCl; для аминокислот определяющим фактором была концентрация C12MImCl. Следовательно, помимо неспецифических изменений свойств капилляра вследствие модификации, влиять на разделение могло и специфическое взаимодействие покрытия с выбранными анализаторами. Для проверки предположения о том, что модификация капилляра обусловлена взаимодействием N-КТ и C12MImCl, моделировали их взаимодействие в водном растворе во время последовательной промывки методами молекулярной динамики. После симуляции системы в каноническом ансамбле было отмечено сближение графеновых монослоев, составляющих N-КТ, и молекул C12MImCl, показывающее возможность их общего взаимодействия с анализаторами.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ВО ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМАХ

Мисиков Г. Х.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 2 года обучения, специальность 1.4.4. Физическая химия
e-mail: st062450@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Тойкка А.М.

Целью работы является разработка подхода, основанного на условии термодинамической устойчивости с привлечением аппарата феноменологической и неравновесной термодинамики, для описания фазовых и химических процессов в многокомпонентных флюидных системах. Реализуемые в рамках исследования задачи включают исследование фазовых равновесий жидкость-жидкость, жидкость-пар, и жидкость-жидкость-пар, изучение кинетики реакции этерификации/гидролиза сложного эфира и химического равновесия в системах типа кислота – спирт – сложный эфир – вода, анализ термодинамико-кинетических закономерностей поведения многокомпонентных реакционных систем, и, наконец, изучение и модификация возможностей применения условия термодинамической устойчивости для моделирования фазовых и химических процессов в многокомпонентных системах.

В рамках работы был проведён анализ термодинамической согласованности большого объёма данных о равновесиях жидкость-пар в системе уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода с использованием классических термодинамических соотношений и ряда модельных уравнений, в частности, уравнения NRTL.

Исследование термодинамико-кинетических закономерностей в системе с реакцией синтеза н-бутилацетат предполагало проведение эксперимента по изучению кинетики реакции этерификации в системе, а также экспериментальное изучение равновесий жидкость-пар. Совместный анализ полученных экспериментальных данных позволил выявить частные корреляции между скоростью реакции этерификации и химическим сродством.

Аналогичный сравнительный анализ кинетических [1] и термодинамических характеристик систем с реакцией синтеза этилацетата на основе экспериментальных данных о скорости реакции и парожидкостных равновесиях с привлечением моделей локального состава позволил выявить форму зависимости скорости реакции от химического сродства в этой системе и сравнить её с таковой для реакции уксусной кислоты с н-бутанолом. Помимо этого, для обеих систем был проведён анализ термодинамических функций, характеризующих химическое равновесие и его температурное смещение [2].

Публикации

- [1] Misikov G.Kh., Toikka M.A., Toikka A.M. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2024, **98(9)**, 1981–1990
[2] Misikov G.Kh., Samarov A.A., Trofimova M.A., Toikka A.M. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2025, **99(6)**, 1236–1241

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00038).

РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ ПРОВЕДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РЕАКЦИЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ПОДХОДОВ К ГЕНЕРАЦИИ ИМИНОВ *IN SITU*

Парамонова П. С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

аспирант 2 года обучения, специальность 1.4.3. Органическая химия

e-mail: st063374@student.spbu.ru

Научный руководитель: к.х.н., доцент Бакулина О. Ю.

Диссертационное исследование посвящено синтезу *N*-содержащих гетероциклических субстратов с применением инструментария многокомпонентной химии (далее, МКР – многокомпонентные реакции). При этом предполагается использование альтернативных методов генерации иминов, что позволит существенно расширить круг производных, получаемых по МКР, и их разнообразие. Одним из таких методов является получение иминов *in situ* с помощью тандема реакций Штадингера и аза-Виттига: взаимодействие органических азидов с карбонильными соединениями в присутствии тризамещенных фосфинов. Данный альтернативный подход минует многие из существующих недостатков «классического» способа получения иминов через конденсацию первичных аминов с карбонильными соединениями.

В рамках отчетного доклада будут представлены результаты по использованию данного метода в применении к некоторым многокомпонентным превращениям. В частности, синтезированы серии продуктов реакций Кастаньоли-Кушмана, Уги и азидо-Уги (Рисунок 1).

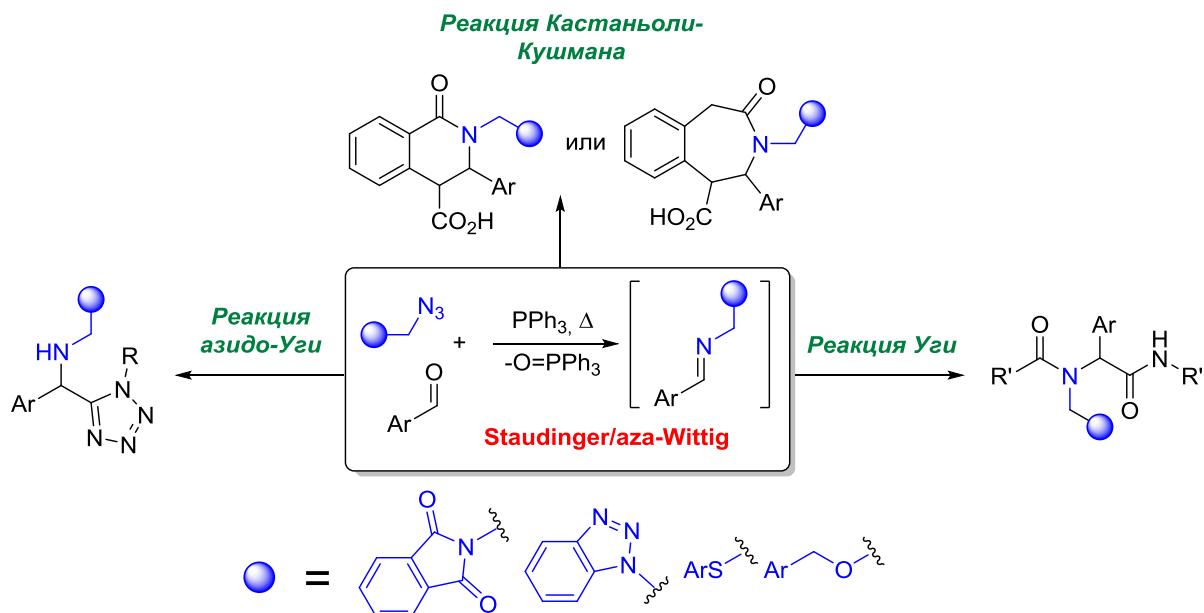


Рисунок 1. Генерации иминов *in situ* и их введение в различные типы МКР (реакция Кастаньоли-Кушмана, реакция Уги и реакция азидо-Уги).

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 19-75-30008-Р).

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ САО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЯ:
РАЗРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ И ОЦЕНКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Потороченко А.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

аспирант 2 года обучения, специальность 1.4.3 Органическая химия

e-mail: st096921@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н., доцент Родыгин К.С.

В качестве источника СаО-катализатора был использован карбидный шлам, являющийся крупнотоннажным промышленным отходом. Такой подход к получению целевого СаО почти вдвое снижал энергетические затраты на производство катализатора по сравнению с использованием CaCO_3 в качестве исходного материала и позволял получать катализатор без выбросов CO_2 . Примечательно, что исходный карбидный шлам без стадий подготовки обеспечивал выход биодизеля 28%. Полученные катализаторы из карбидного шлама были охарактеризованы комплексом методов: XRD, XRF, XPS, FTIR, TGA, SEM-EDX, BET. Наилучшее превращение соевого масла в биодизель было достигнуто при использовании 1 масс. % катализатора, соотношения MeOH к маслу 12:1, температуре 65 °C в течение 2 ч. Возможность повторного использования катализатора была исследована с использованием двух различных подходов: «выделение катализатора» (5 циклов с выходом $\geq 80\%$) и «новый старт» (до 7–10 циклов с выходом $\geq 80\%$) [1].

Из карбидного шлама и Fe_3O_4 методом влажной пропитки с последующим прокаливанием был получен смешанный катализатор с магнитными свойствами (рисунок 1). Оптимальной температурой прокаливания являлось 600 °C (CS-Fe-600). Катализатор был охарактеризован комплексом физико-химических методов (XRD, XRF, XPS, SEM-EDX) и успешно протестирован в переэтерификации.



Рисунок 1. Демонстрация магнитных свойств CS-Fe-600 катализатора

В оптимальных условиях реакции выход биодизеля из соевого масла составил 99% (схема 1). С использованием полученного магнитного катализатора был проведен сравнительный анализ подходов к рециклизации: магнитное извлечение, фильтрация и центрифugирование. Было показано, что метод фильтрации позволял регенерировать до 81% количества катализатора (от первоначальной загрузки) после 5 циклов реакции. С другой стороны, магнитное извлечение показало несколько меньшую эффективность и позволяло выделять после 5 циклов реакции только 28% от исходной загрузки катализатора.

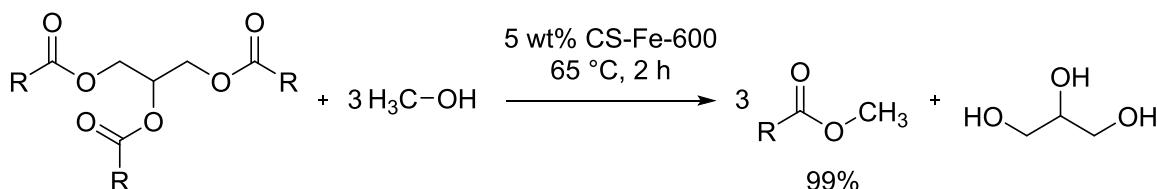


Схема 1. Переэтерификация соевого масла с использованием смешанного магнитного катализатора
(R – углеводородные радикалы жирных кислот)

Публикации

[1] Potorochenko A.N., Gyrdymova Y.V., Rodygin K. *ChemCatChem*, 2025, **17**, e202401607.

Исследование выполнено при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (Проект НИР ГЗ «Развитие методологии органического синтеза для интенсификации технологических процессов», Pure ID: 128840992)

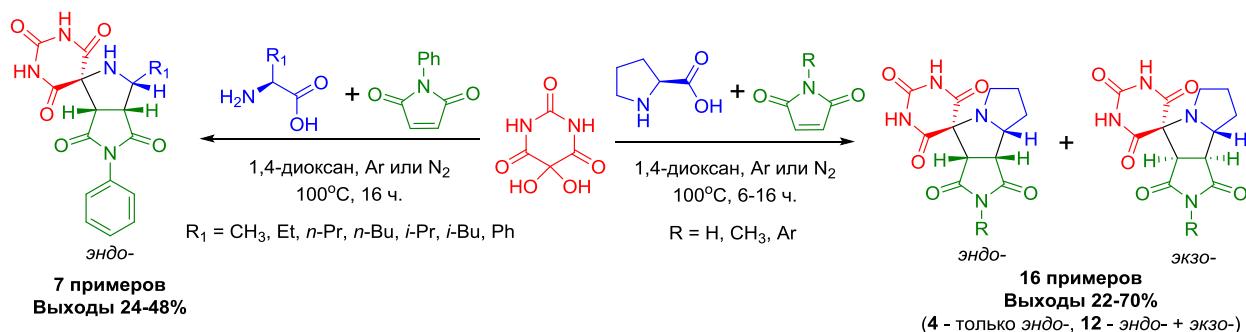
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ

Пузырьков А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.1 Неорганическая химия
e-mail: st133566@student.spbu.ru
Научный руководитель: к.х.н., доцент Селютин А.А.

Спироциклические барбитураты являются интересным классом органических соединений, они способны проявлять противоэпилептические, седативные и снотворные свойства. Нами была разработана методика получения спиробарбитуратов с помощью одностадийной трехкомпонентной реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Полученные рацемические продукты циклоприсоединения можно разделить на чистые энантиомеры с помощью хиральной хроматографии. В качестве неподвижной фазы в процессе хроматографии можно использовать металлорганические координационные полимеры (MOF). Перспективными с этой точки зрения являются MOF на основе бензимидазолов и цинка.

За отчетный период нами был синтезирован ряд спироциклических барбитуратов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения между аллоксаном, *L*-аминокислотами и *N*-замещенными малеимидами (Схема 1). Реакция с первичными *L*-аминокислотами и *N*-фенилмалеимидом протекала диастереоселективно с образованием эндо-изомера. Выходы полученных спироаддуктов составили 24–48%. В случае реакции азометин-илида, полученного *in situ* из *L*-пролина и аллоксана, и *N*-замещенных малеимидов процесс протекал как диастереоселективно с образованием эндо-изомера, так и с образованием смесей эндо- и эндо-изомеров. Выходы составили 22–70%.



В качестве органических лигандов в структуре MOF мы решили использовать производные бензимидазола. Наш выбор остановился на бис-бензимидазолах. В основном бис-бензимидазолы получают из о-фенилендиамина и дикарбоновых кислот. За отчетный период нами была проведена оптимизация условий синтеза бис-бензимидазолов и получено три бис-бензимидазола (Схема 2), которые дальнейшее будут использоваться для синтеза MOF. Были опробованы различные условия синтеза бис-бензимидазолов из о-фенилендиамина и себациновой кислоты: кипячение в соляной кислоте (4Н и 6Н), кипячение в концентрированной HBF_4 , кипячение в высококипящих органических растворителях с добавлением катализитического количества минеральных или органических кислот, а также твердофазный синтез с использованием микроволнового излучения и силикагеля. Наилучший результат был получен при кипячении исходных реагентов в 6Н соляной кислоте в течении 72 ч. Используя данный метод было получено три бис-бензимидазола из о-фенилендиамина, янтарной, адициновой и себациновой кислоты. Выходы составили 51, 80 и 75% соответственно.

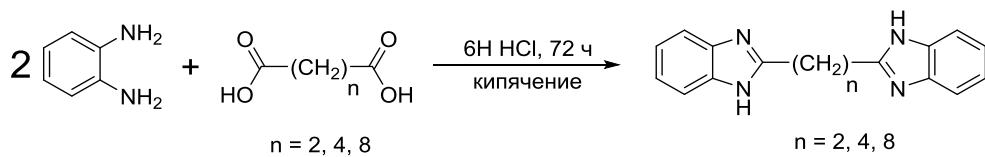


Схема 2. Синтез бис-бензимидазолов

ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ АГРЕГАТОВ БЕЛКОВ.
РАСТИТЕЛЬНЫЕ И ЖИВОТНЫЕ БЕЛКИ

Рафикова А. Р.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.4 Физическая химия
e-mail: st068232@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Носков Б.А.

В докладе представлены результаты диссертационной работы за текущий отчетный период, соответствующие выполнению поставленных на этот год задач. В частности были выделены отдельные фракции глобулинов 7S из красной фасоли и 11S из нута. Динамические поверхностные свойства их водных растворов были изучены в зависимости от концентрации и pH. Обнаружено, что монотонное изменение динамической поверхностной упругости растворов глобулина 7S со временем и с ростом поверхностного давления (рис. 1А) схоже с результатами для типичных глобулярных белков животного происхождения, например, β -лактоглобулина или овальбумина. В противоположность этому, в случае глобулина 11S как кинетические зависимости динамической поверхностной упругости, так и ее зависимость от поверхностной упругости (рис. 1Б) демонстрируют немонотонное поведение, вероятно связанное с вытеснением отдельных участков макромолекул в виде хвостов и петель в дальнюю область поверхностного слоя. Подобное поведение ранее наблюдалось для животных белков с гибкими полипептидными цепочками, не свернутыми в глобулы, - β - и κ -казеины.

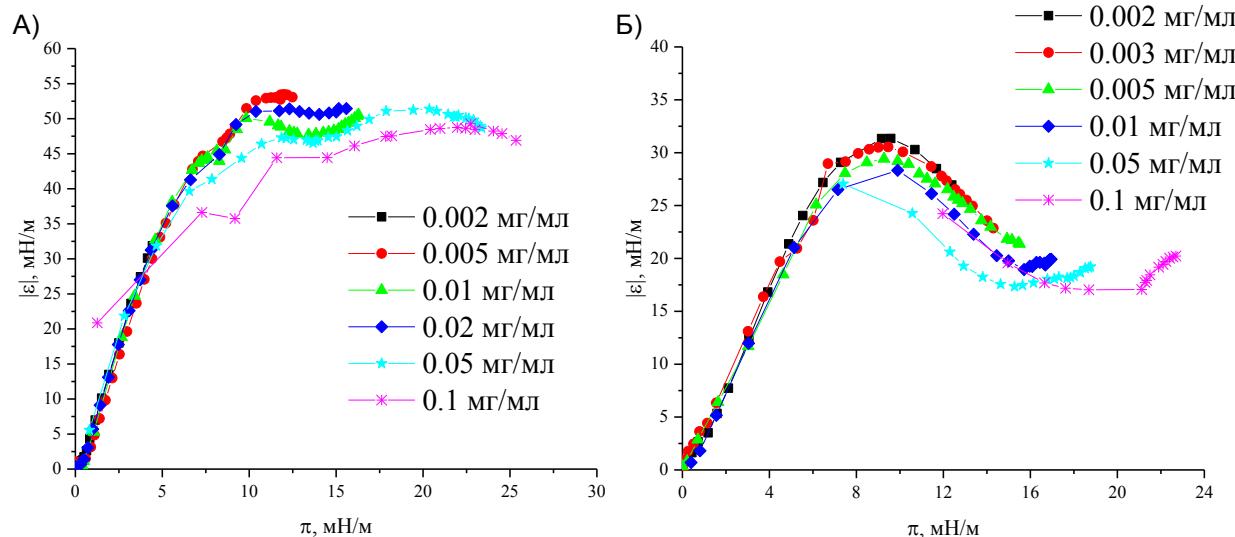


Рисунок 1. Зависимости динамической поверхностной упругости от поверхностного давления растворов А) глобулина 7S фасоли и Б) глобулина 11S нута при pH 2 + 0.05 M NaCl.

Помимо растительных белков были исследованы динамические поверхностные свойства фибрillлярного белка животного происхождения – фиброна шелка и влияние поверхностно-активных веществ (цетилtrimетиламмоний бромида – СТАВ и додецилсульфата натрия – SDS) на процесс его самосборки на межфазной границе жидкость-газ [1]. Высокие значения растворов чистого фиброна связаны с присутствием на поверхности двух типов агрегатов – тонких волокон и более толстых лентовидных структур. Рост концентрации SDS и СТАВ в смесях с фиброном приводит к снижению значений динамической поверхностной упругости и поверхностного натяжения до значений, характерных для растворов чистых ПАВ. При этом происходит перестройка структуры адсорбционного слоя. При концентрациях ПАВ 1×10^{-5} M снижается количество лент и их разветвленность, при концентрациях 1×10^{-3} M – они и вовсе пропадают. В этих условиях не образуется и непрерывная сеть тонких волокон: она заменяется некоторыми агрегатами и свободными молекулами ПАВ. При концентрациях выше ККМ конкурентная адсорбция приводит к практически полному заполнению поверхностного слоя молекулами низкомолекулярных ПАВ.

Публикации

[1] Milyaeva O.Y., Miller R., Loglio G., Rafikova A.R., Wan Z., Noskov B.A. *Polymers*. 2025, **17**, 529

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 24-13-00261).

ДОНОРЫ ГАЛОГЕННОЙ СВЯЗИ
КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Сысоева А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 2 года обучения, специальность 1.4.3. Органическая химия
e-mail: st062448@student.spbu.ru, a.a.sysoeva@spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Болотин Д.С.

Доноры галогенной связи получили популярность в катализе благодаря их экобезопасности и высокой катализитической активности. Настоящая работа систематизирует влияние структурных особенностей этих соединений, структуры карбонильных соединения и условий реакции на катализитическую активность доноров галогенной связи. Полученные результаты расширяют понимание механизмов катализа и открывают новые возможности для разработки эффективных катализитических систем.

В ходе выполнения исследовательской деятельности за 2024/2025 учебный год получены значимые результаты в области катализа донорами галогенных связей. Изучение взаимодействия иодониевых солей с 18-краун-6 позволило установить, что стерические затруднения циклической дibenзиодолиевой соли препятствуют образованию галогенной связи, несмотря на более высокий потенциал на σ -дырке по сравнению с ациклической дифенилиодониевой солью [1]. Особый интерес представляет обнаруженный эффект ингибирования конденсации Кнёвенагеля в метаноле [2]. Кроме этого, исследования конденсации Шиффа, выявили четкую корреляцию каталитической активности с потенциалом σ -дырки при активации электрофила реакции — альдегида [3,4]. Особое методологическое значение имеет разработанный подход с использованием УФ-спектрофотометрии, позволивший однозначно подтвердить преобладание σ -дырочных взаимодействий над возможным кислотным катализом. Полученные результаты подтверждают, что катализ в присутствии доноров галогенной и халькогенной связи обусловлен σ -дырочными взаимодействиями, а не скрытым кислотным катализом [5].

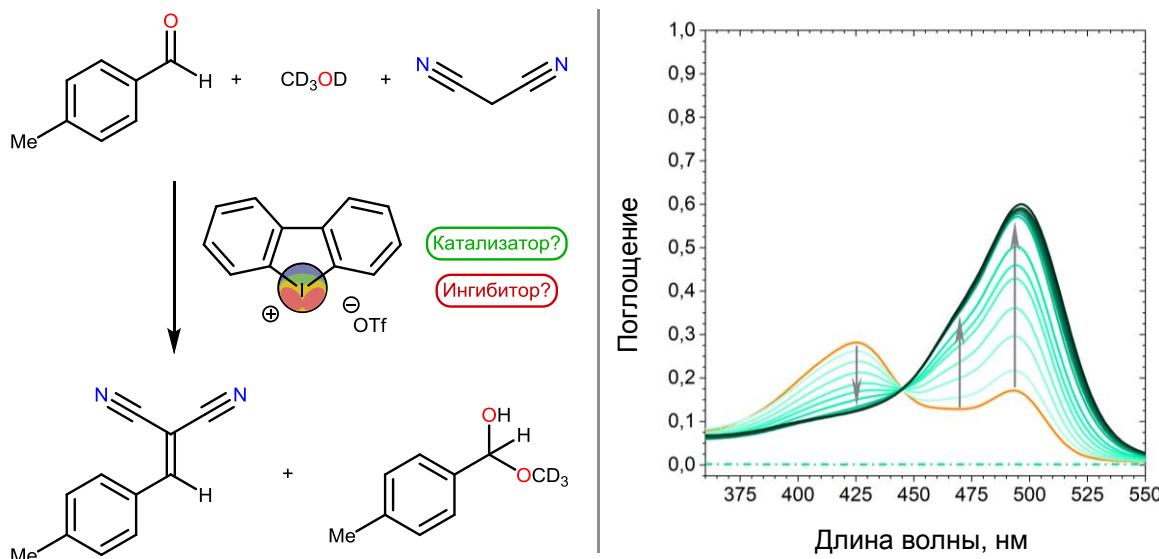


Рисунок 1. Схема конденсации Кнёвенагеля в метаноле (слева), изменения в УФ-спектрах при титровании акридинового оранжевого донором галогенной связи (справа).

Публикации

1. A. Sysoeva, A. S. Novikov, M. V. Il'in and D. S. Bolotin, *New J. Chem.*, **2024**, 48, 12929–12935.
2. A. Sysoeva, *J. Phys. Org. Chem.*, **2025**, 38, e70006.
3. O. Putnin, A. A. Sysoeva, M. V. Il'in and D. S. Bolotin, *ChemCatChem*, **2024**, 16, e202400672.
4. A. Sysoeva, Y. V. Safinskaya, M. V. Il'in, A. S. Novikov and D. S. Bolotin, *Org. Biomol. Chem.*, **2025**, 1970–1980.
5. O. Putnin, A. A. Sysoeva, A. V. Kovalenko, M. V. Il'in and D. S. Bolotin, *New J. Chem.*, **2025**, 49, 9408–9415.

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-10003).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ
(СО)ПОЛИСИЛОКСАНОВ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Филиппова С. С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения
e-mail: st096956@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н., профессор Исламова Р.М.

Металлополимерные комплексы (МПК) представляют собой особый класс координационных соединений, сочетающих в себе преимущества как металлокомплексов, так и полимеров, выполняющих роль лигандов. Благодаря уникальной структуре, МПК нашли применение во многих областях науки, например, в катализе. Однако на сегодняшний день исследования в данной области ограничены использованием в основном карбоцепных высокомолекулярных соединений. Тогда как полисилоксаны (Рисунок 1), представляющие собой кремнийсодержащие полимеры и отличающиеся высокой гибкостью, бионертностью, термо-, морозо- и атмосферостойкостью, могут позволить синтезировать хорошо растяжимые катализитически активные полимерные пленки или мембранны с заметно более высокими механическими характеристиками и долгим сроком службы.

В ходе данного исследования были синтезированы иридий(III)-содержащие полисилоксаны по известной методике. Структура полученных МПК была подтверждена с помощью спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), молекулярно-массовые характеристики полимеров определены с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Также в рамках данного исследования была разработана методика синтеза ряда функционализированных иридий-содержащих МПК и изучены их катализитические свойства в процессах синтеза кремнийорганических соединений, а также термостабильность получаемых материалов.



Рисунок 1. Общая структурная формула полисилоксанов и области применения данного класса полимеров

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНИОННЫМИ
ГРУППАМИ

Харисова К. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 3 года обучения, специальность 1.4.6. Электрохимия
e-mail: k.kharisova@spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Левин О.В.

Углеродные материалы, допированные гетероатомами, являются значимым классом материалов для электрохимических преобразователей и накопителей энергии. Допиравание азотом углеродных материалов позволяет обеспечить их каталитическую активность в РВК благодаря изменению электронной плотности сопряженной системы связей в графеновой плоскости.

Одним из общепринятых методов синтеза подобных материалов является пиролиз азотсодержащих полимерных прекурсоров, который широко используется в том числе для получения носителей катализаторов на основе металлов. Поиск новых классов полимеров, а также подбор условий их пиролиза позволит разработать эффективные катализаторы РВК, отличающиеся низкой стоимостью изготовления и высокой стабильностью в щелочных электролитах. Другим подходом к синтезу углеродных материалов, катализирующих РВК, является модификация ионно-лучевым методом. Подобный метод позволяет создавать каталитически активные центры в материале без внесения дополнительных примесей в структуру. Подбор условий облучения даст возможность получать материалы с воспроизводимым содержанием азота и концентрацией дефектов в структуре графенового слоя [1].

Дополнительная функционализация поверхности допированных углеродных материалов кислородсодержащими анионными группами, включая фенольные, карбоксильные и сульфогруппы, увеличивает поверхностный заряд частиц, что препятствует их агглюмации и позволяет повысить гомогенность их распределения в полимерной матрице композитного электрода топливного элемента. Кроме того, функционализация материалов электрокатализаторов потенциально может привести к росту каталитической активности благодаря увеличению доступности активных центров для протекания РВК [2,3].

Реализация вышеперечисленных подходов в рамках диссертационного исследования позволит получить установить надежную связь между методом синтеза, структурой, химическим составом углеродных материалов и кинетикой электрокатализитического восстановления кислорода на них. Детальная и структурированная информация позволит применить разработанные методики в дальнейшем при создании промышленно применимых технологий синтеза углеродных безметалльных катализаторов РВК.

Публикации

- [1] Kharisova, Ksenia, et al. "Synthesis, properties and applications of carbon nanomaterials functionalized with anionic groups." *Nano-Structures & Nano-Objects* 39 (2024): 101258.
- [2] Korusenko, Petr M., et al. "Structure and Electrocatalytic Properties of Sulfur-Containing Multi-Walled Carbon Nanotubes on a Titanium Substrate Modified by a Helium Ion Beam." *Nanomaterials* 14.23 (2024): 1948.
- [3] Kalnin, Arseniy, et al. "Impact of Metal Source Structure on the Electrocatalytic Properties of Polyacrylonitrile-Derived Co-N-Doped Oxygen Reduction Reaction Catalysts." *Nanomaterials* 14.23 (2024): 1924.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00035).

II Микросимпозиум по актуальным вопросам химии
Санкт-Петербург, 16–17 июня 2025 г.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ГАЛОГЕНИДОВ

Цзи Ц.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 2 года обучения, специальность 1.4.15. Химия твердого тела
e-mail: st066276@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Мурин И. В.

В последнее десятилетие литий-ионные аккумуляторы стали одним из ключевых элементов альтернативной энергетики. Однако их развитие ограничено использованием органических жидких электролитов. Применение твердых электролитов (ТЭЛ) для замены в них традиционных органических жидких электролитов, имеет ряд преимуществ, таких как высокая плотность энергии, низкая воспламеняемость, высокая термическая стабильность, превосходная механическая прочность, отсутствие утечек и низкий риск взрыва. В качестве ТЭЛ достаточно хорошо исследован ряд неорганических материалов, таких как оксиды и сульфиды лития. Оксидные электролиты демонстрируют высокую ионную проводимость и широкие электрохимические окна, но в тоже время имеют проблемы с точки зрения их механической обработки и плохого контакта с электродными материалами из-за высокой жесткости. Сульфидные электролиты обладают высокой ионной проводимостью и необходимыми механическими свойствами, но плохой стабильностью на воздухе и склонны при воздействии влажного воздуха к выделению токсичного сероводорода. По сравнению с оксидами и сульфидами твердые электролиты на основе соответствующих галогенидов обладают более сбалансированными свойствами, включая прежде всего высокую ионную проводимость, окно электрохимической стабильности и влагостойкость. Механохимический синтез многокомпонентных галогенидов выполняется в шаровых мельницах с соответствующей скоростью вращения и временем реакции, в которых образцы подвергаются интенсивным нагрузкам: сдвигу, трению и столкновению между шарами и стенкой стакана, что способствует достижению эффективного взаимодействия на атомном уровне. Высокая электропроводность твердых электролитов на основе галогенидов обусловлена частично неупорядоченным расположением катионов и различными дефектами в структуре, возникающими в результате механохимической обработки. Жидкофазный синтез галогенидов реализуется в жидком растворе реагентов, после испарения растворителя при низкой температуре в вакуумном сушильном шкафу обычно образуется гидрат цепевого продукта, для получения безводных галогенидов дальнейшую сушку проводят при $\sim 180^{\circ}\text{C}$. Этот метод синтеза галогенидов простой, эффективный, и подходит для крупномасштабного массового производства. Целью работы на этот период является получение твердых электролитов на основе Li_3InCl_6 , допированных анионами фтора (F^-) и катионами олова (Sn^{2+}) с использованием метода механохимического синтеза и жидкокристаллического синтеза, а также характеризация полученных материалов методом РФА, СЭМ и изучение их транспортных свойств.

Механохимический синтез твердых электролитов Li_3InCl_6 , $\text{Li}_3\text{InCl}_{5.6}\text{F}_{0.4}$ и $\text{Li}_3\text{In}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Cl}_{5.4}\text{F}_{0.4}$ был выполнен в планетарной шаровой мельнице PM100 Retsch, а твердые электролиты Li_3InCl_6 и $\text{Li}_3\text{InCl}_{5.6}\text{F}_{0.4}$ получены также с использованием жидкокристаллического синтеза. Синтезированные образцы изучены методом рентгенофазового анализа, определен их фазовый состав, рассчитаны параметры элементарных ячеек и размеры кристаллитов. На рентгенограммах образца после 9 часов механохимической обработки и образца, полученного методом жидкокристаллического синтеза, наблюдается исключительно фаза Li_3InCl_6 с моноклинной структурой. Морфология образцов исследовалась с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Температурные зависимости электропроводности синтезированных твердых электролитов исследованы методом импедансной спектроскопии и рассчитаны энергии активации. Ионная проводимость полученных твердых электролитов при комнатной температуре достигает $\sim 10^{-4}$ См/см.

Публикации

- [1] Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025», 11–25 апреля 2025 г., Цзи Ц. «Механохимический синтез и физико-химические свойства твердых электролитов на основе Li_3InCl_6 », Москва, Российская Федерация, 2025.

Диагностика водородных связей по спектрам ЯМР на ядрах ^{31}P

Чакалов Э. Р.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант III года обучения, специальность 1.4.4. Физическая химия
e-mail: st086266@student.spbu.ru

Научный руководитель: д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической органической химии
Института химии СПбГУ Толстой П. М.

В настоящем отчетном докладе приведены итоги работы за IV–V семестры обучения согласно поставленным задачам индивидуального плана работы аспиранта. Обсуждаются следующие результаты.

1. Экспериментальные результаты низкотемпературных ЯМР-исследований кооперативности водородных связей $\text{OH}\cdots\text{O}^\ominus$ и $\text{O}^\ominus\cdots\text{HN}^\oplus$ в низкомолекулярных комплексах гомосопряженных анионов диметилфосфиновой кислоты с замещенными пиридинами (рис. 1). Завершение работы в этом направлении с подготовкой публикации запланировано на четвертый год обучения.

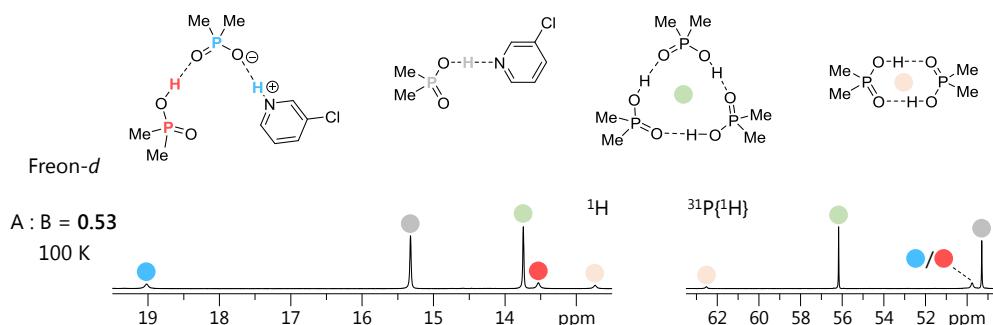


Рисунок 1. Низкотемпературные ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектры ЯМР комплексов Me_2POOH с $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl}$.

2. Теоретические результаты ангармонического анализа колебаний мостиковых протонов в цепях водородных связей $\text{OH}\cdots\text{O}^\ominus$, образуемых гомосопряженными анионами селеновой кислоты в комплексах с N-гетероциклическими в кристаллическом состоянии (рис. 2). Работа в этом направлении завершена и опубликована в V семестре [1].

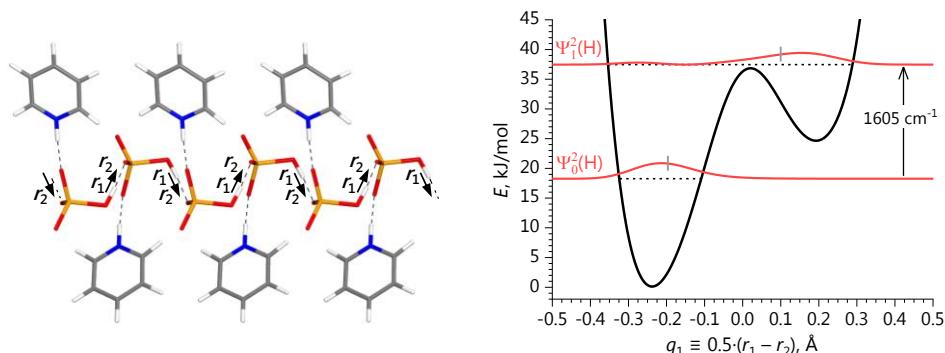


Рисунок 2. Асимметричный двуямный потенциал когерентного квази-адиабатического переноса мостиковых протонов в бесконечной цепи связей $\text{SeO}-\text{H}\cdots\text{OSe}$.

Публикации

[1] R. Beccaria, A. Pizzi, E. Chakalov, G. Resnati, and P. Tolstoy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2025 (accepted manuscript, DOI: 10.1039/D5CP01211B).

Связь с научными проектами: Исследование в обоих направлениях выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 23-13-00095).

БЕСКОНТАКТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ КАТУШКИ ИНДУКТИВНОСТИ
Юськина Е.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.2 Аналитическая химия
e-mail: st070811@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Кирсанов Д.О.

Химические сенсоры представляют собой перспективный класс аналитических устройств, обладающих рядом преимуществ, включая простоту конструкции, экономическую эффективность изготовления, компактные размеры и возможность миниатюризации. Однако традиционные сенсорные системы, основанные на принципе прямого контакта чувствительного элемента с анализируемой средой, демонстрируют ряд существенных ограничений. К ним относятся деградация чувствительного слоя при длительной эксплуатации, необходимость регулярной калибровки и регенерации активной поверхности, а также потенциальное загрязнение образца. В связи с этим, особый научный и практический интерес представляет разработка новых поколений химических сенсоров, функционирующих в полностью бесконтактном режиме измерения.

Недавно нами был предложен вариант реализации метода бесконтактной кондуктометрии, в котором регистрируется спектр отклика на разных частотах переменного тока (2–112 МГц). Физическая основа метода заключается в том, что когда анализируемый образец в пробирке помещается в катушку индуктивности, он становится ее сердечником и изменяет ток, протекающий через катушку. Конструктивно сенсорная система включает три основных модуля: высокочастотный генератор переменного тока с аналого-цифровым преобразователем, измерительную катушку индуктивности с оптимизированными геометрическими параметрами, и приемник сигнала. Получаемый спектр представляет собой многопараметрическую функцию, зависящую от проводимости, диэлектрической проницаемости, ёмкости образца и его магнитных свойств.

Влияние этих параметров на аналитический сигнал дает дополнительную информацию об образце по сравнению с простыми кондуктометрическими измерениями. Для проведения качественного/количественного анализа спектры обрабатываются методами машинного обучения, например, используются метод главных компонент (МГК) или метод проекции на латентные структуры (ПЛС).

В докладе будут представлены наши последние результаты по изучению применимости сенсора для различных аналитических задач. Устройство является многофункциональным и может быть использовано для: изучения свойств глубоких эвтектических растворителей; а также распознавания бактериальных/клеточных культур, получения кривых роста таких культур.

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ МУЛЬТИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Ян Сайхэ

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
аспирант 1 года обучения, специальность 1.4.15 Химия твердого тела
e-mail: st124095@student.spbu.ru
Научный руководитель: д.х.н., профессор Маньшина А.А.

В течение первого года обучения в аспирантуре основными задачами научно-исследовательской работы стали изучение литературы по теме диссертационного исследования, оценка современного состояния исследований в области лазерного синтеза многокомпонентных металлических систем и высоконентропных сплавов, а также обзор существующих методов очистки образцов после синтеза. Кроме того, в задачи входило исследование условий лазерного синтеза, разработка и оптимизация методик проведения экспериментов. Особое внимание уделялось тестированию электрохимических свойств синтезированных образцов, что стало основой для дальнейшей оптимизации экспериментов. В процессе работы также была подготовлена и написана часть введения к диссертации.

На первом этапе научно-исследовательской работы был проведён подробный анализ литературных источников по теме диссертационного исследования, рассмотрены современные подходы к лазерному синтезу многокомпонентных металлических систем и высоконентропных сплавов. Определено текущее состояние исследований, изучены основные методологии, применяемые в данной области.

Была разработана и апробирована методика экспериментальных исследований, включающая серию работ по лазерному синтезу образцов, подбору оптимальных параметров лазерного воздействия, выбору эффективных методов очистки, а также циклическое вольтамперометрическое тестирование электрохимических свойств с целью оценки каталитической активности в щелочной среде. Полученные результаты заложили прочную методологическую основу для дальнейшей оптимизации экспериментов и разработки синтетических подходов.

Была разработана и апробирована методика лазерно-индуцированного осаждения из глубоких эвтектических растворителей для синтеза системы Fe/Co/Ni/Cu. В качестве прекурсора использовался глубокий эвтектический растворитель (ГЭР) на основе хлорида холина и винной кислоты с добавлением солей целевых металлов; в качестве подложек — 2 вартанта пористого титана с размерами пор 5 и 30 мкм. Проведена серия экспериментов с варьированием лазерных параметров, в результате чего были определены оптимальные условия синтеза.

Для полученных образцов были протестированы девять различных методов очистки. Экспериментально установлено, что наилучший результат достигается при комбинации кипячения в течение 10 минут с последующей электрохимической очисткой. Такой подход позволил значительно снизить содержание основной примеси - хлора (до 0,48 ат.%).

Для образцов на титане с различной пористостью были исследованы электрохимические характеристики (катализическая активность в реакции выделения водорода, HER), включая сравнение одностороннего и двустороннего нанесения покрытий, а также различных режимов лазерного синтеза. Результаты показали, что двустороннее нанесение улучшает характеристики. На титане с крупными порами (30 мкм) наилучшие характеристики продемонстрировал образец, полученный методом «4+1» (в данном методе сначала на поверхность без нанесения глубокого эвтектического растворителя проводится лазерная обработка с мощностью 80% и скоростью сканирования 2 мм/с, затем наносится глубокий эвтектический растворитель, после чего проводится повторная лазерная обработка с мощностью 90% и скоростью сканирования 10 мм/с), с перенапряжением 338 мВ. На титане с мелкими порами (5 мкм) лучший результат показал образец, полученный методом «4+2» (в этом случае также сначала проводится лазерная обработка без ГЭР при мощности 80% и скорости 2 мм/с, затем наносится ГЭР, после чего применяется лазерная обработка с мощностью 90% и увеличенной скоростью сканирования 30 мм/с), с перенапряжением 333 мВ.

Результаты заложили основу для дальнейшей оптимизации экспериментов. Также была подготовлена и написана вступительная часть диссертации.

Связь с научными проектами: Исследование выполнено в рамках гранта JSF HUST 2024: ID: 121071069 «Сверхбыстрое легирование поверхности и дизайн электродов с помощью лазерного синтеза для высокоеффективного производства "зеленого" водорода»