МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ШКОЛА ХИМИЧЕСКИХ И БИОМЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

СХС-2025

Материалы II Сибирского химического симпозиума

20–24 октября 2025 г.

Томск 2025

УДК 000.00
ББК 00(0)0л0
Э00

СХС-2025 : материалы II Международного Сибирского химического симпозиума
Э00 (г. Томск, 20−24 октября 2025 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2025. − 322 с.

ISBN 978-5-0000-000-0

В сборнике представлены материалы II Международного Сибирского химического симпозиума (СХС-2025). В материалах симпозиума обсуждается современное состояние исследований в области химических наук в России. Значительное внимание уделено дизайну новых материалов с заданными свойствами, а также химии элементоорганических соединений. Описаны передовые методы органического синтеза и современные подходы к кристаллохимическому дизайну и супрамолекулярной химии для создания функциональных систем. Особый интерес представляют исследования в области химии молекулярных магнетиков и разработка эффективных систем катализа. Следует отметить также широкое применение методов машинного обучения для прогнозирования свойств соединений и оптимизации процессов. Значительная часть работ посвящена применению достижений медицинской химии для создания новых биологически активных веществ и фармацевтических субстанций.

УДК 000.00
ББК 00(0)0л0

Редакционная коллегия

М.Е. Трусова, доктор химических наук, профессор, директор ИШХБМТ ТПУ;
П.С. Постников, доктор химических наук, профессор ИШХБМТ ТПУ;
Н.С. Солдатова, кандидат химических наук, доцент ИШХБМТ ТПУ;
К.А. Никифорова, младший научный сотрудник ИШХБМТ ТПУ;
Д.А. Коголев, младший научный сотрудник ИШХБМТ ТПУ.

Оргкомитет конференции:
634050, Томск, пр. Ленина, д. 43а, ауд. 101,
ИШХБМТ ТПУ
Тел. +7-952-809-04-39
e-mail: scs@tpu.ru
https://scs.tpu.ru/

ISBN 978-5-0000-000-0
© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2025

ОРГАНИЗАТОРЫ

Сопредседатели:
Трусова Марина Евгеньевна – проф., д-р хим. наук, директор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета, г. Томск, Россия
Постников Павел Сергеевич – д-р хим. наук, проф. Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета, г. Томск, Россия

Организационный комитет:
Коптюг Игорь Валентинович – чл.-корр. РАН, проф., д-р хим. наук, зав. лаб. магнитно-резонансной микротомографии института «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Федин Владимир Петрович – чл.-корр. РАН, проф., д-р хим. наук, гл. науч. сотр. Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Салахутдинов Нариман Фаридович – чл.-корр. РАН, проф., д-р хим. наук, рук. отдела медицинской химии Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Федин Матвей Владимирович – проф. РАН, д-р физ.-мат. наук, ВРИО директора института «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Брылев Константин Александрович – проф. РАН, д-р хим. наук, директор Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Багрянская Елена Григорьевна – проф., д-р физ.-мат. наук, директор Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Иванов Андрей Викторович – д-р хим. наук, директор Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Россия
Адонин Сергей Александрович – проф. РАН, д-р хим. наук, зам. директора по научной работе Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Россия
Юсубов Мехман Сулейман оглы – проф., д-р хим. наук, проф. Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета, ген. директор ООО «НГК-Томск», г. Томск, Россия
Шмидт Александр Фёдорович – проф., д-р хим. наук, ректор Иркутского государственного университета, г. Иркутск, Россия

ГЕНЕРАЛЬНЫЕ СПОНСОРЫ

СИБУР

LABSPACE®
ЛАБОРАТОРНОЕ ПРОСТРАНСТВО БУДУЩЕГО

GRAULAB
ЛАБОРАТОРНАЯ МЕБЕЛЬ

СПОНСОРЫ

СОВЕХЛАБ
КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ

Лаб Концепт

ХИММЕД

ИХТЦ

imc
INDUSTRIAL MONITORING AND CONTROL

ЛАБТЕСТ
LABTEST

MILLAB
GROUP

ЭЛЕМЕНТ

WIGGENS
THE MAGIC MOTION

ЦветХром®

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

РХО
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
ОСНОВАНО В 1868 Г.

приоритет

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ 19

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ 21

Engineering 2D material interfaces at the nanoscale for advanced functionality 21
R.D. Rodriguez, H. Tran-Tuan, D. Cheshev, E. Sheremet

Fine-tuning properties of biocompatible carbon-polymer composites..... 23
E. Sheremet, I. Petrov, M. Fatkullin, E. Abyzova, E.M. Dogadina, R.D. Rodriguez

Потенциал перфторированных ароматических тиолов в химии благородных металлов 25
П.А. Абрамов

Электрофильная и электроциклическая активация нитроалканов и нитроалкенов – путь к практически значимым соединениям..... 27
А.В. Аксенов, Д.А. Аксенов, Н.А. Аксенов, Н.А. Арутюнов

Водородные и тетрельные связи в химии гидридов 28
Н.В. Белкова, В.А. Куликова, Д.В. Седлова, Е.И. Гуцул, Е.С. Шубина

Искусственный интеллект, вирусы и блондинки..... 30
С.С. Борисевич, О.И. Яровая

Спин-меченные и люминофоро-меченные органокатализаторы 32
С.З. Вацадзе

Новые подходы к созданию синергетических препаратов для комплексной противоопухолевой терапии 34
К.П. Волчо

Активированные алкины в синтезе азотсодержащих гетероциклов..... 35
Л.Г. Воскресенский

«Универсальный конфигуратор» супрамолекулярных гибридов 36
М.А. Калинина

Комплексы металлов для литографии высокого разрешения..... 38
М.А. Кискин

ЯМР спектроскопия и томография процессов гидрирования молекулярным водородом 39
И.В. Коптюг

Перегруппировки хиноксалин-2-онов и родственных гетероциклов в синтезе бигетероциклических систем 41
В.А. Мамедов

Фталоцианины в катализе 43
А.Г. Мартынов

Электроотрицательность, химическая жесткость и реакционная способность элементов: Старые понятия и новые идеи 45
А.Р. Оганов, М. Костенко, Д. Новоселов, С. Дун

Альтернативные жидкие топлива: Вызовы и достижения 47
П.А. Стрижак

Диагностика невалентных взаимодействий по химическому сдвигу ^{31}P ЯМР 49
П.М. Толстой, Э.Р. Чакалов, О. Алкхудер, К.И. Морозова, В.В. Муллоярова, А.С. Антонов, Е.Ю. Тупикина

Дизайн высокоспиновых молекул 51
Е.В. Третьяков, И.А. Заякин, А.М. Зимина, Н.П. Грицан, П.В. Петунин, П.С. Постников, А.С. Богомяков, Г.В. Романенко

Новые возможности ЭПР в исследовании металл-органических каркасов: От спектроскопии к приложениям 53
М.В. Федин, Я.Н. Альбрехт, А.А. Язикова, А.С. Порываев

Как химик управляет энергией: Последние достижения в органической электрохимии и энергоемком материаловедении 55
Л.Л. Ферштат

Увлекательный мир каталитического дегидрирования амин-боранов 56
О.А. Филиппов, Е.С. Шубина

Возможности и ограничения анализа больших наборов кинетических данных методами машинного обучения в исследованиях каталитических реакций 58
А.Ф. Шмидт, Е.В. Ларина, А.А. Курохтина, Н.А. Лагода

Интермедиаты каталитических процессов с участием элементного фосфора 60
Д.Г. Яхваров

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ 61

Неклассическая координационная химия третичных фосфинов, арсинов и стибинов 61
А.В. Артемьев, А.Ю. Баранов

Анализ данных на службе в органическом синтезе 63
О.И. Афанасьев, Д.А. Чусов

Типы химических связей, формирующихся на дефектных поверхностях: Сорбция и хемосорбция 64
Е.В. Барташевич, Ю.В. Матвейчук, С.А. Созыкин

Магнитно-структурные переходы в гетероспиновых комплексах Cu(II) с имидазолил-замещенными нитроксилами 66
А.С. Богомяков

Возможности масс-спектрометрии высокого разрешения для анализа органических реакций 68
Ю.В. Бурыкина, В.П. Анаников

Адсорбционно-индуцированная сегрегация в биметаллических катализаторах как инструмент управления каталитическими свойствами 69
А.В. Бухтияров, М.А. Панафидин, И.С. Машковский, И.П. Просвирин, Я.В. Зубавичус, В.И. Бухтияров, А.Ю. Стахеев

Использование катализаторов на основе неблагородных металлов для «one-pot» синтеза органических молекул из полупродуктов превращения биомассы в проточных условиях 70
Г.А. Бухтиярова, А.Л. Нуждин, М.В. Бухтиярова, И.В. Шаманаев

Биорефайнинг лиственницы сибирской 72
А.В. Васильев

Методы создания связей C-C и C-гетероатом с использованием окислительных систем различной природы 73
В.А. Виль, Я.А. Барсегян, Д.В. Шуингалиева, С.С. Гришин, А.О. Терентьев

Амбифильные азот- и фосфорсодержащие гетероциклы в синтезе (поли)циклических систем 75
А.С. Газизов, Е.А. Кузнецова, А.З. Камалетдинов, А.В. Смолобочкин, А.В. Залалтдинова, Ю.М. Садыкова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик

Комплексы металлов подгруппы никеля с неинноцентными пинцерными лигандами для эффективных (электро)каталитических процессов 77
З.Н. Гафуров, Н.В. Белкова, Д.Г. Яхваров

Люминесцентные комплексы переходных металлов с фосфорорганическими лигандами 79
Е.В. Грачева

Каталитический эффект субнаноразмерных пор и роль специфических сайтов связывания кеплерата {Mo_{132}} в актах молекулярного распознавания на примере солей диарилиодония 81
К.В. Гржегоржевский, С.А. Ионин, О.С. Ельцов, П.С. Постников, Н.С. Солдатова

Золото-катализируемая дифункционализация алкинов 83
А.Ю. Дубовцев

Активированные двойные связи в синтезе пятичленных гетероциклов 84
И.В. Ефимов, Л.Г. Воскресенский

Дитиокарбаматы и дитиокарбонаты металлов как строительные блоки
в кристаллохимическом дизайне 86
Д.М. Иванов, Л.Е. Зеленков

Жидкофазная электронная микроскопия:
Новый этапв изучении динамического катализа..... 88
А.С. Кашин

Электронные эффекты в конформационном анализе
сэндвичевых соединений переходных металлов..... 90
С.Ю. Кетков

Комплексы металлов платиновой группы с диаминокарбеновыми лигандами:
От фундаментальных свойств к прикладным решениям 92
М.А. Кинжалов

Фотокатализаторы на основе наноструктурированных 2D-материалов
для восстановления углекислого газа..... 94
А.В. Журенок, Р.Ф. Алексеев, Д.Б. Васильченко, Е.А. Козлова

Хиральные комплексы никеля (II) в качестве платформы
для синтеза аминокислот и создания энантиоселективного сенсора..... 96
В.А. Ларионов, З.Т. Гугкаева, Н.В. Столетова, Р.А. Зильберг, В.И. Малеев

Дизайн фотофармакологических агентов и их наногибридов
по принципу «все включено»..... 98
А.А. Маньшина, А.В. Егорова, А.Г. Пилип,
И.Е. Колесников, Г.И. Бикбаева

Трое в «потоке», не считая реагентов: Органокатализатор,
биорастворитель и свет – на пути к «зелёному» синтезу 100
Е.Н. Боронин, С.Е. Кауркина, А.А. Ушакова, А.С. Большаков, А.В. Нючев

Разработка материалов для сорбционно-каталитических процессов
в газохимии 102
Д.И. Потемкин

NHC-модифицированные наночастицы металлов: Синтез, стабильность,
каталитическая активность..... 104
Д.О. Прима, Р.О. Паньков, А.М. Ханипова, В.П. Анаников

Новые подходы к синтезу комплексов с пероксидом водорода..... 105
П.В. Приходченко

Исследование влияния гипотермического агента на метаболизм животных..... 106
А.Д. Рогачев, М.Э. Модельская, Н.С. Ли-Жуланов, М.В. Хвостов, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахутдинов

Rh(II)-катализируемые реакции 1-сульфонил-1,2,3-триазолов для синтеза азотсодержащих гетероциклов..... 107
Н.В Ростовский, Н.А. Мошненко, Г.Д. Титов

Комплексы никеля и платины в синтезе фосфор- и кремнийорганических соединений..... 109
И.Ф. Сахапов, З.Н. Гафуров, Е.Е. Левина, А.А. Загидуллин, Д.Г. Яхваров

1,2,5-Халькогенадиазолы, их анион-радикальные соли, молекулярные и анионные комплексы 111
Н.А. Семенов, Е.А. Радюш

ЦНС активные молекулы с липофильными фрагментами..... 113
Е.В. Суслов, Е.С. Можайцев, А.А. Мункуев, К.Ю. Пономарев, П.Е. Рогозин, А.Ю. Филиппова, М.П. Питухин, Ю.В. Мешкова, Ю.Р. Александрова, М.Е. Неганова, А.В. Павлова, С. Драгоманова, Л. Танчева, Й. Рейниссон, И.В. Сорокина, К.П. Волчо, Т.Г. Толстикова, Н.Ф. Салахутдинов

Реакции [4+1]-аннелирования илидов серы с азот-кислородными гетеродиенами для построения стереохимически сложных каркасов 115
И.В. Окладников, П.Ю. Ушаков, А.Ю. Сухоруков

Молекулярные и ионные комплексы галогенов..... 117
А.Ю. Тимошкин

Структурная гибкость и люминесценция гетеролигандных комплексов Cu(I) и Ag(I) на основе производных пиразола..... 119
А.А. Титов, О.А. Филиппов, Е.С. Шубина

Электрохимия как предиктивный инструмент в изучении органических, металлорганических и наноматериалов 120
М.Н. Хризанфоров, А.П. Самороднова, В.П. Анаников

Как уменьшить загрузку катализатора? 122
Д.А. Чусов, О.И. Афанасьев, Ф.С. Клюев, К.О. Бирюков, Е.С. Подъячева, А.Р. Фаткулин, А.С. Козлов, И.В. Смирнов, М.А. Лосев, А.И. Балалаева

Органические пероксиды: Современные синтетические стратегии и биологическая активность..... 123
И.А. Ярёменко, В.Е. Дмитриева, Ю.Ю. Белякова, П.С. Радулов, А.О. Терентьев

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ..... 125

Новые бинарные полихалькогениды металлов 5 группы 125
С.Б. Артемкина, А.А. Полтарак, П.А. Полтарак

Комплексные соединения железа (III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов 127
Д.О. Блинов, А.К. Матюхина, Ю.К. Воронина, Н.Н. Ефимов, Е.Н. Зорина-Тихонова, М.А. Кискин, И.Л. Еременко

Получение *мета-нидо*-карборана и варианты его модификации 129
Е.В. Богданова, С.В. Ширин, М.Ю. Стогний

Фотохимический подход для трифторметилирования (гетеро)ароматических соединений с использованием трифторуксусного ангидрида 131
Е.Н. Боронин, С.Е. Кауркина, А.В. Нючев

Реакция сложных эфиров с тионилхлоридом в присутствии хлоридов металлов 132
А.Н. Бояндин, Е.Н. Тюлькина

Дизайн фотоактивируемых соединений на основе остова BODIPY 134
М.А. Панфилов, Д.А. Рыкунов, И.В. Лякишева, С.С. Кащеева, А.Е. Москаленский, А.Ю. Воробьев

Гомолиз алкоксиаминов как удобный инструмент в исследованиях механизма плазмон-активируемых реакций 135
Д.Е. Воткина, А. Горбунова, О.А. Гусельникова, П.В. Петунин, С. Марк, П.С. Постников

Синтез пространственно-затрудненных фенолов с терминальными алкинильными/азидными группами: Редокс-активные платформы в дизайне новых противоопухолевых агентов 137
Э.М. Гибадуллина, А.М. Шакиров, Н.Х.Б. Чан, М.Е. Неганова, А.Д. Волошина, М.Н. Хризанфоров, Е.А. Чугунова, А.С. Газизов, А.Р. Бурилов, И.В. Алабугин

In silico скрининг пористых кристаллических материалов для задач газоразделения 139
И.В. Гренев

Известковые абсорбенты CO_2, модифицированные углеродными нанотрубками и полиэтиленоксидом 141
В.С. Деревщиков, Б.Л. Мороз, А.О. Неопулос-Ким, И.Ф. Аллерборн, В.Л. Кузнецов, С.И. Мосеенков

Металлоорганические производные элементов 11 группы с открытой оболочкой: От синтеза к молекулярному дизайну 143
И.А. Заякин, Е.В. Третьяков

Каталитическое действие феррита цинка
на озонолитическое окисление фенола 145
А.А. Звеков, А.В. Каленский, В.А. Качурин, А.В. Иванов, К.А. Корчуганова

Структурные особенности и молекулярный магнетизм комплексов
3d-металлов (Mn, Fe, Co, Ni) с малонат-анионами,
содержащими циклические заместители 147
*Е.Н. Зорина-Тихонова, А.К. Матюхина, Д.О. Блинов,
М.А. Кискин, И.Л. Еременко*

Фталоцианины в реакциях переноса карбена:
Влияние заместителей и металлоцентров 149
*А.П. Кройтор, А.Д. Дмитриенко, С. Туллек, Е. Барбера, Д.А. Рябошапка,
П. Афанасьев, А.Г. Мартынов, Ю.Г. Горбунова,
А.Ю. Цивадзе, А.Б. Сорокин*

Разработка и изучение механизма реакций иминиевых электрофилов
с производными ацетофенона как новый путь
к образованию бис-оснований Манниха 151
Е.С. Кудряшова, М.А. Ярушина, В.Ф. Отвагин, А.Ю. Федоров

Полиазотные гетероциклические соли на основе триазольного
и тетразольного фрагментов: Синтез и свойства 153
А.А. Ларин, К.М. Большаков, Л.Л. Ферштат

Тиоцианатные ионные жидкости для процесса разделения углеводородов 155
*Т.И. Магсумов, Я.Е. Чумаков, Б.Р. Гайнутдинов, И.А. Андреев,
И.В. Трушков, И.А. Седов*

Новый водорастворимый хиноксалинопорфиразин:
Синтез и фотофизические свойства 157
*И.А. Михеев, А.В. Ягодин, А.Г. Мартынов,
Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе*

Тиакаликс[4]арены как универсальные строительные блоки
для дизайна кристаллических материалов с настраиваемыми свойствами 158
*А.С. Овсянников, И.Д. Шутилов, А.А. Иова,
С.Е. Соловьева, И.С. Антипин*

Влияние полярности растворителя на комплексы молекул галогенов
с основаниями Льюиса 160
А.В. Помогаева

Структурные, оптические и электрохимические характеристики
полициклических 1,2,5-халькогенадиазолов с серой и селеном
в нейтральных и анион-радикальных состояниях 161
*Е.А. Радюш, В.М. Коршунов, А.И. Ферулёв, И.Г. Иртегова,
И.К. Шундрина, Н.А. Семенов, И.В. Тайдаков,
Л.А. Шундрин, А.В. Зибарев*

Диазатрипиррины как продукты гидролитического расщепления
и деборирования субфталоцианинов бора (III) 163
И.А. Скворцов, А.М. Фазлыева, П.А. Стужин

Стереоселективный синтез аминокислот
посредством активации связи C-H α-аминогруппы 165
Е.В. Степанова, Г. Алви, А.И. Шацкий, М.Д. Кэркэс

Сорбенты для поглощения углекислого газа
на основе N-модифицированных стекловолокнистых материалов 166
А.П. Сукнёв, Е.В. Ковалёв, Б.С. Бальжинимаев

Катализаторы метанирования CO_2 на основе никеля
и углеродных нановолокон 168
*А.П. Сукнёв, А. Тюрина, И.Ф. Аллерборн, С.Д. Афонникова,
И.В. Мишаков, В.С. Деревщиков*

Пьезо- и магнитоэлектрические материалы для тканевой инженерии 170
*Р.А. Сурменев, М.А. Сурменева, Р.В. Чернозем, Л.Е. Шлапакова,
А.А. Фетисова, Ю.Р. Мухортова*

Имиды, содержащие один или два цимантренилалкильных
фрагмента, – новый класс электрон-акцепторных материалов
с изменяемыми свойствами 172
Л.Н. Телегина, Е.С. Келбышева

Тонкие плёнки петропорфиринов для органической электроники 174
В.В. Травкин, М.Р. Якубов, А.Г. Шатило

Получение циклопентана из дициклопентадиена
в совмещенном процессе каталитической реакционной ректификации 176
М.П. Филина, Ф.А. Байгузин

Циклогексанол как донор водорода 178
А.А. Филиппов, Д.Е. Насохов, В.М. Ануфриева, О.Н. Мартьянов

Мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема
как платформа для создания многофункциональных наноструктур 180
*Е.М. Шишмакова, В.И. Фельдман, И.А. Баранова,
В.М. Рудой, О.В. Дементьева*

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ 182

Synthesis of hypervalent iodine salts for the functionalization of carbohydrates 182
E.A. Amhanokhai, G.V. Bekker, E.V. Stepanova

Рост кристаллов $Na_2W_2O_7$, легированных ионами Tb и Yb, с различной
концентрацией низкоградиентным методом Чохральского и их свойства 183
М.А. Артемьева, В.Д. Григорьева

Синтез и структура кристаллов полимолибдатов цезия – потенциальных фотонных материалов 185
Е.Д. Базанова

Синтез, строение и биологическая активность координационных соединений цинка с производными 3-арилиден-1-пирролина 187
Д.О. Блинов, О.В. Зверева, А.Д. Волошина, Б.Ф. Гарифуллин, Е.Н. Зорина-Тихонова, Ю.К. Воронина, И.Л. Еременко

Моделирование размещение катионов в структуре цеолитов FAU на основе их химического состава 189
М.Е. Бобков, А.Д. Иванов, А.И. Ульянкина, И.В. Гренев

Разработка метода синтеза гетарилтриазенов с 3,3-динитроазетидиновым фрагментом 191
К.М. Большаков, Д.Д. Дегтярёв, А.Д. Шуваев, Л.Л. Ферштат

Влияние нековалентных взаимодействий на агрегацию литийорганических соединений: Квантово-химическое исследование 193
В.А. Верхов, Е.Ю. Тупикина

Полиморфные модификации пентагалогенидов 4d- и 5d-металлов: Роль магнитной анизотропии и галогенных связей в формировании дальнего магнитного порядка 195
А.А. Воробьёва, А.И. Болталин, Т.М. Васильчикова, К.А. Лысенко, А.Н. Васильев, О.С. Волкова

S-алкилирование 7,8-диметокси-1-арил-3,5-дигидро-4*H*-2,3-бензодиазепин-4-тионов 197
В.Ю. Попов, Н.В. Глиняная, М.А. Орлов

Фотохимический синтез золотосодержащих наночастиц 199
Н.Б. Егоров, С.Ф. Гончарова, Е.С. Клюшова, Е.М. Глебов, В.В. Семионова, Ю.А. Беликов

Фосфиновые лиганды на основе имидазола с «гибким стерическим объёмом» в реакциях кросс-сочетания C-N и C-O 201
Н.О. Гребенников, Д.О. Прима, А.С. Сильверстов, В.П. Анаников

Кристаллизация сложных полимолибдатов лития и натрия в условиях низких градиентов температуры 203
В.Д. Григорьева, Л.А. Балян

Энантиоселективное циклопропанирование стиролов, катализируемое хиральным фталоцианинатом рутения: Роль слабых нековалентных взаимодействий 205
А.А. Дмитриенко, А.П. Кройтор, А.Г. Мартынов, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе, А.Б. Сорокин

Синтез молекул семейства куркулигозидов 207
И.А. Дорошенко, Н.А. Пеннер, С.Д. Раздобурдин, Е.В. Степанова

Исследование криогеля N-карбоксиэтилхитозана, сшитого глутаровым альдегидом, в качестве системы доставки биоудобрений 209
А.А. Дранников, М.Е. Савенко, А.А. Пронченко, А.А. Агеева, А.В. Пестов, Е.А. Литвинова

Углеродные магнитные адсорбенты..... 211
А.А. Звеков, А.В. Каленский, А.В. Иванов, К.А. Корчуганова, С.А. Яковлев

Определение распределения пор по размерам из изотерм адсорбции с помощью методов машинного обучения 213
А.Д. Иванов, И.В. Гренев

Влияние π-стэкинга на кристаллическую упаковку и геометрию координационной сферы иона металла в магнитоактивных комплексах Ln(III) на основе бис-хелатных N_2O_2-донорных (тиа)каликс[4]аренов..... 215
А.А. Иова, Ю.В. Стрельникова, А.С. Овсянников, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин

Исследование октахлорзамещенных фталоцианинов металлов как активных слоев для хеморезистивных сенсоров аммиака..... 217
Т.А. Камдина, Д.В. Бонегардт, Д.Д. Клямер

Разработка корреляционных уравнений для количественной оценки геометрии и прочности водородных связей OHO, NHN и OHN с учётом квантовой делокализации мостикового протона..... 219
М.В. Капланский, П.М. Толстой, Е.Ю. Тупикина

Взаимосвязь структуры и каталитической активности дибензогалолиевых солей..... 221
О. Киселев, Н.С. Солдатова, П.С. Постников

Синтез двузарядных иодониевых катионов и их структура 223
Е.В. Князева, Н.С. Солдатова, П.С. Постников

Исследование реакции гомолитического разрыва связи C-N в алкилвердазилах 225
Е.С. Ковальская, А.Е. Курцевич, Д.Е. Воткина, Р.Р. Валиев, П.С. Постников, П.В. Петунин

Гликозилированные алкоксиамины – новые агенты противораковой терапии... 227
Ю.А. Колесникова, Д.Д. Эськова, А.А. Абрамов, Е.В. Плотников, Е.В. Степанова, П.В. Петунин, П.С. Постников

Роль симметрии кристаллических структур
при оценке термодинамических свойств методами машинного обучения 229
А.В. Кравцов, Р.А. Еремин, И.С. Хумонен, С.А. Буденный

Структурный дизайн новых композиционных материалов
водородной энергетики на основе гидрида магния с наномодификаторами 231
*В.Н. Кудияров, М.А. Кругляков, Р.С. Лаптев, Р.Р. Эльман,
Н. Курдюмов, А. Кенжиев*

Разработка новых эффективных хемосенсоров
на полимерной основе для обнаружения токсичных загрязнений 233
*А.А. Кудреватых, Т.П. Мартьянов, М.А. Мудрых, М.Э. Мусаев,
М.Ю. Митина, Л.С. Клименко*

Влияние тионирования на свойства триплетных состояний
периленбисимида: Взгляд через призму ВР ЭПР-спектроскопии..... 235
*И.В. Курганский, С. Чэнь, Ч. Чжуан, Ю. Хэ, Н. Рехмат, З. Махмуд,
Ц. Чжао, М.В. Федин, Л. Ло, Д. Эскудеро, Б. Дик*

Гибридные функциональные материалы из вторичного
полиэтилентерефталата и металл-органических каркасов для электроники 237
Е.А. Курцевич, Д.А. Коголев, М.И. Фаткуллин

Особенности надмолекулярной структуры солей барбитуровой
и 2-тиобарбитуровой кислот с имидазолом..... 239
А.П. Лакеев, Т.С. Сухих

Перспективные прекурсоры радиофармацевтических
лекарственных препаратов 241
А.В. Люляев

Применение релятивистских методов многоконфигурационной
квантовой химии для описания магнитных свойств комплексов Yb(III)
с органическими радикалами 243
С.В. Мальцева, Д.Е. Горбунов, Н.П. Грицан

Синтез и характеристика Ga-допированных наноструктур
как платформы для комбинированной терапии рака..... 245
А.М. Маматова, А.И. Бакшеев, Р.В. Чернозем

Новые материалы на основе полимеров с перестраиваемой матрицей 247
Е.Э. Манапова

Искусственный перикард из политетрафторэтилена (ПТФЭ) изготовленный
методом электроформования: Исследование местной реакции тканей
при имплантации 249
*Е.Ю. Мельник, Ш.Д. Ахмедов, В.А. Луговский, И.В. Степанов,
М.А. Ионова, Б.Н. Козлов, В.М. Бузник, Е.Н. Больбасов*

Псевдоциклические иодониевые соли в фоторедокс-катализируемой реакции формального [n+1]-циклоприсоединения изонитрилов 251
Н.М. Метальникова, Н.С. Антонкин, П.С. Постников

Кислород воздуха в роли зелёного окислителя в реакции дегидрирования имидазолинов..... 253
К.А. Мячина, Н.С. Солдатова, П.С. Постников

Высоконаполненные биметаллические Ni-Co катализаторы для деоксигенации модельных соединений лигнина в реакциях переноса водорода..... 254
Д.Е Насохов, А.А. Филиппов, Н.С. Нестеров, О.Н. Мартьянов

Перспективы илидов иодония на основе циклических соединений иода (III) в синтезе гетероциклов с использованием производных мочевин..... 256
Д.М. Носков, И.А. Миронова

Комплексы цинка (II) с аминофенилбензотиазольными лигандами: Структурные и спектроскопические аспекты..... 258
В.Е. Оленников, Т.С. Сухих

Трифторметилированные фуллерены в ПВДФ: Новый гибридный материал для регенеративной тканевой инженерии..... 260
Д.А. Петрухин, В.Д. Сальников, К.Э. Магомедов, С.И. Сулейманов, В.Н. Антипова, В.Г. Колесникова, А.А. Игнатов, Н.А. Романова, А.А. Горюнков, Р.Т. Усманов, М.В. Ломова, А.С. Омельянчик, В.В. Родионова

Разработка и исследование сорбентов на основе двойных гидроксидов лития и алюминия с легированием переходными металлами для извлечения лития из растворов 262
Н.А. Попонина, М.А. Мошкова

Функциональные энергонасыщенные материалы на базе 1,2,5-оксадиазоло[3,4-b]пиразинового каркаса 264
С.В. Портнов, А.Д. Шуваев, Л.Л. Ферштат

Внутримолекулярный перенос электрона без конъюгации: Новая концепция дизайна неинноцентных лигандов 266
И.В. Проломов, И.В. Алабугин, М.Г. Медведев

Механизмы реакций левулиновой кислоты и её лактонов с аренами в CF_3SO_3H..... 267
А.И. Пузанов, Д.Н. Закусило, И.А. Боярская, А.В. Васильев

Синтез новых конденсированных бициклических производных 1,2,5-халькогенадиазолов и изучение их строения и свойств..... 268
Н.С. Радаева, Е.А. Радюш, И.Г. Иртегова, Н.А. Семенов

Влияние скручивания волокон на кристалличность
поли-L-молочной кислоты 270
В.А. Рыбаков

Настройка сонофотокатализа в нанокомпозитах феррит-ПВДФ 272
В.Д. Сальников, С.Э. Ага-Тагиева, В.Г. Колесникова, П.А. Ершов, П.В. Швец, Ф.Ф. Оруджев, А.С. Омельянчик, В.В. Родионова

Катализатор на основе оксида Ag_2CuMnO_4 для окисления CO
при комнатной температуре в присутствии паров воды 274
Н.А. Соковиков, Д.А. Свинцицкий, Е.М. Славинская, С.В. Черепанова, А.И. Боронин

Дуализм серы в бифуркатных контактах Br···[S,S] с атомом брома:
Галогенная и халькогенная связи в рамках единой системы 276
М.А. Стожарова, А.А. Елисеева, Д.М. Иванов

Модификация N-ацетилгексаазаизовюрцитанов 1,2,3-триазолами
как стратегия создания новых биологически активных соединений 278
С.В. Строкова, Е.Ю. Шумилова

Диэтилдитиокарбаматы висмута (III) в образовании галогенных связей 280
М.Р. Субботина, Д.М. Иванов, Л.Е. Зеленков, Н.А. Бокач

Синтез, строение и свойства нитрозильных комплексов железа –
доноров NO, с лигандами ряда 1,3,4-оксадиазол-2 (3H)-тиола 282
Е.А. Сырейщикова

Сонофотокаталитическое разложение метиленового синего
с использованием магнитных нанокомпозитов $Ti_3C_2T_x/Fe_3O_4$ 284
Е.Ю. Тарасова, Н.Р. Шилов, С.Я. Драч, К.Э. Магомедов, В.В. Родионова

Окисление глюкопиранозидов до альдегидов и карбоновых кислот 286
А.Г. Фефелова, К.А. Дородных, Е.В. Степанова

Влияние акцепторных заместителей на физико-химические свойства
Au/BIAN-NHC комплексов 287
А.М. Ханипова, Р.О. Паньков, А.Г. Сон, Д.О. Прима, А.Э. Колесников, Н.М. Иванова, А.Н. Фахрутдинов, М.Е. Миняев, В.П. Анаников

Эфирные электролиты как ключ к реализации полностью металлических
анодов на основе висмута для литий-ионных аккумуляторов
с высокой плотностью энергии 289
А.А. Хизбуллин, И.В. Кутовая, О.И. Шматова

Пьезоэлектрические свойства полимерных композиционных мембран,
обладающих антимикробными свойствами, для регенерации слизистой
оболочки полости рта 291
У.В. Чернова, Т.Х. Тран, Е.Н. Больбасов

Влияния функционализации поверхности наночастиц $MnFe_2O_4$@$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ на их состав, структуру, магнитные и магнитоэлектрические свойства 293
П.В. Чернозем, Р.В. Чернозем, А.О. Уракова, М.А. Сурменева, Р.А. Сурменев

Изучение реакций диспропорционирования бис(4-нитрофенилацетата) и α-хлорзамещенных ацетатов три-*пара*-толилсурьмы методом ЯМР 295
Л.А. Шаталин, В.Р. Вахитов

Дериватизация 5-этил-5-фенил-I-о-фторбензоилбарбитуровой кислоты с последующим разделением диастереомеров как возможный метод разделения оптически активных барбитуратовых производных 297
И.А. Шепелев, В.Ю. Куксёнок

Полимерные композиты на основе PVDF, наполненные гетероструктурами $Ti_3C_2T_x$/ γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4 для сонокаталитического и фотокаталитического разложения метиленового синего 299
Н.Р. Шилов, С.Э. Ага-Тагиева, В.М. Рыбальченко, А.С. Омельянчик, К.В. Соболев, Р.Р. Айсин, В.В. Родионова, К.Э. Магомедов

Электроформованные скэффолды на основе полиоксибутирата и β-глицина с повышенным пьезоотикликом для тканевой инженерии 301
Л.Е. Шлапакова, М.А. Сурменева, Р.А. Сурменев

С-С сочетание с участием диацилпероксидов и комплексов марганца 303
Д.В. Шуингалиева, В.А. Виль, Е.С. Горлов, А.А. Акулов, М.В. Вараксин, А.О. Терентьев

Разработка и изучение новых соединений на основе гексаазаизовюрцитана, модифицированных бензимидазольными фрагментами 305
Е.Ю. Шумилова, С.В. Строкова

Построение обменно-связанной системы с помощью водородной и галогенной связи 307
М.К. Шуриков, Ю.А. Колесникова, П.А. Чернавин, Д.М. Иванов, К.А. Смирнова, Е.С. Ковальская, Д.Е. Горбунов, Н.П. Грицан, А.С. Богомяков, Е.В. Третьяков, С. Бургера, А. Фронтера, Д. Реснати, В.Ю. Кукушкин, П.В. Петунин, П.С. Постников

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 309

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ



Алабугин Игорь Владимирович

PhD, Профессор, Университет штата Флорида, г. Таллахасси, США

Анаников Валентин Павлович

Д.х.н., академик РАН, руководитель направления стратегии и развития, руководитель лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия





Калмыков Степан Николаевич

Д.х.н., вице-президент РАН, академик РАН, научный руководитель Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Максимов Антон Львович

Д.х.н., академик РАН, директор Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия



Федин Владимир Петрович

Д.х.н., академик РАН, заведующий лабораторией химии металл-органических координационных полимеров, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия





Федюшкин Игорь Леонидович

Д.х.н., академик РАН, директор Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, Россия
Директор АНО «Нижегородский НОЦ», г. Нижний Новгород, Россия

Бухтияров Валерий Иванович

Д.х.н., академик РАН, директор Федерального исследовательского центра Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия



КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

Engineering 2D material interfaces at the nanoscale for advanced functionality

R.D. Rodriguez, H. Tran-Tuan, D. Cheshev, E. Sheremet
Tomsk Polytechnic University, Lenina Av., 30, Tomsk, Russia, 634050
e-mail: raul@tpu.ru

Two-dimensional (2D) materials, such as graphene and transition metal dichalcogenides (TMDCs) like MoS_2 and GaSe, have been the focus of strong research interest during recent years due to their unique electrical, optical, mechanical, and chemical properties that are particularly expressed in their nanoscale forms. These properties make them highly promising materials for revolutionizing various technologies, including flexible electronics, sensing, catalysis, and biomedical applications. Given that surfaces and interfaces fundamentally dictate material properties and device performance, controlling and engineering their interfaces at the nanoscale is critical to unlocking new applications. In this presentation, we will discuss state-of-the-art approaches for 2D materials fabrication, their nanoscale interface engineering from the electrochemical exfoliation to achieving advanced functionalities. We will explore various strategies, including chemical functionalization through methods like covalent or non-covalent grafting, which can tailor surface properties and improve water dispersibility. In particular, we will discuss a pioneering approach developed in our group for integrating 2D materials with other nanomaterials, such as metal or metal oxide nanoparticles, to form hybrid composites and heterostructures [1–3]. These composites provide enhanced mechanical robustness, tunable electrical conductivity, and new synergistic functionalities [4, 5]. Therefore, our work on engineering 2D material interfaces at the nanoscale not only advances fundamental understanding of material properties but also opens new ways for developing next-generation technologies with enhanced performance and novel functionalities from catalysis to energy applications.

Acknowledgments
The work was supported by TPU development program Priority 2030.

References

1. Beyond graphene oxide: Laser engineering functionalized graphene for flexible electronics / R.D. Rodriguez, A. Khalelov, P.S. Postnikov [et al.] // Materials Horizons. – 2020. – Vol. 7, is. 4. – P. 1030–1041.

2. Textile electronics with laser-induced graphene/polymer hybrid fibers / A. Lipovka, M. Fatkullin, S. Shchadenko [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Vol. 15, is. 32. – P. 38946–38955.

3. Photoactivated defect engineering and nanostructure functionalization of MoS_2 *via* a photochemical Fenton process / T.-H. Tran, R.D. Rodriguez, A. Garcia [et al.] // Nanoscale. – 2025. – Vol. 17, is. 18. – P. 11721–11730.

4. Ultra-Robust flexible electronics by laser-driven polymer-nanomaterials integration / R.D. Rodriguez, S. Shchadenko, G. Murastov [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2021. – Vol. 31, is. 17. – P. 2008818.

5. Laser-engineered multifunctional graphene-glass electronics / R.D. Rodriguez, M. Fatkullin, A. Garcia [et al.] // Advanced Materials. – 2022. – Vol. 34, is. 43. – P. 2206877.

Fine-tuning properties of biocompatible carbon-polymer composites

E. Sheremet, I. Petrov, M. Fatkullin, E. Abyzova,
E.M. Dogadina, R.D. Rodriguez
Tomsk Polytechnic University, Lenina Av., 30, Tomsk, Russia, 634050
e-mail: esheremet@tpu.ru

Biocompatible electronics has a wide range of applications for health monitoring *via* wearable and implantable electronic systems. Carbon allotropes and its composites appear to be one of the safest substances that at the same time offer wide tunability of electronic properties. One could create fully-carbon electronics if a scalable technology is also provided. Here we are demonstrating a laser-based process to fabricate a large range of electronic components from the basic components of analogous electronics such as resistors [1], electrodes [2], coils, and antennas [3] to more complex devices such as electrochemical electrodes [4], thermocouples [5], and electrolyte-gated transistors [6] (fig. 1). This variety is achieved by controlling laser irradiation parameters [7], precursor [3, 5] and substrate composition, as well as electrochemical post-treatment [6]. Along with the fact that laser-based approach permits fabricating electronic components of arbitrary shapes, it opens up enormous prospects for this technology in the field of biocompatible electronics.

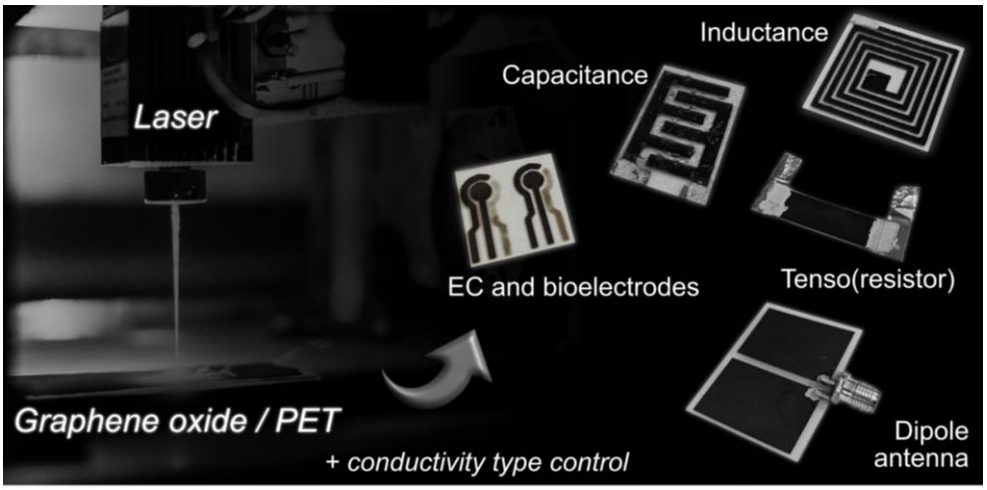


Fig. 1. Basic components of flexible electronic circuits made of carbon/polymer composites using laser integration

Acknowledgments

The work was supported by Russian Science Foundation grant № 22-12-20027 (https://rscf.ru/project/22-12-20027/) and the funding from Tomsk region administration, «Electronic components based on laser integration for the biocompatible/biodegradable flexible electronic devices», and Priority № 2030-NIP/IZ-007-0000-2022.

References

1. Integration of graphene into calcium phosphate coating for implant electronics / E. Dogadina, R.D. Rodriguez, M. Fatkullin [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2025. – Vol. 17, is. 9. – P. 13527–13537.

2. Smart graphene textiles for biopotential monitoring: Laser-tailored electrochemical property enhancement / M. Fatkullin, V. Menzelintsev, A. Lipovka [et al.] // ACS Sensors. – 2024. – Vol. 9, is. 4. – P. 1809–1819.

3. Transforming oil waste into highly conductive composites: Enabling flexible electronics through laser processing of asphaltenes / I. Petrov, R.D. Rodriguez, E. Frantsina [et al.] // Advanced Composites and Hybrid Materials. – 2024. – Vol. 7, is. 2. – P. 41.

4. Nanomaterials/polymer-integrated flexible sensors: A full-laser-processing approach for real-time analyte monitoring / M. Fatkullin, E. Dogadina, I. Bril' [et al.] // IEEE Sensors Journal. – 2024. – Vol. 24, is. 9. – P. 13816–13822.

5. Laser-induced p- and n-type graphene composites for flexible electronics / I. Petrov, D. Cheshev, S. Karpov [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2025. – Vol. 68. – P. 106666.

6. Electrochemical switching of laser-induced graphene/polymer composites for tunable electronics / M. Fatkullin, I. Petrov, E. Dogadina [et al.] // Polymers. – 2025. – Vol. 17, is. 2. – P. 192.

7. Universal approach to integrating reduced graphene oxide into polymer electronics / E. Abyzova, I. Petrov, I. Bril' [et al.] // Polymers. – 2023. – Vol. 15, is. 24. – P. 4622.

Потенциал перфторированных ароматических тиолов в химии благородных металлов

П.А. Абрамов[1,2]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

e-mail: abramov@niic.nsc.ru

Введение атомов фтора в ароматическое кольцо тиолов HS-Ar приводит к существенному изменению как стабильности тиола, так и его кислотно-основных свойств. Полностью фторированные тиолы HS-Ar^f являются сильными кислотами, а, например, HS-C_6F_4-CF_3 устойчив на воздухе. Изучение потенциала HS-Ar^f в координационной химии заслуживает внимания с точки зрения тонкой настройки электронных свойств комплексов push-pull типа. В настоящей работе были разработаны подходы к синтезу металл-органических координационных полимеров $[M(S\text{-}Ar^f)]_n$ (M = Cu, Ag, Au). Обнаружено их взаимодействие с пиридином и его производными (py-R). Строение соответствующих HS-Ar^f и py-R представлено на рисунке 1.

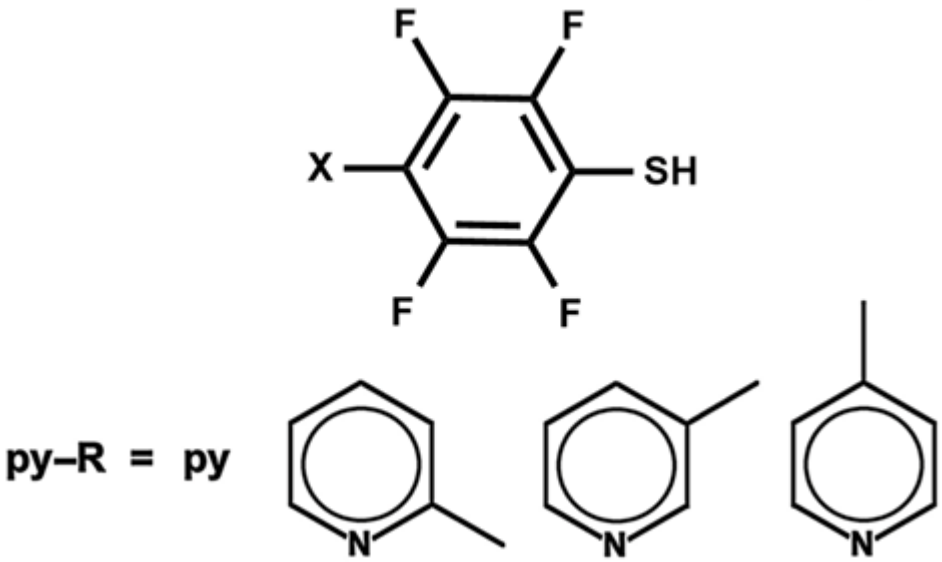


Рис. 1. Строение HS-C_6F_4-X (X = H, Cl, CF_3, C_6F_5, COOH) и пиридинов

Реакции $[M(S\text{-}Ar^f)]_n$ (M = Cu, Ag, Au) с пиридинами протекают специфически для каждого металла. В случае меди (I) образуются очень нестабильные биядерные комплексы $[Cu_2(S\text{-}Ar^f)_2(py\text{-}R)_4]$, которые даже в твёрдой фазе постепенно теряют молекулы пиридина.

В случае Ag(I) образуются металл-органические координационные полимеры нового типа $[(py\text{-}R)Ag(S\text{-}Ar^f)]_n$, которые также неустойчивы при хранении и быстро теряют координированные молекулы пиридина, возвращаясь к исходным $[Ag(S\text{-}Ar^f)]_n$. Строение $[(py)Ag(S\text{-}C_6F_4\text{-}C_6F_5)]_n$ показано на рисунке 2a. Эту особенность можно использовать для создания плёнок металл-органических тиолятов серебра на различных поверхностях.

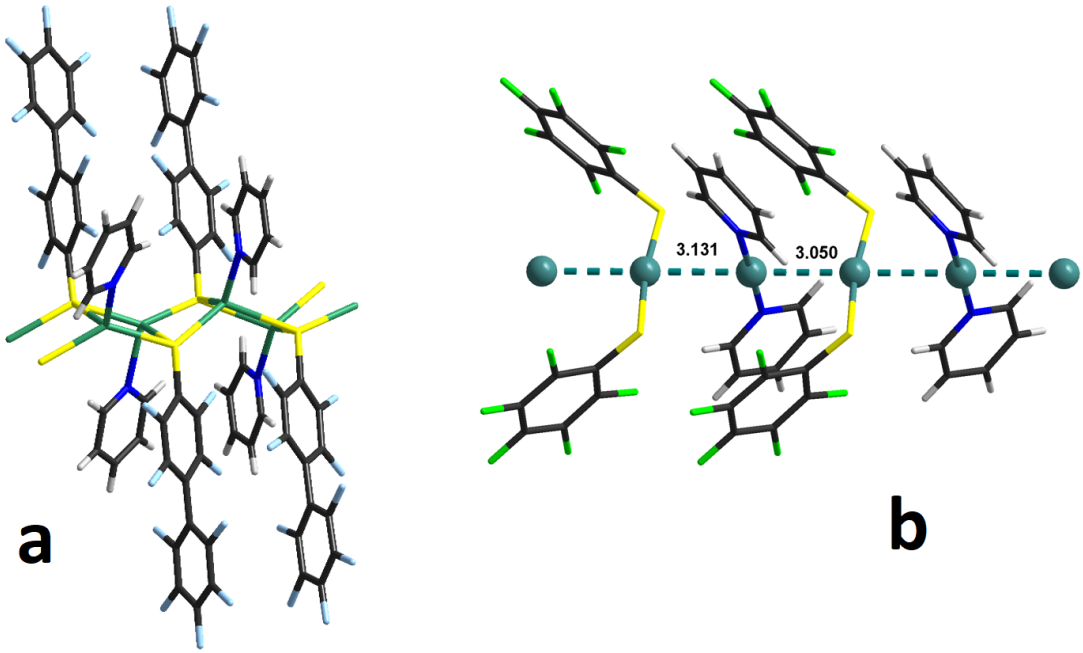


Рис. 2. Строение $[(py)Ag(S\text{-}C_6F_4\text{-}C_6F_5)]_n$ (a) и $[\{Au(py)_2\}\{Au(S\text{-}C_6F_4\text{-}X)_2\}]_n$ (b)

Комплексы Au(I) с $HS\text{-}Ar^f$ ведут себя совсем иначе. Оказалось, что в результате взаимодействия Au(I) с тиолом на первом этапе образуется комплексная кислота $H[Au(S\text{-}Ar^f)_2]$, которая при стоянии теряет молекулу тиола, превращаясь в соответствующий координационный полимер $[Au(S\text{-}Ar^f)]_n$. В результате реакции $[Au(S\text{-}Ar^f)]_n$ с py-R образуются комплексы различного типа, например, строение $[\{Au(py)_2\}\{Au(S\text{-}C_6F_4\text{-}X)_2\}]_n$ показано на рисунке 2b.

Будет представлены исследования комплексов платины(II) с $HS\text{-}Ar^f$.

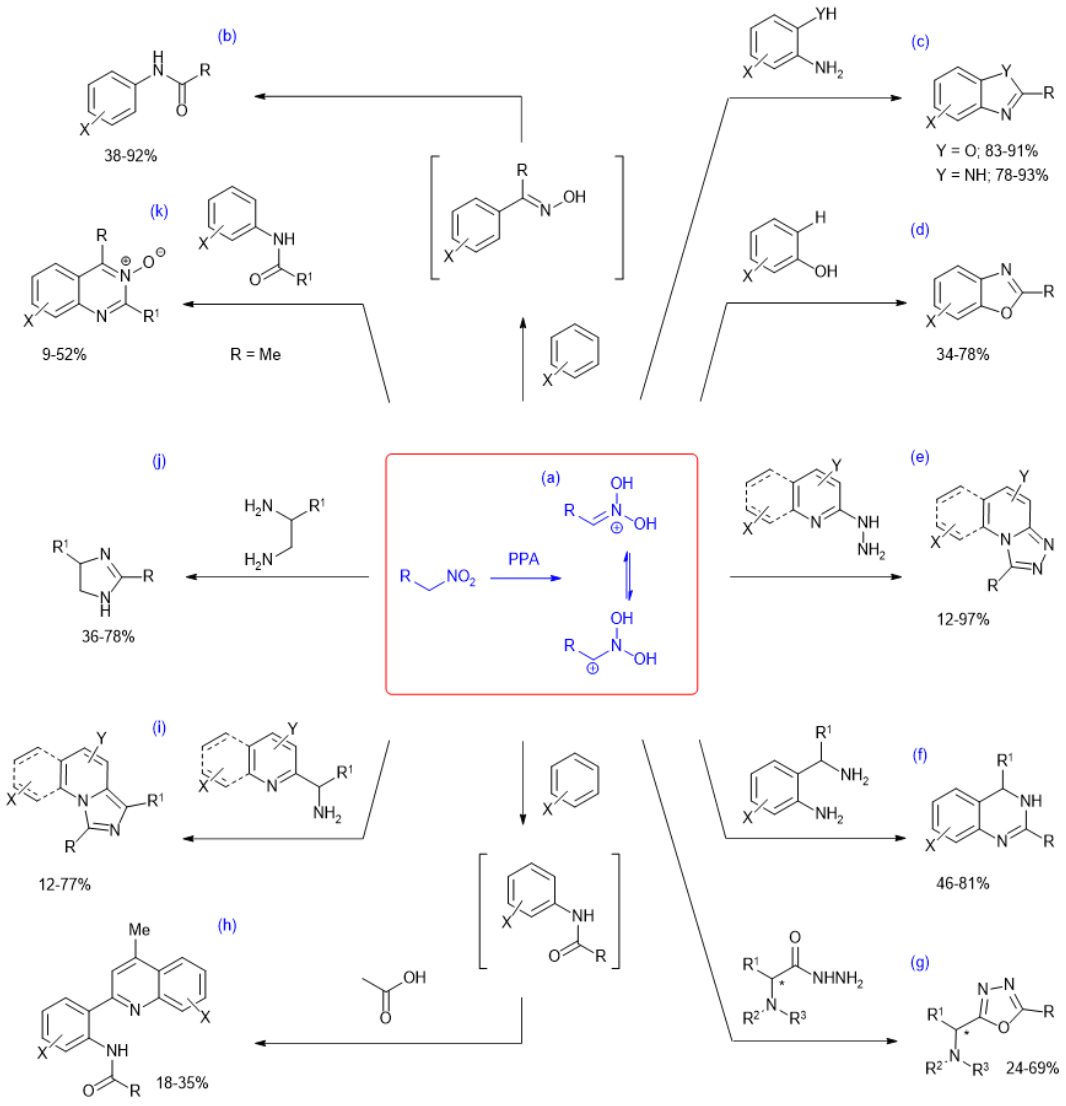
Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00319.

Электрофильная и электроциклическая активация нитроалканов и нитроалкенов – путь к практически значимым соединениям

А.В. Аксенов, Д.А. Аксенов, Н.А. Аксенов, Н.А. Арутюнов
Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, г. Ставрополь, Россия, 355017
e-mail: aaksenov@ncfu.ru

В докладе рассмотрены методы электрофильной активации нитроалканов и нитроалкенов, а также каскадные превращения на их основе. Некоторые из них приведены на схеме:



Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 25-73-20003 (https://rscf.ru/project/25-73-20003/).

Водородные и тетрельные связи в химии гидридов

Н.В. Белкова[1], В.А. Куликова[1], Д.В. Седлова[1,2], Е.И. Гуцул[1], Е.С. Шубина[1]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, Россия, 119334

[2]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., 9, г. Долгопрудный, Россия, 141701

e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Реакции дегидросочетания – это химические реакции, в которых два или более органических соединения соединяются с образованием более сложных молекул, а единственным побочным продуктом является молекулярный водород. В случае амин-боранов, $R_{3-n}H_nNBH_3$, эти реакции используются именно для получения водорода, тогда как в случае органических производных кремния интерес представляют сами кремнийорганические продукты реакции.

Перенос гидрид-иона и перенос протона являются ключевыми стадиями не только дегидросочетания, но и реакций дегидрирования или восстановления кратных связей. Во всех этих процессах важную роль играют нековалентно-связанные интермедиаты, в которых образование водородной, X-H···Base, диводородной, X-H···H-M, или тетрельной, [Si]···Base, связи способствует, например, активации субстрата и предшествует переносу ионов водорода. В лекции будут рассмотрены различные примеры комплексов переходных металлов и механизмы реакций с их участием с акцентом на роль водородных связей [1], а также особенности реакции дегидросочетания фенилсиланов со спиртами в присутствии органического [2, 3] или металлокомплексного [4] основного катализатора, где активация силана осуществляется через образование тетрельной связи, а выделение водорода протекает через образование диводородной связи (рис. 1). В случае восстановления CO_2 силанами в присутствии биметаллических ионных комплексов $[CpM(CO)_2(\mu\text{-}CO)\cdots Pd(PCP)]$ (M = Mo, W) активация связи Si-H переходными металлами происходит по принципу FLP за счет взаимодействия с двумя металлоцентрами, действующими как основание и кислота Льюиса [5].

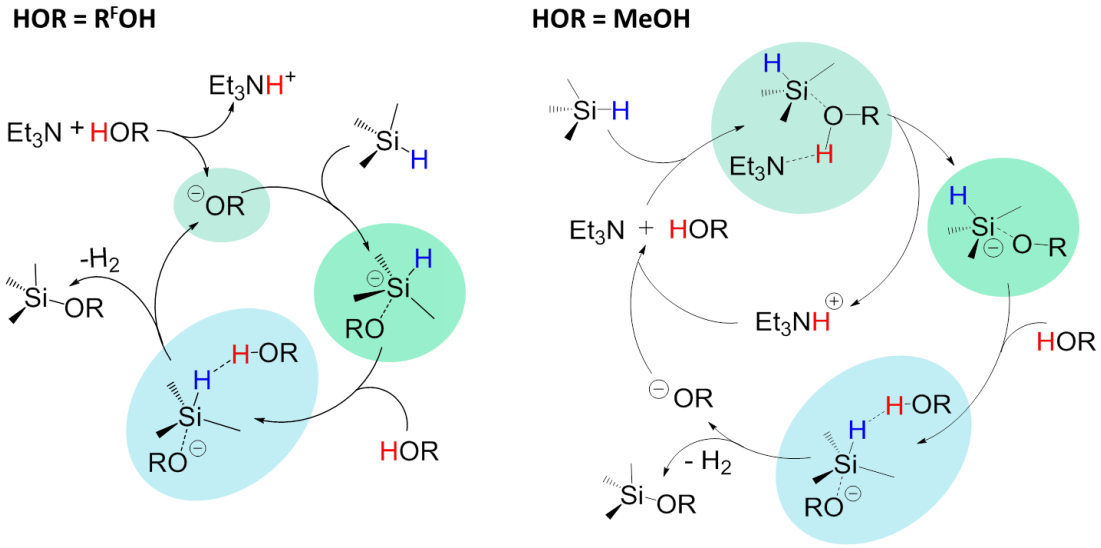


Рис. 1. Предложенные механизмы дегидросочетания силанов и более кислых (слева) или менее кислых (справа) спиртов в присутствии Et_3N

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-13-00517.

Список литературы

1. Диводородная связь / Н.В. Белкова, О.А. Филиппов, Е.С. Шубина, Л.М. Эпштейн. – М. : Наука, 2025.

2. Dichotomous Si-H bond activation by alkoxide and alcohol in base-catalyzed dehydrocoupling of silanes / E.D. Voronova, I.E. Golub, A. Pavlov [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59, is. 17. – P. 12240–12251.

3. Comprehensive insight into the hydrogen bonding of silanes / E.D. Voronova, I.E. Golub, A.A. Pavlov [et al.] // Chemistry – An Asian Journal. – 2018. – Vol. 13, is. 20. – P. 3084–3089.

4. The role of non-covalent interactions in the reactions between palladium hydrido complex with amidoarylphosphine pincer ligand and brønsted acids / V.A. Kirkina, V.A. Kulikova, E.I. Gutsul [et al.] // Inorganics. – 2023. – Vol. 11, is. 5. – P. 212.

5. Stepwise carbon dioxide hydrosilylation catalyzed by bimetallic complexes [$CpM(CO)_2(\mu\text{-}CO)\cdots Pd(^{But}PCP)$] / D.V. Sedlova, E.S. Osipova, E.I. Gutsul [et al.] // Mendeleev Communications. – 2024. – Vol. 34, is. 2. – P. 192–194.

Искусственный интеллект, вирусы и блондинки

С.С. Борисевич[1], О.И. Яровая[2]

[1]Уфимский институт химии УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, г. Уфа, Россия, 450074

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: monrel@mail.ru; ooo@nioch.nsc.ru

В настоящее время отсутствуют универсальные отечественные технологии для быстрого создания противовирусных препаратов, способных подавлять разнородные РНК- и ДНК-вирусы, включая возбудителей с пандемическим потенциалом. Еще в 2021 году исследования показали, что после окончания пандемии COVID-19 мир столкнется с новым возникновением ранее неизвестной эпидемии или пандемической угрозы, которая, скорее всего, будет новым зоонозным вирусом. Предотвращение будущих пандемий означает подготовку как к известным, так и к неизвестным угрозам вирусных заболеваний. В том, что эпидемии или пандемии будут в ближайшее время, у научного сообщества практически нет сомнений, однако каким именно вирусом они будут вызваны, никто не знает.



Рис. 1. Основные эпидемии и пандемии, вызванные вирусами

Поскольку мы не можем предсказать следующие типы штаммов, их вирулентность или тяжесть следующей эпидемии/пандемии, вызванной вирусами, исследователям в области медицинской химии и вирусологии следует подготовиться к разработке новых противовирусных препаратов

с широким спектром активности против вирусов разных типов, в том числе тех, которые в настоящее время не циркулируют (или встречаются редко) в человеческой популяции.

Ориентировочный диапазон [1, 2] средств необходимых на разработку новых лекарственных препаратов, включая стадии клинических испытаний, составляет от 19 млн до 2,6 млрд долларов США. Преодолеть ограничения традиционных фармакологических методов возможно используя структурно-ориентированный дизайн биологически активных молекул, в котором методы искусственного интеллекта (ИИ), в частности, машинного обучения (МО) показывают свою эффективность. Сегодня с уверенностью можно сказать, что использование ИИ способствует ускорению и оптимизации процесса разработки новых противовирусных препаратов. В частности, ИИ способен обрабатывать и анализировать огромные массивы данных научных публикаций, клинических испытаний и результатов лабораторных исследований. Подобный анализ позволяет выявить структурные закономерности малых молекул и определить потенциальные биологические мишени. Использование этих данных в совокупности с виртуальным скринингом позволяет прогнозировать противовирусную активность малых молекул до их синтеза и биологического тестирования. Все это в значительной степени способствует снижению финансовых и физических затрат. Кроме того, к возможностям ИИ необходимо отнести и структурную модификацию молекул, с целью повышения их противовирусной активности, избирательности и/или снижения токсичности. Это достигается за счёт использования алгоритмов машинного обучения и методов молекулярного моделирования, которые позволяют целенаправленно модифицировать химические структуры для достижения желаемых свойств.

Таким образом, ИИ представляет собой мощный инструмент, который значительно ускоряет и повышает эффективность научных исследований, способствуя созданию новых эффективных препаратов для борьбы с вирусными инфекциями, а две блондинки попробуют это рассказать с примерами из практики.

Список литературы

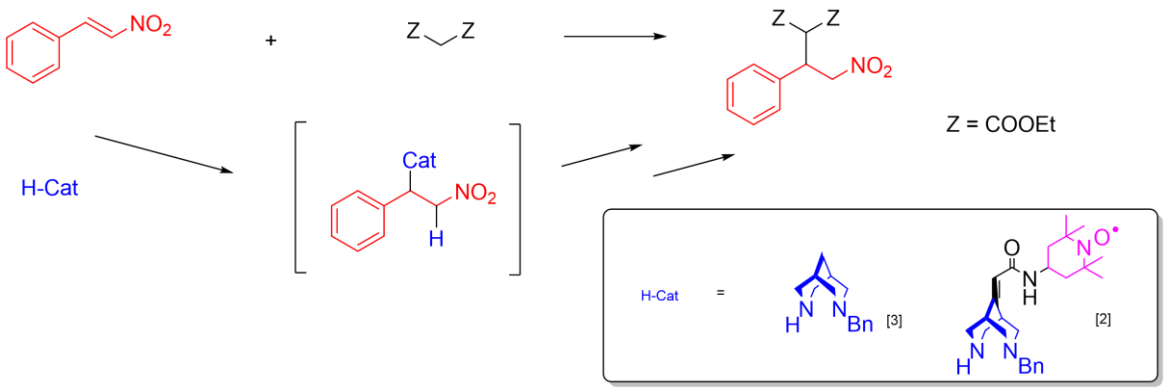
1. Batool M. A structure-based drug discovery paradigm / M. Batool, B. Ahmad, S. Choi // International Journal of Molecular Sciences. – 2019. – Vol. 20, is. 11. – P. 2783.

2. Estimated costs of pivotal trials for novel therapeutic agents approved by the US Food and Drug Administration, 2015–2016 / T.J. Moore, H. Zhang, G. Anderson, G.C. Alexander // JAMA Internal Medicine. – 2018. – Vol. 178, № 11. – P. 1451–1457.

Спин-меченные и люминофоро-меченные органокатализаторы

С.З. Вацадзе
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
e-mail: vatsadze@ioc.ac.ru

Операндо мониторинг каталитических реакций играет важную роль в понимании механизмов реакций (см., например, [1]). И это можно делать разными способами – как правило, это делается с помощью введения меток. Метки включают любую группу или атом, изменения которых в ходе реакции могут быть обнаружены любым из физических методов, например спектроскопически. В нашем подходе метками (которые мы также называем «репортерными группами», RG) оснащаются не только реагенты, но и катализаторы. Например, мы изучили реакцию Михаэля (присоединение диэтилмалоната к бета-нитростиролу) с использованием биспидинового органокатализатора со спиновой меткой (RG = TEMPO) [2] и сравнили результаты с результатами, описанными в оригинальной статье [3]:



В этом докладе будут представлены текущие результаты применения нашего подхода к реакциям Михаэля и Анри, включая те, где RG = люминофор.

Благодарности
Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 23-73-00122.

Список литературы

1. Prima D.O. Cocktail-type catalysis: An emerging concept in metal-mediated transformations / D.O. Prima, S.Z. Vatsadze // Organometallics. – 2025. – Vol. 44, is. 13. – P. 1337–1357.

2. Molecular and crystal structures of bispidine conjugates and TEMPO radicals / A.V. Medved’ko, A.M. Zakirov, M.E. Minyaev [et al.] // Journal of Structural Chemistry. – 2025. – Vol. 66, is. 3. – P. 645–652.

3. Reaction of β-nitrostyrene with diethyl malonate in the presence of bispidines: The unusual role of the organocatalyst / A.I. Dalinger, S.F. Mamedova, J.V. Burykina [et al.] // Chemistry. – 2024. – Vol. 6, is. 3. – P. 387–406.

Новые подходы к созданию синергетических препаратов для комплексной противоопухолевой терапии

К.П. Волчо
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: volcho@nioch.nsc.ru

Химиотерапевтические агенты являются одним из краеугольных камней современной противоопухолевой терапии. Серьезным ограничениями химиотерапии являются способность опухолей вырабатывать резистентность к противоопухолевым препаратам, а также тяжелые побочные эффекты, сопровождающие химиотерапию. Одним из подходов, который может позволить смягчить эти проблемы, является использование вместе с химиотерапевтическими агентами соединений, которые позволяют или повысить эффективность этих агентов, тем самым снижая их активную концентрацию и, соответственно, побочные эффекты, или блокируют какие-либо пути, связанные с развитием резистентности.

Мы в нашей работе развиваем два основных направления в рамках этого подхода. Первое направление связано с разработкой ингибиторов фермента тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1 (TDP1), который рассматривается как мишень для вспомогательной терапии в комбинации с ингибиторами топоизомеразы 1 (топотекан, иринотекан и другие) и другими противоопухолевыми агентами, а второе – с ингибированием гистоновых деацетилаз (HDACs), уменьшение активности которых ведет к усилению противоопухолевого действия агентов, направленных на повреждение ДНК. В результате проведенных исследований нами найдены высокоэффективные ингибиторы этих ферментов, существенно усиливающие противоопухолевый эффект химиотерапевтических препаратов. В настоящее время мы работаем над дальнейшим развитием этих направлений на основе современной концепции направленной деградации целевых белков.

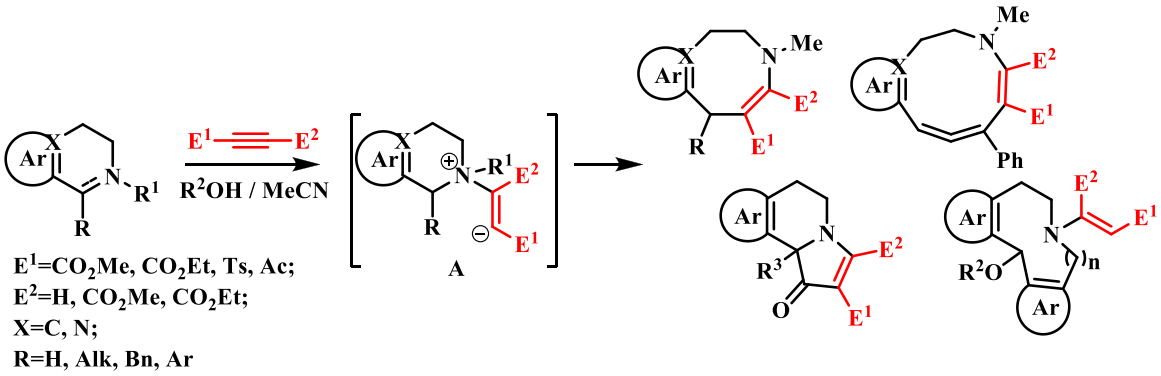
Благодарности
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 25-73-20089.

Активированные алкины в синтезе азотсодержащих гетероциклов

Л.Г. Воскресенский
Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, Россия, 117198
e-mail: voskresenskiy-lg@rudn.ru

В синтезе гетероциклических соединений отдельное место занимают такие хорошо известные реагенты, как электронодефицитные алкины. Активированные алкины, благодаря способности к разнообразным превращениям, нашли широкое применение в реакциях с азотсодержащими гетероциклами.

Относительно недавно были предложены методы синтеза аннелированных 5,6-членных азагетероциклов и средних циклов, содержащих фармакофорные группы, с применением как терминальных, так и интернальных электронодефицитных алкинов. Данные процессы представляют собой многокомпонентные и домино-реакции и протекают через образование цвиттер-иона **A** – ключевого промежуточного продукта [1–3]. Значительная биологическая активность была обнаружена для некоторых из полученных соединений.



Список литературы

1. Synthesis of azecino[5,4-*b*]indoles and indolo[3,2-*e*][2]benzazonines *via* tandem transformation of hydrogenated indoloquinolizines and indolizines / L.G. Voskressensky, T.N. Borisova, A.A. Titov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2012. – Vol. 61, is. 6. – P. 1231–1241.

2. A domino route toward polysubstituted pyrroles from 2-imidazolines and electron-deficient alkynes / N.E. Golantsov, A.S. Golubenkova, A.A. Festa [et al.] // Organic Letters. – 2020. – Vol. 22, is. 12. – P. 4726–4731.

3. Domino reactions of vinyl ethynyl ketones with 1-aryl-3,4-dihydroisoquinolines – Search for selectivity / M. Matveeva, A. Golovanov, T. Borisova [et al.] // Molecular Catalysis. – 2018. – Vol. 461. – P. 67–72.

«Универсальный конфигуратор» супрамолекулярных гибридов

М.А. Калинина
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, Россия, 119071
e-mail: kalinina@phyche.ac.ru

Гибридные материалы, объединяющие органические и неорганические компоненты на наномасштабе, представляют собой новый, быстро расширяющийся класс наносистем, обладающих функциональной синергией [1]. Особую роль такие материалы играют в разработке новых катализаторов и химических сенсоров, сочетающих механическую и структурную устойчивость с функциональной адаптивностью и разнообразием.

Несмотря на значительный прогресс в этих направлениях за последнее десятилетие, универсальной стратегии интеграции разнородных компонентов в материале не существует, и способы сборки, как правило, подбираются экспериментально под конкретные типы задач, что существенно осложняет систематизацию и масштабирование для разработки реальных технологий на основе таких систем.

Одним из возможных решений этой проблемы может стать комбинаторная стратегия супрамолекулярной сборки с помощью «универсальных конфигураторов» [2] – ограниченных стартовых наборов однотипных органических и неорганических компонентов и их связующих, подобранных по принципу морфологического/пространственного и функционального соответствия. Размерность и целевая функция материала настраиваются путем варьирования компонентов и алгоритма их сборки в единую структуру.

Примером универсального конфигуратора может служить набор двумерных наночастиц полупроводников, функционализированных тетрапиррольных хромофоров и органических и неорганических функциональных связующих для интеграции компонентов с помощью нековалентных связей таким образом, чтобы обеспечить их взаимодействие, сопровождающееся разделением и переносом заряда и/или энергии в ответ на внешнее воздействие.

В докладе будет продемонстрировано, как с помощью цинкового металлокластера, используя один и тот же координационный мотив, связывающий молекулы хромофоров и неорганические частицы, в таком конфигураторе можно получить 1D и 2D элементы для органической электроники и фотовольтаики [3, 4], фотоактивные 2D платформы для регистрации Раман-неактивных соединений [5], мультимодальные 3D фотокатализаторы [6, 7] и искусственные ферменты [8].

Таким образом, комбинаторная стратегия сборки гибридных систем на основе «универсальных конфигураторов» открывает возможность

для разработки «зеленых» технологий нового поколения, сочетающих высокую производительность с экономией ресурсов и позволяющих генерировать широкий спектр мультифункциональных наноматериалов с заданными свойствами.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-00095.

Список литературы

1. Nugmanova A.G. Supramolecular self-assembly of hybrid colloidal systems / A.G. Nugmanova, M.A. Kalinina // Colloid Journal. – 2022. – Vol. 84, is. 5. – P. 642–662.

2. Sheckley R. The necessary thing // The people trap. – New York, 1955. – P. 55–66.

3. Ion-driven self-assembly of lanthanide bis-phthalocyaninates into conductive quasi-MOF nanowires: An approach toward easily recyclable organic electronics / A.I. Zvyagina, A.E. Aleksandrov, A.G. Martynov [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2021. – Vol. 60, is. 20. – P. 15509–15518.

4. One-step interfacial integration of graphene oxide and organic chromophores into multicomponent nanohybrids with photoelectric properties / A.I. Zvyagina, A.E. Alexandrov, A.A. Averin [et al.] // Langmuir. – 2022. – Vol. 38, is. 49. – P. 15145–15155.

5. Graphene oxide/zinc phthalocyanine selective singlet oxygen visible-light nanosensor for Raman-inactive compounds / A.I. Zvyagina, O.A. Shiryaeva, E.Y. Afonyushkina [et al.] // Small Methods. – 2025. – Vol. 9, is. 4. – P. 2401420.

6. Noncovalent self-assembly of single-layer MoS_2 nanosheets and zinc porphyrin into stable SURMOF nanohybrids with multimodal photocatalytic properties / M.R. Sokolov, K.A. Tumbinskiy, E.A. Varlamova [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Vol. 15, is. 42. – P. 49299–49311.

7. Electric field-induced amplification of graphene oxide's visible light photocatalytic activity / A.G. Nugmanova, M.R. Sokolov, A.E. Alexandrov [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2025. – Vol. 13, is. 1. – P. 200–204.

8. Intercalation of porphyrin-based SURMOF in layered Eu(III) hydroxide: An approach toward symbimetic hybrid materials / M.R. Sokolov, Y.Y. Enakieva, A.D. Yapryntsev [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2020. – Vol. 30, is. 27. – P. 2000681.

Комплексы металлов для литографии высокого разрешения

М.А. Кискин
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, Россия, 119991
e-mail: mkiskin@igic.ras.ru

Современная микроэлектроника тесно связана с развитием подходов к получению электронных компонент и сложных интегральных схем, получаемых методами фотолитографии и легирования. Бурное развитие электроники определило необходимость перехода интегральных схем устройств на наноуровень, а внедрение интегральных схем с высокой плотностью компонент способствует ускорению и совершенствованию электронных технологий. В фотолитографии миниатюризация схемы напрямую зависит от длины волны излучения, переход от видимого света к глубокому ультрафиолету (DUV) позволили разрабатывать интегральные схемы с топологией 100–200 нм, а внедрение экстремального ультрафиолета (EUV) приблизило получение технологических узлов размером 5 нм и менее. Переход на наноуровень предъявляет свои требования к методу, чистоте процесса и выбору фоторезиста – ключевого компонента в процессе литографии. Фоторезист представляет собой материал, который под воздействием света селективно формирует заготовку-маску, на основе которой, методом обратной литографии (напыление, электроосаждение) формируют интегральную схему. В качестве компонент пленки могут быть использованы металлорганические или координационные соединения, способные разлагаться до оксидов в условиях DUV и EUV, формируя полупроводниковый фоторезист. Перспективность использования этого подхода обусловлена более высоким сечением атомного фотопоглощения металлов в сравнении с элементами органических фоторезистов, для атомов цинка и меди оно превышает в разы, для олова и сурьмы – на порядок.

В данном обзорном докладе будут обсуждены особенности подбора исходных молекулярных соединений металлов, процесса получения пленок фоторезиста, механизмы разложения и формирования наноструктур на подложках.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-73-20065).

ЯМР спектроскопия и томография процессов гидрирования молекулярным водородом

И.В. Коптюг

Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
ул. Институтская, 3А, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: koptyug@tomo.nsc.ru

Спектроскопические и томографические методы на основе ЯМР являются многообещающими для детального охарактеризования сложных химически реагирующих сред в режиме *in situ*/операндо, включая каталитические процессы и работающие реакторы в релевантных условиях проведения реакции. Однако в этой области исследований существует ряд труднопреодолимых препятствий. Одной из основных проблем ЯМР является его изначально низкая чувствительность. При этом использование приборов с более высоким магнитным полем не подходит для изучения жидкостей и газов в катализаторах и реакторах, поскольку гетерогенная природа таких объектов приводит к другой существенной проблеме – к плохому спектральному разрешению и, как следствие, к потере химической специфичности и дальнейшему ухудшению чувствительности.

Наше исследование направлено на поиск эффективных решений этих двух ключевых проблем, с целью минимизировать искажения спектров и изображений жидкостей и газов в существенно неоднородных средах и повысить чувствительность в исследованиях с использованием методов ЯМР и МРТ в области катализа и за ее пределами.

Одним из эффективных подходов к улучшению спектрального разрешения является оптимизация геометрии реактора и/или зернистого слоя катализатора. Предложенный и развиваемый в данной работе подход основан на использовании полых сферических частиц носителя катализатора [1]. За счет выбора геометрии и снижения содержания твердой фазы становится возможным в значительной степени улучшить однородность магнитного поля как внутри частиц, так и в пространствах между ними. Показано, что при использовании гранулированного слоя, состоящего из полых сфер оксида алюминия диаметром около 2–3 мм с оболочкой толщиной 50 микрон, ширина линий в спектрах ЯМР ^{1}H жидкостей в ампуле ЯМР, заполненной полыми сферами оксида алюминия, была уменьшена более чем в 10 раз по сравнению с шириной линий ЯМР жидкостей в обычных гранулированных слоях. После этого на основе полых сфер оксида алюминия были синтезированы нанесенные родиевые катализаторы, которые были испытаны в гидрировании пропилена молекулярным водородом. Данные исследования наглядно продемонстрировали преимущества развиваемого подхода с точки зрения достижимого

спектрального разрешения и чувствительности при исследовании каталитических процессов в режиме операндо.

Более значительное (на 2–4 порядка величины) повышение чувствительности можно обеспечить за счет так называемой ядерной спиновой гиперполяризации – создания неравновесного состояния спиновой системы, в котором степень ориентации спинов значительно выше, чем в термодинамическом равновесии [2]. Среди существующих методов гиперполяризации подходы, основанные на использовании параводорода (п-H_2), особенно подходят для изучения гидрирования и других каталитических процессов с участием молекулярного водорода. Помимо усиления сигнала ЯМР в исследованиях механизмов гомогенного и гетерогенного гидрирования непредельных соединений и визуализации физико-химических процессов в модельных реакторах, гидрирование параводородом позволяет получать гиперполяризованные газы и растворенные соединения, перспективные для новых биомедицинских приложений. Кроме того, гидрирование с использованием п-H_2 естественным образом создает многоквантовые спиновые когерентности (MQC), полезные для реализации другого подхода к сужению линии ЯМР. Еще одна (контринтуитивная) возможность улучшить спектральное разрешение в исследовании гетерогенных сред методом ЯМР заключается в проведении экспериментов в нулевых или сверхслабых магнитных полях (ZULF), где химическая специфичность доступна за счет характерных положений спектральных линий, связанных со спин-спиновыми взаимодействиями в молекулах. Этот режим характеризуется узкой (суб-Гц) шириной линий ЯМР, которая к тому же совершенно нечувствительна к неоднородности образца.

Ожидается, что полученные в данной работе результаты позволят разработать улучшенные инструменты на основе ЯМР и МРТ для эффективного изучения и охарактеризования гетерогенных систем, в том числе жидкостей и газов в катализаторах и модельных реакторах, и развить новые биомедицинские приложения магнитного резонанса.

Благодарности

Работа поддержана грантом РНФ (№ 25-13-00053).

Список литературы

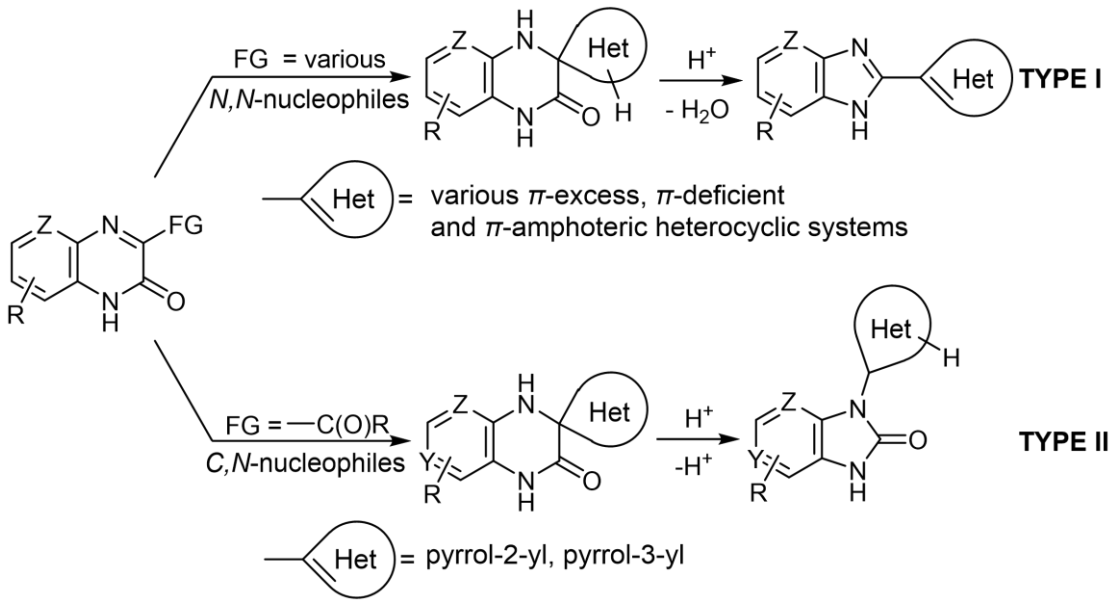
1. Hollow alumina spheres: Fabrication, characterization, and their potential for operando magnetic resonance // ChemRxiv. – [S. l.], 2025. – URL: https://clck.ru/3N6xM4/ (access date: 14.07.2025).

2. Spin hyperpolarization in modern magnetic resonance / J. Eills, D. Budker, S. Cavagnero [et al.] // Chemical Reviews. – 2023. – Vol. 123, is. 4. – P. 1417–1551.

Перегруппировки хиноксалин-2-онов и родственных гетероциклов в синтезе бигетероциклических систем

В.А. Мамедов
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, г. Казань, Россия, 420088
e-mail: mamedov@iopc.ru

В этом докладе рассматриваются особенности перегруппировки хиноксалин-2(1H)-онов, замещённых в положение 3 различными функциональными заместителями. Синтетический потенциал этих функционализированных хиноксалинонов предполагает построение бигетероциклических систем, состоящих из комбинации бензимидазольного и бензимидазолонового колец с одной стороны и самых разнообразных гетероциклических структур с другой в результате кислотно-катализируемых перегруппировок двух типов (TYPE I и TYPE II) под действием различных N,N- [1–7] и C,N-нуклеофильных [1–4, 8] реагентов.



Возможность синтеза самых разнообразных 3-функционально-замещённых производных хиноксалин-2(1*H*)-она и доступность целого ряда нуклеофильных реагентов указывают на широкие перспективы перегруппировок TYPE I и TYPE II. Перегруппировки применимы и для 5- и 7-азааналогов хиноксалин-2(1*H*)-онов, таких как пиридо-[3,2-*b*]- и пиридо[3,4-*b*]пиразин-2(1*H*)-оны, и для пиразин-2(1*H*)-онов и бензо-[*e*][1,4]диазепин-2(и 3)-онов, что значительно расширяет их синтетический потенциал.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РНФ (грант № 24-13-00098).

Список литературы

1. Hassner A. Organic syntheses based on name reactions: A practical guide to 750 transformations / A. Hassner, I. Namboothiri. – Amsterdam, 2012. – P. 299–300.

2. Mamedov V.A. Recent advances in the synthesis of benzimidazol(on)es *via* rearrangements of quinoxalin(on)es // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, is. 48. – P. 42132–42172.

3. Mamedov V.A. Advances in the synthesis of benzimidazolones *via* rearrangements of benzodiazepinones and quinoxalin(on)es / V.A. Mamedov, N.A. Zhukova, O.G. Sinyashin // Mendeleev Communications. – 2017. – Vol. 27, is. 1. – P. 1–11.

4. Mamedov V.A. Recent developments towards synthesis of (het)arylbenzimidazoles / V.A. Mamedov, N.A. Zhukova // Synthesis. – 2021. – Vol. 53, is. 11. – P. 1849–1878.

5. Divergent synthesis of 3-(indol-2-yl)quinoxalin-2-ones and 4-(benzimidazol-2-yl)-3-methyl(aryl)cinnolines *via* polyphosphoric acid (PPA)-mediated intramolecular rearrangements of 3-(methyl/aryl(2-phenylhydrazono)methyl)quinoxalin-2-ones / V.A Mamedov, L.V. Mustakimova, Z.-W. Qu [et al.] // The Journal of Organic Chemistry. – 2023. – Vol. 88, is. 24. – P. 16864–16890.

6. AcOH-catalyzed rearrangements of benzo[*e*][1,4]diazepin-2(and 3)-ones: Easy access to 1,4-dihydroquinazolines and their condensed analogues / V.A. Mamedov, N.A. Zhukova, V.V. Syakaev [et al.] // The Journal of Organic Chemistry. – 2024. – Vol. 89, is. 19. – P. 14577–14585.

7. ANRORC type rearrangement/intermolecular cyclocondensation cascade of 5,6-dicyano-3-(2-oxo-2-ethyl)pyrazin-2(1*H*)-ones with hydrazine hydrate for the synthesis of 2-(pyrazol-3-yl)imidazo[4,5-*d*]pyridazines / V.A. Mamedov, V.R. Galimullina, Z.-W. Qu [et al.] // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2025. – Vol. 23, is. 9. – P. 2180–2189.

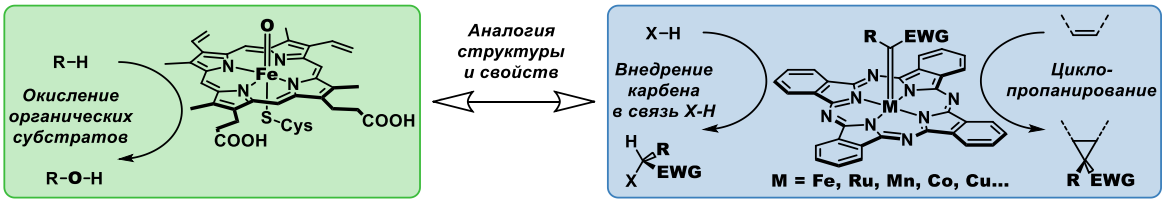
8. Acid-catalyzed multicomponent rearrangements *via* 2-((quinoxalin-3(4*H*)-on-2-yl)(aryl)methylene)malononitriles, generated *in situ*, for divergent synthesis of pyrroles with different substitution patterns / V.A. Mamedov, E.A. Khafizova, N.E. Algaeva [et al.] // The Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Vol. 85, is. 15. – P. 9887–9904.

Фталоцианины в катализе

А.Г. Мартынов
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, Россия, 119071
e-mail: martynov@phyche.ac.ru

Каталитический перенос малых высокореакционноспособных молекул – карбенов и нитренов – один из ключевых подходов в тонком органическом синтезе, позволяющий получать широкий спектр функциональных производных, включая биологически активные соединения и фармацевтические препараты.

Хотя перенос таких малых молекул не встречается в природе, данный класс реакций может эффективно катализироваться реконструированными или мутантными гемопротеинами [1]. Это обусловлено структурным сходством абиогенных карбеновых и нитреновых комплексов с гемовыми оксокомплексами, образованными порфиринатами железа, которые играют ключевую роль в метаболизме аэробных организмов. Однако применение подобных биокаталитических систем связано с рядом ограничений, включающим сложность их получения, ограниченное структурное разнообразие и специфические условия использования. В связи с этим более перспективными представляются синтетические аналоги природных порфиринов, такие как абиогенные тетрапиррольные комплексы, в частности фталоцианины [2]. Кроме того, замена железа на другие металлы (например, рутений) в полости макрогетероцикла расширяет возможности применения таких каталитических систем в органическом синтезе [3, 4].



Дополнительное преимущество фталоцианинатов переходных металлов связано с их адаптивными свойствами: эти соединения могут выступать в роли молекулярных переключателей в ответ на изменение изменение сольватного окружения, обратимое протонирование, супрамолекулярную сборку и координацию с молекулами или ионами [5–7].

В докладе будет представлено, как мы объединяем многолетний опыт в синтезе функционализированных фталоцианинов и их металлокомплексов и исследовании их супрамолекулярных и адаптивных свойств с изучением их каталитической активности в реакциях переноса

карбенов. Полученные экспериментальные данные становятся основой дальнейшего квантово-химического моделирования интермедиатов и механизмов протекающих реакций, что позволяет установить уровни квантово-химических расчетов, необходимые для адекватной интерпретации экспериментальных данных и дизайна новых катализаторов.

Благодарности

Работа поддержана РНФ, проект № 25-13-00332.

Список литературы

1. Liu Z. New-to-nature chemistry from old protein machinery: Carbene and nitrene transferases / Z. Liu, F.H. Arnold // Current Opinion in Biotechnology. – 2021. – Vol. 69. – P. 43–51.

2. Sorokin A.B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113, is. 10. – P. 8152–8191.

3. Substitution pattern in ruthenium octa-n-butoxyphthalocyanine complexes influence their reactivity in N-H carbene insertions / A.P. Kroitor, A.A. Dmitrienko, A.G. Martynov [et al.] // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2023. – Vol. 21, is. 1. – P. 69–74.

4. Non-aggregated ruthenium naphthalocyanine enabling homogeneous carbene insertion into N-H bonds at low catalyst loading / A.P. Kroitor, A.G. Martynov, Y.G. Gorbunova [et al.] // Dalton Transactions. – 2025. – Vol. 54, is. 10. – P. 4018–4024.

5. Functional molecular switches involving tetrapyrrolic macrocycles / A.G. Martynov, E.A. Safonova, A.Y. Tsivadze, Y.G. Gorbunova // Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – Vol. 387. – P. 325–347.

6. Picket-fence ruthenium (II) phthalocyaninates bearing (*1R*,*2S*,*5R*)-menthoxy groups as prototype of chiral catalysts / A.P. Kroitor, A.A. Sinelshchikova, M.S. Grigoriev [et al.] // Dyes and Pigments. – 2024. – Vol. 222. – P. 111830.

7. Designing ruthenium phthalocyanine with chiral pockets formed by (1*R*,2*S*,5*R*)-menthoxy groups for enantioselective catalysis / A.P. Kroitor, A.A. Dmitrienko, G.A. Kirakosyan [et al.] // ACS Catalysis. – 2025. – Vol. 15, is. 6. – P. 4984–5001.

Электроотрицательность, химическая жесткость и реакционная способность элементов: Старые понятия и новые идеи

А.Р. Оганов[1], М. Костенко[1], Д. Новоселов[1], С. Дун[2]
[1]Сколковский институт науки и технологий, Большой б-р, 30, стр. 1, Москва, Россия, 121205
[2]Nankai University, Weijin Rd, 94, Nankai District, Tianjin, China, 300071
e-mail: a.oganov@skoltech.ru

Почему элементы образуют химические соединения? Какие факторы определяют их устойчивость и реакционную способность? Традиционные концепции электроотрицательности и кислотно-основных взаимодействий дают лишь приблизительные ответы на эти вопросы, оставляя необъясненными многие аномалии, такие как отсутствие стабильных соединений во многих системах (например, Pb-C) или необычное поведение веществ при высоких давлениях. В докладе будут рассмотрены три ключевых исследования, предлагающих новые подходы к пониманию химической стабильности.

1) электроотрицательность при высоких давлениях:

Разработана первая физически обоснованная шкала электроотрицательности и химической жесткости элементов для условий высокого давления. Это потребовало модификации классического определения Малликена (применимого только при нормальных условиях) и позволило объяснить аномалии химии высоких давлений, а также предсказать новые эффекты [1].

2) механизмы образования сложных соединений:

На примере сложных оксидов предложена новая модель, объясняющая движущие силы образования многокомпонентных соединений из более простых [2].

3) универсальная модель предсказания стабильности:

Разработана простая, но эффективная модель для оценки возможности образования стабильных соединений заданных элементов. Модель использует два параметра:

А) классическую электроотрицательность (X) по Полингу.

Б) дополнительный параметр – «фактор нестабильности» (Y).

Являясь крайним упрощением модели Миедемы, эта модель демонстрирует высокую точность предсказаний и универсальность, и была использована для решения практических задач [3].

Список литературы

1. Electronegativity and chemical hardness of elements under pressure / X. Dong, A.R. Oganov, H. Cui [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2022. – Vol. 199, is. 10. – P. e2117416119.

2. Towards understanding the driving forces of the formation of multi-component compounds: The case of complex oxides / D.Y. Novoselov, D.M. Korotin, M.A. Mazannikova [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2025. – Vol. 162, is. 20. – P. 204106.

3. A.R. Oganov [et al.] // Accepted by Nature Communications. – 2025.

Альтернативные жидкие топлива: Вызовы и достижения

П.А. Стрижак
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: pavelspa@tpu.ru

В условиях нарастающего дефицита ископаемых ресурсов и ужесточения экологических требований разработка альтернативных жидких топлив на основе возобновляемого и вторичного углеродсодержащего сырья приобретает стратегическое значение. В качестве компонентов топлив используются [1]: отходы углеобогащения и нефтепереработки, переработки полимеров, сельского хозяйства и деревоперерабатывающей промышленности, отработанные индустриальные масла, растительные (рапсовое, талловое, рыжиковое, пальмовое, оливковое, подсолнечное, ятрофы) масла, эфиры жирных кислот, технологические стоки, смолы, кулинарные жиры, иловые и гидратные отложения, микроводоросли. Наиболее перспективными технологиями получения альтернативных жидких топлив считаются: переэтерификация [2], каталитический крекинг [3], гидрокрекинг [4], синтез Фишера-Тропша (СФТ) [5]. Известны попытки создания гибридных технологий (в рамках нескольких этапов для получения совокупности полезных промежуточных и конечных продуктов) на основе выше перечисленных с варьированием ключевых входных параметров в широких диапазонах.

Развитие и внедрение альтернативных жидких топлив, включая биотоплива и смеси, получаемые из отходов, является стратегически важным направлением в сфере энергетики. Биотоплива первого, второго и третьего поколений позволяют сократить зависимость от ископаемых источников, снизить выбросы парниковых газов и оптимизировать утилизацию отходов. Переход к биотопливам старших поколений позволяет снизить конкуренцию с продовольственными культурами и повысить экологическую устойчивость их производства.

Рост спроса на биотоплива, прогнозируемый на ближайшие десятилетия, указывает на необходимость совершенствования технологий их получения, улучшения экономической эффективности и развития нормативно-правовой базы. В этом контексте важное значение имеют научные исследования, направленные на повышение выхода целевого продукта, снижение энергозатрат и улучшение экологических характеристик биотоплива.

К настоящему времени разработаны научные основы нескольких технологий синтеза жидкого биотоплива с разной степенью проработки и внедрения: промышленно освоенные (синтез Фишера-Тропша, каталитический крекинг); пилотные и малотоннажные (гидропереработка

растительных масел и их смесей с нефтяными фракциями, получение жидких топлив и олефинов путем гидропереработки отходов полимеров); поисковые (переэтерификация).

Результаты выполненного сравнительного анализа показывают, что в России созданы научные основы получения компонентов альтернативных жидких топлив из различного сырья: отходы углеобогащения и нефтепереработки, отработанные индустриальные масла и использованные пластики, отходы сельского хозяйства и деревоперерабатывающей промышленности, растительные масла, эфиры жирных кислот, технологические стоки, фусы, смолы, отработанные кулинарные жиры, иловые и гидратные отложения, микроводоросли. Наиболее готовыми к промышленному применению технологиями синтеза альтернативных жидких топлив с учетом мультикритериальных оценок логистических, экологических, энергетических и технико-экономических индикаторов являются переэтерификация, каталитический крекинг, гидрокрекинг.

Благодарности

Работа выполнена в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках Передовой инженерной школы № ПИШ-НИР-2024-009 (Соглашение № 075-15-2022-1146 от 7 июля 2022 года).

Список литературы

1. Padder S.A. Biofuel generations: New insights into challenges and opportunities in their microbe-derived industrial production / S.A. Padder, R. Khan, R.A. Rather // Biomass and Bioenergy. – 2024. – Vol. 185. – P. 107220.

2. Microalgal synthesis of the biodiesel employing simultaneous extraction and esterification *via* heterogeneous catalyst / R. Arora, K.S. Nigha, P. Verma [et al.] // Journal of the Indian Chemical Society. – 2024. – Vol. 101, is. 2. – P. 101123.

3. Enhanced production of liquid fuel *via* catalytic cracking of used sunflower oil catalyzed by praseodymium supported alumina / B.A.A. Balboul, A.A. Abdelrahman, H.M. Salem [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 367. – P. 120562.

4. Hydrocracking optimization of palm oil to bio-gasoline and bio-aviation fuels using molybdenum nitride-bentonite catalyst / H. Hasanudin, W.R. Asri, M. Said [et al.] // RSC Advances. – 2022. – Vol. 12, is. 26. – P. 16431–16443.

5. Baig A. Utilization of biomass-derived syngas into liquid fuels *via* Fischer-Tropsch synthesis: Challenges and opportunities // Emerging Biofuels. – 2024. – P. 151–177.

Диагностика невалентных взаимодействий по химическому сдвигу ^{31}P ЯМР

П.М. Толстой[1], Э.Р. Чакалов[1], О. Алкхудер[1], К.И. Морозова[1], В.В. Муллоярова[1], А.С. Антонов[2], Е.Ю. Тупикина[1]

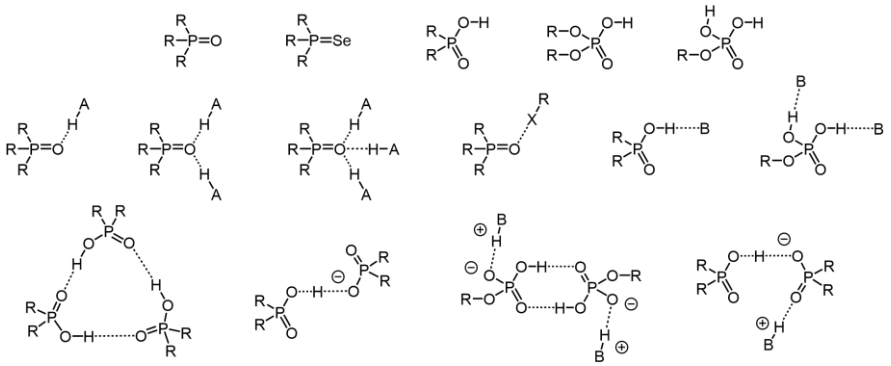
[1]Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504

[2]Institute of Organic Chemistry, Universität Regensburg, Universitätsstr, 31, Regensburg, Germany, 93040

e-mail: peter.tolstoy@spbu.ru

Невалентные взаимодействия определяют конформации молекул, их реакционную способность, упаковку в кристаллах, функциональные свойства веществ и материалов. Их основными характеристиками являются геометрия (межатомные расстояния) и энергия (прочность). В неупорядоченных конденсированных средах эти характеристики часто оценивают по спектрам ЯМР, используя ранее построенные корреляции спектр-структура.

В докладе будут описаны попытки (как литературные, так и сделанные в нашей лаборатории [1–8]) использовать химический сдвиг ^{31}P ЯМР для оценки геометрии и прочности водородных и галогенных связей. Ядро ^{31}P – потенциально прекрасный ЯМР-зонд, однако в силу ряда причин (об этом в т. ч. будет в докладе) примеров его использования относительно мало. ^{31}P входит в состав фосфиноксидов, фосфинселенидов, фосфиновых, фосфорных, фосфоновых кислот, как структурных блоков более сложных соединений. Фосфор-содержащие соединения могут образовывать комплексы в качестве донора электрона, донора протона, а также самоассоциаты, гомосопряженные анионы и комплексы смешанного состава (см. рис.).



Основная мысль доклада в том, что умение «читать» спектры ЯМР в терминах геометрии и прочности водородных и галогенных связей,

позволяет рационально подходить к настройке связанных с этим свойств новых веществ и материалов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РНФ, гранты № 18-13-00050 и № 23-13-00095.

Список литературы

1. Phosphine oxides as spectroscopic halogen bond descriptors: IR and NMR correlations with interatomic distances and complexation energy / A.S. Ostras', D.M. Ivanov, A.S. Novikov, P.M. Tolstoy // Molecules. – 2020. – Vol. 25, is. 6. – P. 1406.

2. H/D isotope effects on ^{1}H-NMR chemical shifts in cyclic heterodimers and heterotrimers of phosphinic and phosphoric acids / V.V. Mulloyarova, D.O. Ustimchuk, A. Filarowski, P.M. Tolstoy // Molecules. – 2020. – Vol. 25, is. 8. – P. 1907.

3. Giba I.S. Self-assembly of hydrogen-bonded cage tetramers of phosphonic acid / I.S. Giba, P.M. Tolstoy // Symmetry. – 2021. – Vol. 13, is. 2. – P. 258.

4. Kostin M.A. Phosphine oxides as NMR and IR spectroscopic probes for the estimation of the geometry and energy of PO···H-A hydrogen bonds / M.A. Kostin, S.A. Pylaeva, P.M. Tolstoy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24, is. 11. – P. 7121–7133.

5. Giba I.S. A phosphonic acid anion and acid dimer dianion stabilized by proton transfer in OHN hydrogen bonds – models of structural motifs in blend polymer membranes / I.S. Giba, P.M Tolstoy, V.V. Mulloyarova // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24, is. 18. – P. 11362–11369.

6. Evidence of extremely short hydrogen bond in the homoconjugated ferrocene-1,1'-diyl-bisphosphinic acid anion: Sign change of the H/D isotope effect on the ^{31}P NMR chemical shift / E.R. Chakalov, R.P. Shekurov, V.A. Miluykov, P.M. Tolstoy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25, is. 43. – P. 29486–29495.

7. Phosphine selenides: Versatile NMR probes for analyzing hydrogen OH···Se and halogen I···Se bonds / A.S. Zakharov, D.V. Krutin, P.O. Mosalyov [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26, is. 37. – P. 24488–24497.

8. Twin hydrogen bonds with phosphine oxide: Anticooperativity effects caused by competing proton donors / M.A. Kostin, O. Alkhuder, R.E. Asfin, P.M. Tolstoy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2025. – Vol. 27, is. 2. – P. 1143–1154.

Дизайн высокоспиновых молекул

Е.В. Третьяков[1], И.А. Заякин[1], А.М. Зимина[1], Н.П. Грицан[2], П.В. Петунин[3], П.С. Постников[3], А.С. Богомяков[4], Г.В. Романенко[4]

[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991

[2]Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090

[3]Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

[4]Институт «Международный томографический центр» СО РАН, ул. Институтская, 3А, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Создание высокоспиновых систем на основе стабильных органических радикалов является актуальной задачей органической химии, молекулярного магнетизма и спинтроники. Современные вычислительные методы позволяют предсказывать величину и знак обменных взаимодействий в двухспиновых системах, а также рассчитывать относительные уровни энергий состояний с разной мультиплетностью в системах со спином $S > 1$ [1]. Нами с использованием расчетных методов созданы ди-, три- и тетрарадикалы, состоящие из оксовердазильных (или триазинильных) и нитронилнитроксильных радикалов (рис. 1), и обладающие, соответственно, триплетным, квартетным и квинтетным основными состояниями [2–4]. Впервые получены соединения, состоящие из обменно-связанных ванадильного и органического парамагнитных блоков (нитронилнитроксильного или 1,2,4-бензотриазин-4-ильного, рис. 2). Синтезированные высокоспиновые соединения обладают высокой стабильностью; они полностью охарактеризованы методами РСА, СКВИД-магнетометрии, ЭПР-спектроскопии, ЦВА и квантовой химии.

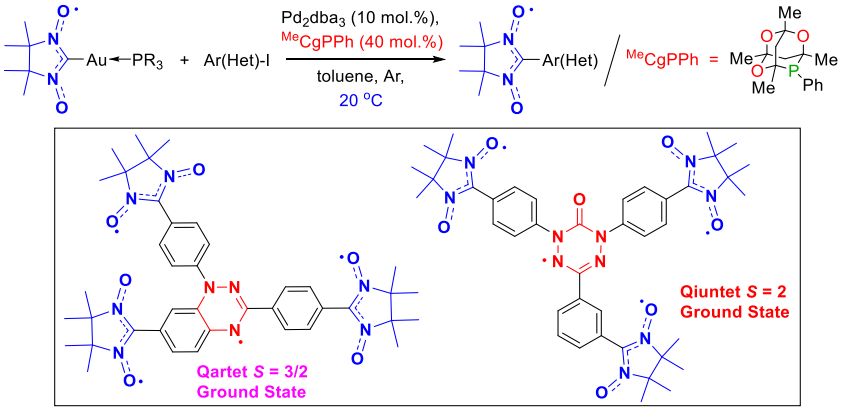


Рис. 1. Ключевой способ получения и структура термически стабильных, органических высокоспиновых соединений

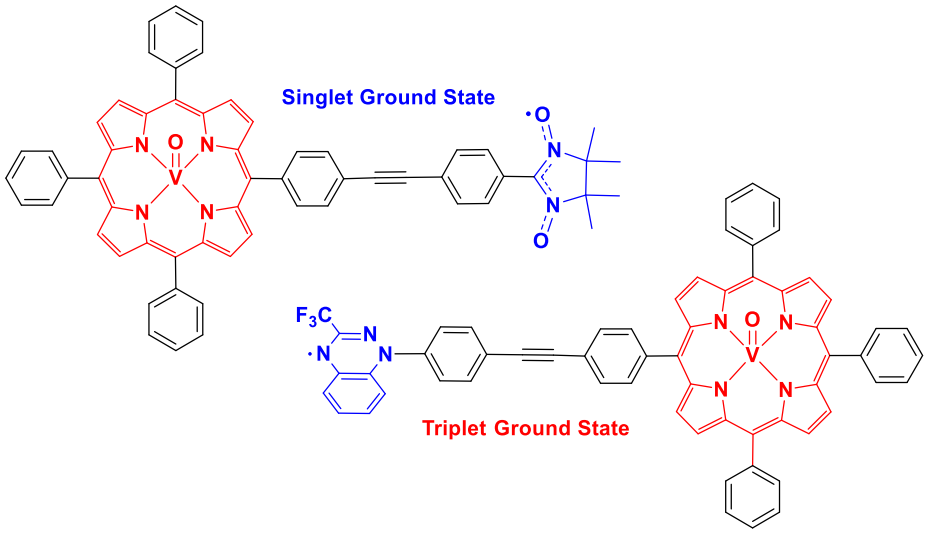


Рис. 2. Структуры высокоспиновых молекул: ванадил/органический радикал

Благодарности

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

Список литературы

1. Tretyakov E. Preparation and characterization of magnetic and magnetophotonic materials based on organic free radicals // Organic Radicals / eds.: C. Wang, A. Labidi, E. Lichtfouse. – Amsterdam, 2024. – P. 61–181.

2. A nitronyl nitroxide-substituted benzotriazinyl tetraradical / E.V. Tretyakov, I.A. Zayakin, A.A. Dmitriev [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2024. – Vol. 30, is. 8. – P. e202303456.

3. Platform for high-spin molecules: A verdazyl-nitronyl nitroxide triradical with quartet ground state / E.V. Tretyakov, P.V. Petunin, S.I. Zhivetyeva [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – Vol. 143, is. 21. – P. 8164–8176.

4. Toward new horizons in verdazyl-nitroxide high-spin systems: Thermally robust tetraradical with quintet ground state / I.A. Zayakin, P.V. Petunin, P.S. Postnikov [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – Vol. 146, is. 19. – P. 13666–13675.

Новые возможности ЭПР в исследовании металл-органических каркасов: От спектроскопии к приложениям

М.В. Федин, Я.Н. Альбрехт, А.А. Язикова, А.С. Порываев
Институт «Международный томографический центр» СО РАН, ул. Институтская, 3А, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: mfedin@tomo.nsc.ru

Металл-органические каркасы (МОК, англ. MOF) находят широкое применение в современной химии и науках о материалах для решения различных задач сорбции, разделения смесей, катализа, фотокатализа и др. При этом поиск новых целевых приложений МОК требует развития новых методов и подходов для их изучения и функционализации.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является высокоинформативным методом, позволяющим изучать и оптимизировать функциональные свойства МОК. В недавнем цикле наших работ ЭПР был успешно применен к задачам разделения смесей на МОК, к изучению аморфизации МОК, развитию подходов к формованию МОК, и др. [1–3]. Мы продемонстрировали перспективную стратегию использования МОК с адсорбированными парамагнитными газами в качестве платформ для создания массивов спиновых кубитов [4]. Кроме того, были развиты стратегии улавливания токсичного газа NO_2 с помощью МОК с последующей регенерацией каркаса [5]. Наконец, с использованием инкапсулированного в МОК спинового зонда изучена стабильность серии пористых жидкостей III типа с участием ZIF-8 [6].

В докладе обобщены результаты последних нескольких лет по данным направлениям и обсуждены перспективы дальнейшего развития.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00119).

Список литературы

1. Precise measurement and controlled tuning of effective window sizes in ZIF-8 framework for efficient separation of xylenes / D.M. Polyukhov, A.S. Poryvaev, S.A. Gromilov, M.V. Fedin // Nano Letters. – 2019. – Vol. 19, is. 9. – P. 6506–6510.

2. Poryvaev A.S. Mitigation of pressure-induced amorphization in metal-organic framework ZIF-8 upon EPR control / A.S. Poryvaev, D.M. Polyukhov, M.V. Fedin // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12, is. 14. – P. 16655–16661.

3. Efficient MOF-catalyzed ortho-para hydrogen conversion for practical liquefaction and energy storage / D.M. Polyukhov, N.A. Kudriavykh,

S.A. Gromilov [et al.] // ACS Energy Letters. – 2022. – Vol. 7, is. 12. – P. 4336–4341.

4. Paramagnetic gas adsorbed in metal-organic framework: A promising platform for spin qubits design / A.A. Yazikova, A.S. Tomilov, N.A. Afimchenko [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2025. – Vol. 129, is. 17. – P. 8455–8463.

5. Scalable and cost-effective approach for multiple NO_2 removal using the MOF-801 framework / Y.N. Albrekht, A.A. Efremov, D.B. Burueva [et al.] // Small. – 2025. – Vol. 21, is. 30. – P. 2503196.

6. Stability of porous liquids based on ZIF-8 framework and ionic liquid/water mixtures: A spin-probe EPR study / Gulyaev S.A [et al.] // Submitted to Journal of Molecular Liquids. – 2025.

Как химик управляет энергией: Последние достижения в органической электрохимии и энергоемком материаловедении

Л.Л. Ферштат
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
e-mail: fershtat@bk.ru

Азотсодержащие гетероциклы относятся к наиважнейшему классу органических соединений и находят применение в фармакологии, медицинской химии, материаловедении и химической промышленности. Разработка новых подходов к сборке таких молекулярных систем с использованием современных методов органического синтеза является актуальной и востребованной задачей. В настоящем докладе будут представлены последние достижения нашей научной группы по разработке новых методов синтеза полиазотных гетероциклических структур различного назначения. В последние годы нам удалось создать перспективные синтетические стратегии сборки самых разнообразных гетероциклических систем, к числу которых относятся 1,2,5-оксадиазолы и их *N*-оксиды (фуразаны и фуроксаны), изоксазолы, 1,2,3-триазол-1-оксиды и мезоионные 1,2,3-триазол-1-имины. Важно отметить, что нами была разработана серия подходов к ***электроорганическому синтезу некоторых полиазотных гетероциклов***, что представляет интерес для экологически безопасного получения новых функциональных материалов на их основе.

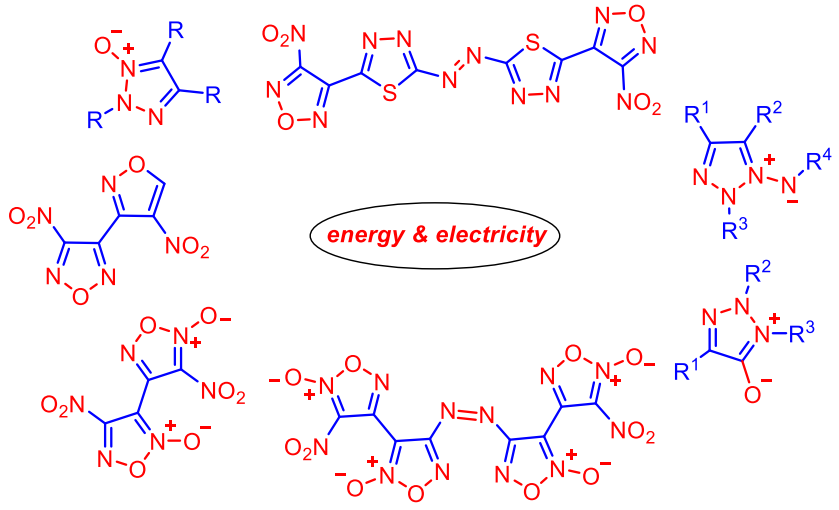


Рис. 1. Структуры полученных полиазотных и азот-кислородных гетероциклов

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 24-73-10151).

Увлекательный мир каталитического дегидрирования амин-боранов

О.А. Филиппов, Е.С. Шубина
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, Россия, 119334
e-mail: H-Bond@ineos.ac.ru

Разнообразные нековалентные (иными словами кислотно-основные) взаимодействия гидридов переходных металлов и элементов главных групп в конечном итоге определяют их активность в стехиометрических и каталитических процессах, таких как (де)гидрирование и дегидросочетание, и могут быть использованы для точной настройки свойств гидридов металлов [1]. Амин-бораны являются перспективными материалами для систем хранения водорода благодаря их доступности, простоте обращения и высокой волюметрической и гравиметрической плотности водорода. Образование аддуктов с диводородой связью (ДВС) NH···HB также способствует выделению H_2 для амин-боранов. Известно несколько типов механизмов активации связей NH и BH за счёт комплексов переходных металлов, приводящих к дегидрированию амин-боранов (схема 1), которые будут рассмотрены в лекции. Движущей силой этих процессов являются нековалентные взаимодействия.

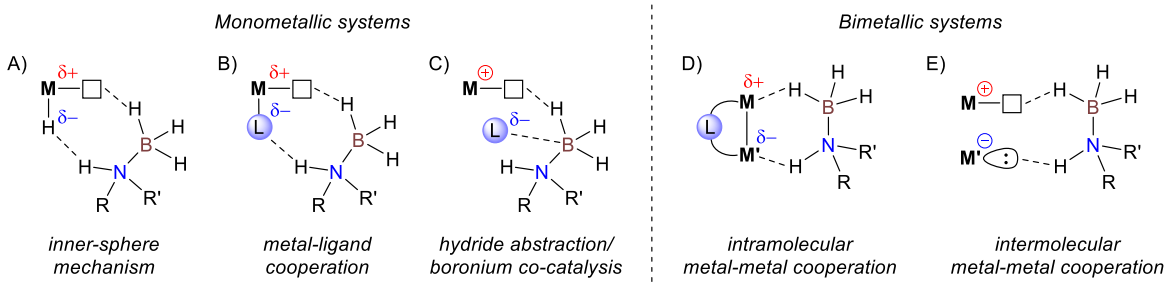


Схема 1. Принципиальные схемы активации амин-боранов комплексами металлов

Особое внимание будет уделено межмолекулярной кооперативной активации амин-боранов. ДВС между двумя гидридами переходных металлов также приводит к выделению H_2 и образованию биметаллических комплексов [$LM(CO)_2(\mu\text{-}CO)\cdots M'(PCP)$] [2, 3]. В этих комплексах две структурные единицы на основе переходных металлов не взаимодействуют напрямую, а действуют как кислота Льюиса и основание Льюиса, кооперативно расщепляя N-H и B-H связи в амин-боранах без изменения степени окисления металлов (схема 1E). В случае комплексов марганца (I) межмолекулярная активация амин-боранов осуществляется посредством нового кооперативного действия основания [MnH] и катионной кислоты Льюиса $[Mn]^+$ [4]. При этом кислота и основание Льюиса

могут быть получены из одного предшественника – $L_2Mn(CO)_3Hal$, обеспечивая рекордную каталитическую активность по отношению к BH_3NHMe_2, когда L_2 = bis(NHC), что приближает нас на один шаг к производству энергии из водорода [4].

Благодарности

Работа финансировалась РНФ (грант № 24-13-00283).

Список литературы

1. Belkova N.V. Z-H bond activation in (di)hydrogen bonding as a way to proton/hydride transfer and H_2 evolution / N.V. Belkova, O.A. Filippov, E.S. Shubina // Chemistry – A European Journal. – 2018. – Vol. 24, is. 7. – P. 1464–1470.

2. Acid-base interaction between transition-metal hydrides: Dihydrogen bonding and dihydrogen evolution / V.A. Levina, A. Rossin, N.V. Belkova [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50, is. 6. – P. 1367–1370.

3. Bifunctional activation of amine-boranes by the W/Pd bimetallic analogs of «frustrated Lewis pairs» / E.S. Osipova, E.S. Gulyaeva, E.I. Gutsul [et al.] // Chemical Science. – 2021. – Vol. 12, is. 10. – P. 3682–3692.

4. Two active species from a single metal halide precursor: A case study of highly productive Mn-catalyzed dehydrogenation of amine-boranes *via* intermolecular bimetallic cooperation / E.S. Gulyaeva, E.S. Osipova, S.A. Kovalenko [et al.] // Chemical Science. – 2024. – Vol. 15, is. 4. – P. 1409–1417.

Возможности и ограничения анализа больших наборов кинетических данных методами машинного обучения в исследованиях каталитических реакций

А.Ф. Шмидт, Е.В. Ларина, А.А. Курохтина, Н.А. Лагода
Иркутский государственный университет, ул. Карла Маркса, 1, г. Иркутск, Россия, 664003
e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Использование алгоритмов машинного обучения (МО) находит все большее применение в области исследования каталитических процессов. В подавляющем большинстве таких случаев основной целью является создание предсказательных моделей МО для определения оптимальных составов реакционных систем (природы компонентов (субстратов и компонентов каталитических систем), а также условий проведения процесса. При этом для обучения моделей МО чаще всего используются наборы интегральных экспериментальных или расчетных данных (величины выходов продуктов и/или интегральной селективности по определенному продукту при заданных начальных условиях). Однако, поскольку катализ по своей сути является кинетическим явлением, учет данных о закономерностях развития реакций во времени потенциально способен повысить качество предсказания итоговых интегральных параметров реакции.

Нами были созданы обучающие датасеты, содержащие большие наборы кинетических данных, полученных в ходе каталитических экспериментов с реакциями Мицороки-Хека и Сузуки-Мияуры в различных условиях их проведения (природа и концентрация субстратов, реагентов, компонентов каталитической системы, растворителя, температуры, состава атмосферы в реакторе, скорости перемешивания). Использование датасетов для тренировки моделей МО на базе методов решающих деревьев и их ансамблей, а также полносвязных нейронных сетей позволило добиться высоких предсказательных способностей последних.

Выбор дескрипторов свойств компонентов реакционных систем является одной из активно обсуждаемых проблем в области создания моделей МО. Нами предложен и апробирован подход для определения дескрипторов предшественников катализатора путем включения их значений в число тренируемых параметров моделей МО на этапе их обучения [1]. Введение определенных таким образом дескрипторов позволяло добиваться высокой степени соответствия предсказанных и экспериментально зафиксированных интегральных кинетических зависимостей накопления продукта реакции Сузуки-Мияуры.

Имеющиеся данные кинетических экспериментов позволяли реализовать различные варианты учета кинетических данных при тренировке моделей МО. Так, нами были созданы варианты датасетов, каждый из

которых содержал информацию о количествах образующегося в реакциях целевого продукта, но их отличие заключалось в наличии или отсутствии информации о скоростях и селективностях реакций. Использование различных вариантов датасетов позволило обучить модели МО для предсказания дифференциальных (скорость, селективность) и интегральных (выходы продуктов) характеристик каталитических процессов. Для созданных таким образом моделей нами также был применен оригинальный подход по определению значимости параметров проведения процесса, используемых в моделях МО в качестве набора предикторов, для достижения оптимальных значений интегральных и дифференциальных характеристик, заключающийся в проведении процедуры многоэтапной абляции (исключения) предикторов на этапах тренировки моделей. Получаемые в результате минимальные наборы предикторов, необходимые для получения моделей МО с удовлетворительными предсказательными способностями, и их соотнесение с литературными данными о механизме реакций свидетельствуют о возможности использования такого подхода для интерпретации создаваемых моделей МО и объяснений генерируемых ими закономерностей процессов (explainable artificial intelligence, XAI). Еще одной особенностью моделей МО, требующей обязательного учета при их использовании в предсказательных целях и обсуждаемой в докладе, является проблема экстраполяции данных в случаях выхода за пределы обучающих множеств. Использование совокупности предлагаемых подходов с учетом возникающих ограничений позволяет создавать модели МО, обладающие высокой предсказательной способностью, с помощью которых также могут быть получены важнейшие данные о фундаментальных закономерностях исследуемых реакций, выявляемые на основании анализа больших объемов экспериментальных данных.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-23-00382).

Список литературы

1. Определение дескрипторов каталитических систем в машинном обучении моделей с использованием кинетических экспериментальных данных / А.Ф. Шмидт, Н.А. Сидоров, А.А. Курохтина [и др.] // Кинетика и катализ. – 2024. – Т. 65, № S3. – С. 343–355.

Интермедиаты каталитических процессов с участием элементного фосфора

Д.Г. Яхваров
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, г. Казань, Россия, 420088
e-mail: yakhvar@iopc.ru

Элементный фосфор является основным промышленным сырьем для получения различных фосфорсодержащих соединений и материалов. Однако, процессы селективного раскрытия тетраэдра белого фосфора и функционализации чёрного фосфора являются на настоящий момент недостаточно изученными и представляют большой интерес для исследователей, занимающихся созданием новых каталитически активных материалов и электронных устройств, обладающих уникальными свойствами [1]. В настоящей лекции будут рассмотрены процессы селективного раскрытия тетраэдра белого фосфора в координационной сфере комплексов переходных металлов [2], а также разработанные методы получения активных гомогенных и гетерогенных катализаторов процессов генерирования молекулярного водорода и восстановления углекислого газа [3, 4].

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект РНФ № 23-13-00427).

Список литературы

1. Chemical functionalization of 2D black phosphorus toward its applications in energy devices and catalysis: A review / A.M. Kuchkaev, S. Lavate, A.M. Kuchkaev [et al.] // Energy Technology. – 2021. – Vol. 9, is. 12. – P. 2100581.

2. PNP ligands in cobalt-mediated activation and functionalization of white phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, K.R. Khayarov [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2022. – Vol. 134, is. 47. – P. e202210973.

3. *In situ* electrochemical exfoliation and methylation of black phosphorus into functionalized phosphorene nanosheets / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24, is. 4. – P. 3095.

4. Covalent functionalization of black phosphorus nanosheets with dichlorocarbenes for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov [et al.] // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13, is. 5. – P. 826.

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Неклассическая координационная химия третичных фосфинов, арсинов и стибинов

А.В. Артемьев, А.Ю. Баранов
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: chemisufarm@yandex.ru

Третичные фосфины играют огромную роль в координационной химии и катализе. Долгое время считалось, что эти соединения выступают лишь в роли P-монодентатных лигандов, координируясь к одному атому/иону металла. Однако в начале 1990-х годов эта парадигма была сломлена фактом открытия нескольких комплексов Rh(I) [1] и Pd(I) [2], в которых наблюдается μ_2-мостиковая координация третичных фосфинов. С тех пор было синтезировано еще несколько десятков фосфиновых комплексов с таким типом координации [3]. Примеры μ_3-координированного атома фосфора (R_3P) были недавно обнаружены в комплексах Cu(I) [4].

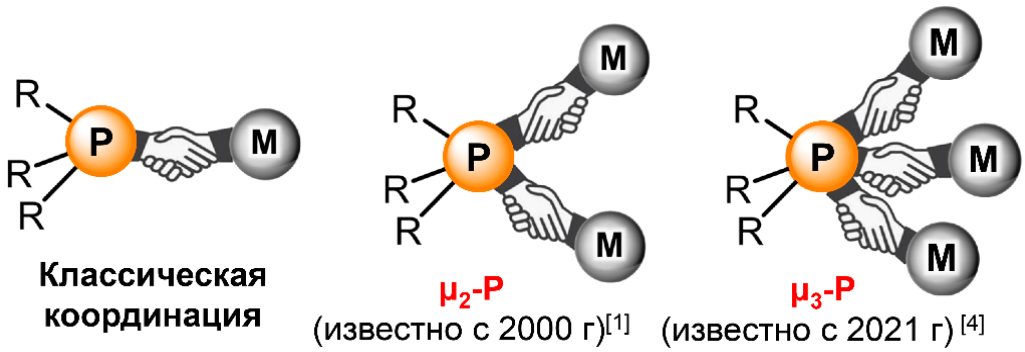


Рис. 1. Типы координации пниктиновых лигандов

В докладе рассматриваются примеры соединений с μ_2- и μ_3-мостиковой координацией фосфинов и их «тяжелых» аналогов – арсинов и стибинов. Также обсуждаются функциональные свойства этих соединений и роль μ_2- и μ_3-P лигандов в координационной химии и катализе.

Список литературы

1. Pechmann T. Breaking the rule: Synthesis and molecular structure of dinuclear rhodium complexes with bridging and semibridging trialkylphosphane ligands // T. Pechmann, C.D. Brandt, H. Werner // Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – Vol. 39, is. 21. – P. 3909–3911.

2. A rare phosphane coordination mode: A symmetrically μ_2-bridging phosphole in a dinuclear palladium (I) complex / M. Sauthier, B. Le Guennic, V. Deborde [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2001. – Vol. 113, is. 1. – P. 234–237.

3. Werner H. The way into the bridge: A new bonding mode of tertiary phosphanes, arsanes, and stibanes // Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – Vol. 43, is. 8. – P. 938–954.

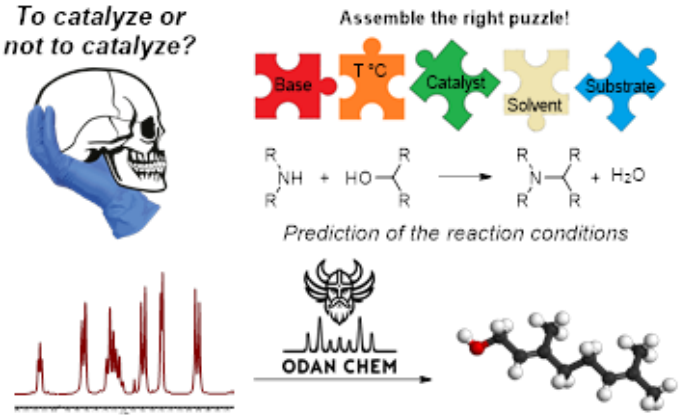
4. Beyond classical coordination chemistry: The first case of a triply bridging phosphine ligand / A.Y. Baranov, E.A. Pritchina, A.S. Berezin [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – Vol. 133, is. 22. – P. 12685–12692.

Анализ данных на службе в органическом синтезе

О.И. Афанасьев, Д.А. Чусов
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, Россия, 119334
e-mail: o.i.afanasyev@gmail.com

В реалиях сегодняшнего дня роль цифровых инструментов в науке в целом и в химии в частности становится все более значимой. В отличие от многих смежных областей, в органической химии количество численных данных, к которым можно напрямую применять методы машинного обучения, не так велико. В результате создание ИИ инструментов, востребованных на ежедневной основе, весьма затруднено.

В докладе будет рассмотрено, как использование тех или иных аналитических подходов может быть использовано в работе химика-органика как при планировании проекта, так и в рутинной работе. Будет показано, как формальный анализ результатов реакций аминирования по механизму автопереноса водорода (hydrogen borrowing) помог найти никем не замеченные «дыры» в этой области [1, 2], а также будут рассмотрены способы автоматизированной обработки результатов физико-химического анализа молекул [3].



Список литературы

1. Borrowing hydrogen amination reactions: A complex analysis of trends and correlations of the various reaction parameters / E. Podyacheva, O.I. Afanasyev, D.V. Vasilyev, D. Chusov // ACS Catalysis. – 2022. – Vol. 12, is. 12. – P. 7142–7198.

2. Kozlov A.S. Borrowing hydrogen amination: Whether a catalyst is required? / A.S. Kozlov, O.I. Afanasyev, D. Chusov // Journal of Catalysis. – 2022. – Vol. 413. – P. 1070–1076.

3. Search by compound // ODAN CHEM. – [S. l.], 2025. – URL: https://odanchem.org/ (access date: 21.05.2024).

Типы химических связей, формирующихся на дефектных поверхностях: Сорбция и хемосорбция

Е.В. Барташевич, Ю.В. Матвейчук, С.А. Созыкин
Южно-Уральский государственный университет, пр-т Ленина, 74, г. Челябинск, Россия, 454080
e-mail: bartashevichev@susu.ru

В работе обсуждается информативность классических и квантовых кинетических и статических одноэлектронных потенциалов из DFT в сочетании с концепцией атомных бассейнов в отношении категоризации типов химических связей и эффективности электронных дескрипторов, позволяющих отличать сильные нековалентные связи от ослабленных ковалентных. Проверяется применимость электронного критерия [1] и двухфакторного эмпирического правила [2], разработанных на моделях молекулярных комплексов и кристаллов в отношении крупномасштабных моделей поверхностей и сорбированных на них компонентов.

На примере 2D периодических систем с силатранами и их химическими превращениями на стехиометрическом и частично гидроксилированном силикатене показано, что физическая сорбция способствует ослаблению внутримолекулярных связей силатранов, делая этот класс соединений эффективным в функционализации иммобилизирующих подложек.

Электронные свойства монослоев карбида кремния, в которых потеря атома Si или C приводит к образованию дефектов-вакансий, анализировались на основе распределений спиновой плотности и плотности информации Фишера, определяемой в фазовом пространстве. Это позволило идентифицировать домены неспаренных электронов, отличить их от доменов неподеленных электронных пар и охарактеризовать связи, образующиеся как между атомами кромки дефектов, так и между атомами поверхности монослоя и сорбтивом.

Рассмотренные примеры подтверждают, что электронные критерии для характеризации типов химических связей работают в крупномасштабных моделях сорбирующих поверхностей и позволяют различать системы с физической сорбцией и хемосорбцией.

Благодарности
Работа выполняется по проекту РНФ № 22-13-00170П.

Список литературы

1. Electronic criterion for categorizing the chalcogen and halogen bonds: Sulfur-iodine interactions in crystals / E. Bartashevich, S. Mukhitdinova, I. Yushina, V. Tsirelson // Acta Crystallographica Section B, Structural

Science, Crystal Engineering, and Materials. – 2019. – Vol. B75, is. 2. – P. 117–126.

2. Bartashevich E. Two-factor rule for distinguishing the covalent and tetrel bonds / E. Bartashevich, V. Tsirelson // ChemPlusChem – 2025. – Vol. 90, is. 2. – P. e202400617.

Магнитно-структурные переходы в гетероспиновых комплексах Cu(II) с имидазолил-замещенными нитроксилами

А.С. Богомяков
Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
ул. Институтская, 3А, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: bus@tomo.nsc.ru

В области молекулярного магнетизма активно исследуются переключаемые системы, благодаря широким возможностям их использования при создании функциональных материалов, молекулярных сенсоров и устройств спинтроники. Гетероспиновые системы на основе комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами являются одним из классов соединений, проявляющих эффекты бистабильности за счет изменения типа координации парамагнитного лиганда. На примере комплексов с пиридил- [1] и пиразолил- замещенными [2] нитронилнитроксилами было показано, что варьирование заместителей в парамагнитном лиганде является эффективным способом воздействия на характеристики магнитно-структурных переходов, обусловливающие эффекты бистабильности.

При исследовании координационных соединений с имидазолил-замещенными нитронилнитроксилами был обнаружен ряд других необычных явлений [3, 4]. В докладе будут рассмотрены особенности строения и магнитных свойств комплексов Cu(II) с имидазолил-замещенными нитронилнитроксилами, содержащими различные заместители в гетероциклическом фрагменте.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Список литературы

1. Relationship between phase transition temperature and accessible volume for substituent in Cu(hfac)$_2$ chain-polymer complexes with pyridine-based nitroxides / S. Tolstikov, K. Smirnova, A. Kolesnikov [et al.] // Polyhedron. – 2023. – Vol. 230. – P. 116212.

2. Ovcharenko V. Metal-nitroxide complexes: Synthesis and magneto-structural correlations // Stable radicals: Fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds / ed.: R.G. Hicks. – Chichester, 2010. – P. 461–506.

3. «Jumping crystals»: Oxygen-evolving metal-nitroxide complexes / V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, E.Y. Fursova [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2011. – Vol. 50, is. 10. – P. 4307–4312.

4. Spin transition resulting from the generation of a new polymorph in the metastable phase / S. Tolstikov, I. Golomolzina, S.V. Fokin [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2021. – Vol. 21, is. 1. – P. 260–269.

Возможности масс-спектрометрии высокого разрешения для анализа органических реакций

Ю.В. Бурыкина, В.П. Анаников
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
e-mail: ivanova@ioc.ac.ru

Исследование механизмов органических реакций с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением является динамично развивающейся областью. Широкое распространение получили подходы онлайн и офлайн мониторинга реакции, позволяющие регистрировать сигналы интермедиатов, исходных соединений и продуктов в течение каждого этапа химического процесса [1–3]. Исследование фотокаталитических систем с помощью масс-спектрометрии позволило зарегистрировать сигналы короткоживущих интермедиатов и сделать предположение о каталитическом цикле реакции [1–3].

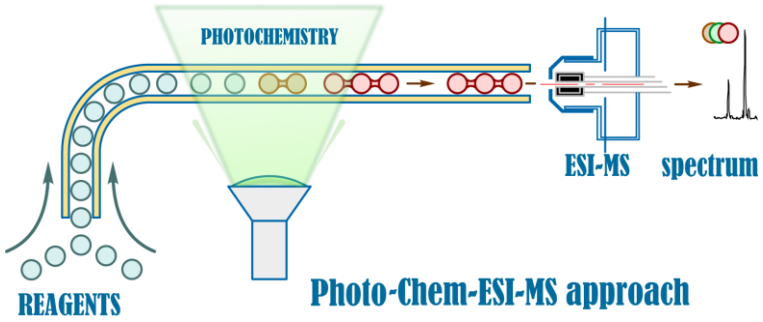


Рис. 1. Принципиальная схема исследования фотокаталитических реакций

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 24-13-00099.

Список литературы

1. Reconfiguration of active species under light for enhanced photocatalysis / J.V. Burykina, I.I. Surzhikova, R.R. Shaydullin [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2025. – Vol. 147, is. 26. – P. 22796–22805.

2. Burykina J.V. Studying photochemical transformations using electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) / J.V. Burykina, V.P. Ananikov // ChemPhotoChem. – 2023. – Vol. 7, is. 1. – P. e202200175.

3. General cross-coupling reactions with adaptive dynamic homogeneous catalysis / I. Ghosh, N. Shlapakov, T.A. Karl [et al.] // Nature. – 2023. – Vol. 619, is. 7968. – P. 87–93.

Адсорбционно-индуцированная сегрегация в биметаллических катализаторах как инструмент управления каталитическими свойствами

А.В. Бухтияров[1], М.А. Панафидин[1], И.С. Машковский[2], И.П. Просвирин[3], Я.В. Зубавичус[1], В.И. Бухтияров[3], А.Ю. Стахеев[2]

[1]ЦКП «СКИФ» Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Никольский пр-т, 1, р.п. Кольцово, Россия, 630559

[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991

[3]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: avb@catalysis.ru

Биметаллические наносистемы привлекают широкое внимание исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа. Хорошо известно, что введение второго металла в биметаллические катализаторы приводит либо к изменениям электронных свойств активного металла, либо к созданию нужной структуры активных центров, что в свою очередь приводит к улучшению их каталитических свойств в целом ряде промышленно важных реакций. Структура поверхности в таких системах может быть целенаправленно модифицирована за счёт использования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации при проведении определенных предварительных обработок катализаторов в различных газовых средах при определённой температуре. Так, сегрегационные эффекты могут быть использованы в качестве инструмента для тонкой настройки структуры активных центров на поверхности катализаторов.

В настоящей лекции рассмотрена природа сегрегационных процессов для двух типов систем: твердых растворов замещения (Pd-Au, Pd-Ag) и интерметаллических соединений (Pd-In), а также продемонстрирована возможность их использования для «тонкой настройки» активных центров на поверхности катализаторов. В итоге, при помощи методов РФЭС, ИК адсорбированного CO и каталитического тестирования показано, что сегрегационные эффекты являются эффективным инструментом для настройки поверхности, позволяющим оптимизировать активность и селективность катализатора в реакциях селективного гидрирования тройной C≡C связи.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП «СКИФ» Института катализа СО РАН (№ FWUR-2024-0042).

Использование катализаторов на основе неблагородных металлов для «one-pot» синтеза органических молекул из полупродуктов превращения биомассы в проточных условиях

Г.А. Бухтиярова, А.Л. Нуждин, М.В. Бухтиярова, И.В. Шаманаев
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: gab@catalysis.ru

В настоящее время пристальный интерес исследователей привлекают процессы, направленные на использование «молекул-платформ», получаемых при переработке биомассы, вместо компонентов нефтяного сырья в производстве органических соединений. В частности, фурфурол, левулиновая кислота и ее эфиры служат исходным сырьем для получения обширного перечня практически значимых продуктов.

В области развития каталитических способов синтеза органических соединений прослеживается несколько перспективных направлений: замена Pd, Pt-содержащих систем катализаторами на основе переходных металлов; реализация многостадийных превращений в одном реакторе (one-pot синтез); переход от реакторов периодического действия к проточным системам, использование которых обеспечивает синтез целевого продукта в непрерывном режиме, подстройку реакционных параметров в ходе проведения процесса, позволяет минимизировать контакт персонала с вредными веществами и т. д. Кроме того, в случае катализаторов на основе неблагородных металлов обеспечивается восстановление оксидной формы активного компонента в оптимальных условиях, и использование восстановленного образца без контакта с воздухом при переносе.

В докладе представлены результаты изучения реакций взаимодействия этиллевулината (EL) с первичными аминами на нанесённых никель фосфидных катализаторах и восстановительной этерификации фурфурола (FF) изопропанолом в присутствии физических смесей Cu-Al смешанного оксида ($CuAlO_x$) с композитами ZSM-5(x = Si/Al)/Al_2O_3 в проточном режиме.

Исследовано влияние условий формирования и природы носителя на каталитические свойства никель-фосфидных катализаторов в реакции восстановительного аминирования EL. Установлено, что оптимальным является нанесённый катализатор 6,3 % Ni_2P/SiO_2, который обеспечивает образование N-гексил-5-метил-2-пирролидона (HMP) с выходом до 98 % при 170 °C и общем давлении 10 бар (схема 1); при этом не наблюдалось снижения конверсии EL и выхода HMP в течение 6 часов. Изучено влияние растворителя (толуол, спирты); природы первичного амина (*н*-гексиламин *н*-бутиламин, анилин, *п*-толуидин), соотношения амин/EL в исходной реакционной смеси, условий проведения реакции (скорости

потоков реакционной смеси и водорода, температура, давление) на каталитические свойства образца 6,3 % Ni_2P/SiO_2. Следует отметить, что нанесённые металлические катализаторы Ni/SiO_2 и Ni/Al_2O_3 с таким же содержанием активного компонента продемонстрировали существенно более низкую селективность по HMP.

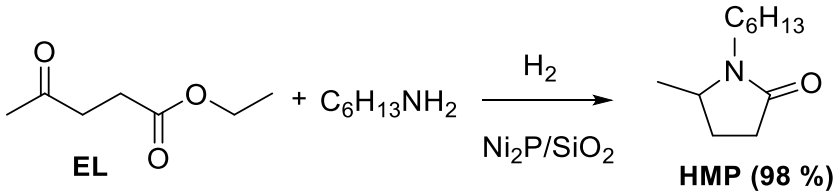


Схема 1. Восстановительное аминирование EL на катализаторе Ni_2P/SiO_2

Показано, что изопропилфурфуриловый эфир (IFE) может быть успешно синтезирован восстановительной этерификацией FF с 2-PrOH в присутствии физической смеси, состоящей из $CuAlO_x$ и композита HZSM-5(Si/Al = 40)/Al_2O_3, в проточном реакторе (схема 2). Медьсодержащий катализатор обеспечивает гидрирование FF до фурфурилового спирта, тогда как этерификация изопропанолом происходит на Бренстедовских кислотных центрах цеолитного катализатора. Изучено влияние соотношения Si/Al в цеолите HZSM-5 на каталитические свойства.

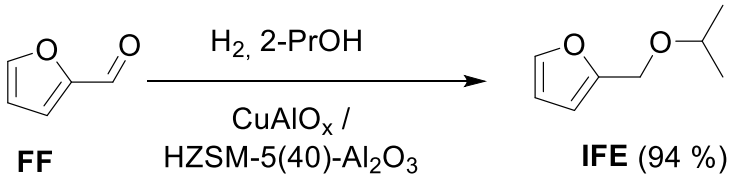


Схема 2. Восстановительная этерификация фурфурола и 2-PrOH

Приведенные примеры демонстрируют применимость проточных реакторов для реализации последовательных превращений органических молекул в одну стадию при использовании каталитических систем со сбалансированным набором кислотных и металлических центров.

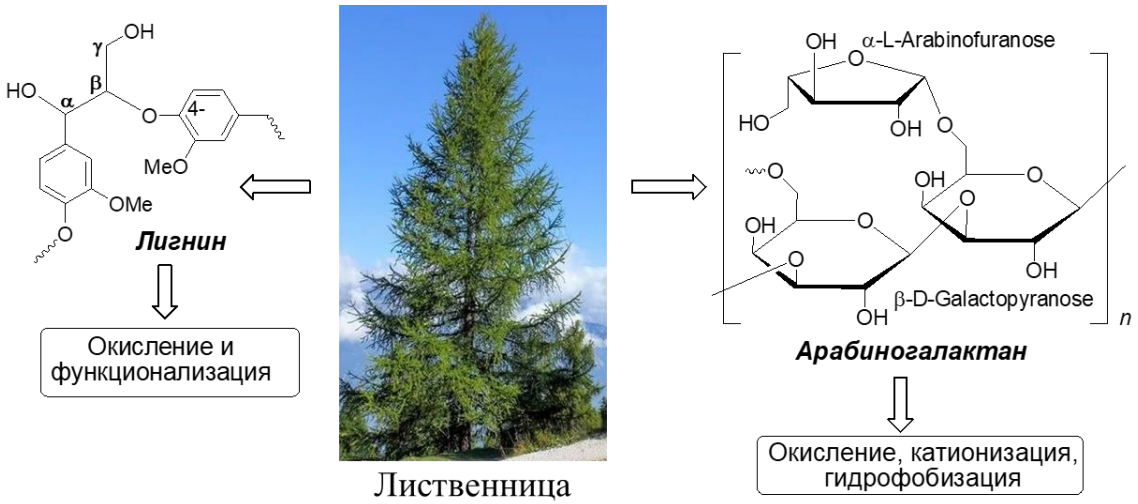
Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Биорефайнинг лиственницы сибирской

А.В. Васильев
Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, корп. 1, Санкт-Петербург, Россия, 194021
e-mail: aleksvasil@mail.ru

Лиственница сибирская (*Lárix sibírica*) является самым распространенным деревом в России. Биорефайнинг лиственницы включает в себя получение ценного полисахарида – арабиногалактана, а также олигомера ароматического характера – лигнина. Мы осуществили химическую модификацию структуры арабиноглактана путем его окисления, введения катионных аммонийных группировок и гидрофобных заместителей для синтеза материалов с практически важными свойствами. Второй важный природный полимер, выделяемый из древесины – лигнин [1]. Нами показано, что окисление гидролизного лигнина дает полифункциональный материал, содержащий гидроксильные и карбоксильные группы, который можно превратить в ряд новых полезных химических веществ [2].



Лиственница сибирская

Список литературы

1. Последние достижения в химии лигнинов: Фундаментальные исследования и практическое применение / Э.И. Евстигнеев, Д.Н. Закусило, Д.С. Рябухин, А.В. Васильев // Успехи химии. – 2023. – Т. 92, № 8. – С. RCR5082.

2. Structure of oxidized hydrolysis lignin / D.N. Zakusilo, E.I. Evstigneyev, A.Y. Ivanov [et al.] // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2023. – Vol. 43, is. 2. – P. 103–115.

Методы создания связей C-C и C-гетероатом с использованием окислительных систем различной природы

В.А. Виль, Я.А. Барсегян, Д.В. Шуингалиева, С.С. Гришин, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991

e-mail: vil@ioc.ac.ru

За последнее столетие вещественный мир, окружающий человечество, претерпел существенные трансформации, и ключевую роль в этих изменениях сыграл органический синтез – базовый метод создания материальной среды. Современные синтетические материалы, медикаменты, агрохимикаты, элементы электронных устройств в основе своей состоят из органических молекул, синтезированных посредством методов органического синтеза в результате реакций формирования новых химических связей. Реакции окисления представляют собой один из основополагающих типов подобных химических превращений.

Создано научное направление в области построения связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, основанное на окислительных процессах с участием базовых окислительных систем различной природы – ацилпероксидов («вещественных» окислителей) и электрического тока («чистых» акцепторов электронов). Определены фундаментальные принципы этих процессов [1, 2]. Разработанные синтетические методы демонстрирует высокую эффективность с точки зрения атомной экономичности и минимизации числа экспериментальных стадий при формировании новых связей C-C и C-гетероатом.



Рис. 1. Основная идея исследования

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ FFZZ-2024-0001).

Список литературы

1. Pd-Catalyzed C-O bond formation: Coupling of aryl boronic acids with O-electrophiles / V.A. Vil’, Y.A. Barsegyan, B.K. Chabuka [et al.] // ACS Catalysis. – 2025. – Vol. 15, is. 5. – P. 3636–3646.

2. Electrochemically mediated synthesis of cyanated heterocycles from α-amino esters, pyridine-2-carbaldehydes and NH_4SCN as cyano group source / S.S. Grishin, A.O. Ustyuzhanin, V.A. Vil', A.O. Terent'ev // Chemistry – A European Journal. – 2025. – Vol. 31, is. 15. – P. e202404051.

Амбифильные азот- и фосфорсодержащие гетероциклы в синтезе (поли)циклических систем

А.С. Газизов[1], Е.А. Кузнецова[1], А.З. Камалетдинов[1,2], А.В. Смолобочкин[1], А.В. Залалтдинова[1], Ю.М. Садыкова[1], А.Р. Бурилов[1], М.А. Пудовик[1]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, г. Казань, Россия, 420088

[2]Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, г. Казань, Россия, 420015

e-mail: agazizov@iopc.ru

Амбифильные соединения, способные выступать как в качестве электрофильных, так и в качестве нуклеофильных реагентов, представляют значительный интерес для синтетической химии. В большинстве случаев, в структуру подобных соединениях входит гетероатом (азот, кислород и т. д.), являющийся, как правило, нуклеофильным центром. Весьма привлекательными классами ненасыщенных соединений, в которых в качестве и нуклеофильного, и электрофильного центра выступают атомы углерода, являются некоторые азот- и фосфорсодержащие гетероциклы, в частности, имидазолин-2-оны [1, 2] и фосфакумарины [3]. Представленный доклад обобщает результаты наших исследований в этой области и демонстрирует широчайшие возможности этих классов гетероциклов в синтезе различных (поли)циклических структур.

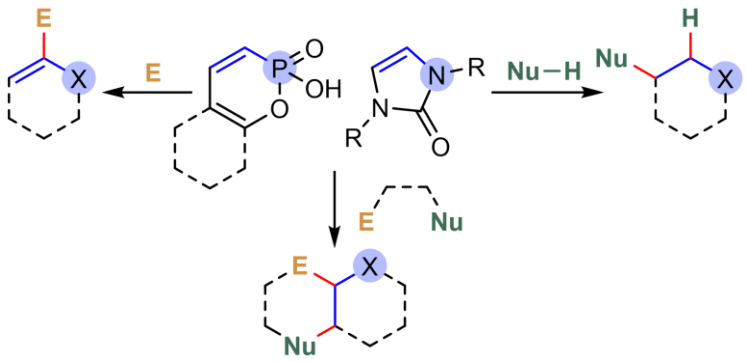


Рис. 1. Схема реакций имидазолин-2-онов и фосфакумаринов с электрофильными, нуклеофильными и бифункциональными реагентами

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-73-20015 (https://rscf.ru/project/25-73-20015/).

Список литературы

1. The «cobra effect» in the imidazolinone series: How a donor can disable the nucleophilicity / A.S. Gazizov, E.A. Kuznetsova, A.Z. Kamaletdi-

nov [et al.] // Organic Chemistry Frontiers. – 2023. – Vol. 10, is. 18. – P. 4550–4558.

2. Hypervalent sulfur derivatives as sulfenylating reagents: Visible-light-mediated direct thiolation of activated C(sp^2)-H bonds with dihalosulfuranes / E.A. Kuznetsova, R.R. Rysaeva, A.V. Smolobochkin [et al.] // Organic Letters. – 2024. – Vol. 26, is. 20. – P. 4323–4328.

3. Superelectrophilic activation of phosphacoumarins towards weak nucleophiles *via* Brønsted acid assisted Brønsted acid catalysis / A.V. Zalaltdinova, Y.M. Sadykova, A.S. Gazizov [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – Vol. 25, is. 12. – P. 6327.

Комплексы металлов подгруппы никеля с неинноцентными пинцерными лигандами для эффективных (электро)каталитических процессов

З.Н. Гафуров[1], Н.В. Белкова[2], Д.Г. Яхваров[1]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, г. Казань, Россия, 420088

[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, Россия, 119334

e-mail: zufargo@gmail.com

Неослабевающий интерес к пинцерным лигандам обусловлен их уникальной способностью модифицировать свойства металлических центров, существенно влияя на характеристики образующихся комплексов. Такие лиганды обеспечивают тонкую регулировку электронных и стерических свойств центрального атома металла. Более того, возможность протекания редокс-процесса непосредственно на лиганде расширяет область применения комплексов на их основе. Доклад посвящен исследованию электрохимических и структурных особенностей пинцерных комплексов металлов подгруппы никеля, содержащих редокс-активные лиганды. Особое внимание уделяется механизмам и роли неинноцентных лигандов в ключевых каталитических процессах: гидросилилировании алкенов, электроокислении стойких органических загрязнителей, электровосстановлении протонов с выделением водорода, а также электровосстановлении углекислого газа [1–3].

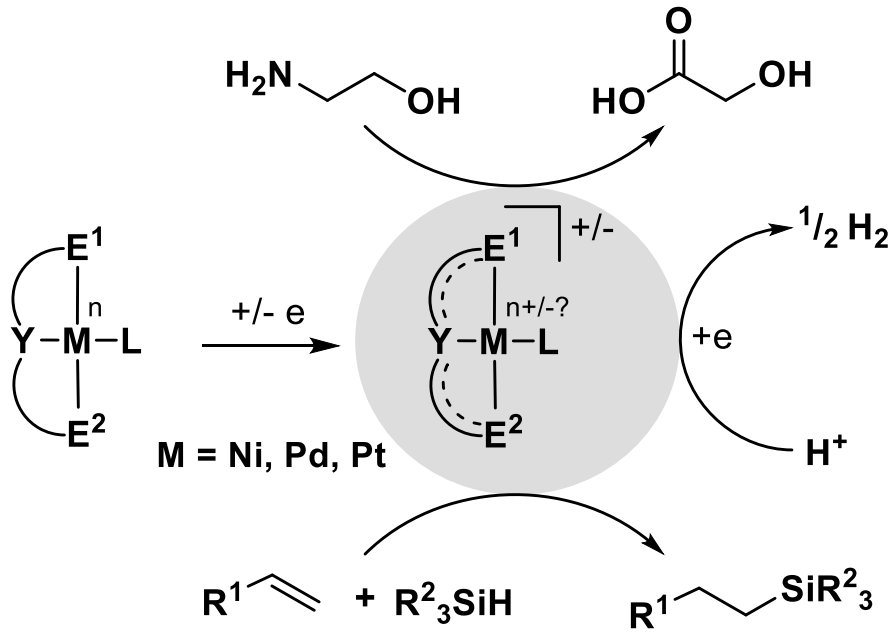


Рис. 1. Перспективы практического применения пинцерных комплексов металлов подгруппы никеля с неинноцентными лигандами

Благодарности

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-646).

Список литературы

1. Electrocatalytic proton reduction by nickel (II) diarylamido/bis(phosphine) PNP ionic pincer complex / Z.N. Gafurov, I.K. Mikhailov, A.A. Kagilev [et al.] // Inorganica Chimica Acta. – 2025. – Vol. 578. – P. 122522.

2. Electrochemical generation and *in situ* EPR- and UV-vis- observation of aminyl-radical diarylamido/bis(phosphine) pincer complexes of Ni, Pd and Pt / A.A. Kagilev, Z.N. Gafurov, I.F. Sakhapov [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2024. – Vol. 956. – P. 118084.

3. Redox chemistry of Pt(II) complex with non-innocent NHC bis(phenolate) pincer ligand: Electrochemical, spectroscopic, and computational aspects / I.K. Mikhailov, Z.N. Gafurov, A.A. Kagilev [et al.] // Catalysts. – 2023. – Vol. 13, is. 9. – P. 1291.

Люминесцентные комплексы переходных металлов с фосфорорганическими лигандами

Е.В. Грачева
Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504
e-mail: e.grachova@spbu.ru

Дизайн фосфорорганических лигандов для эффективных металлорганических триплетных люминофоров на основе комплексов переходных металлов представляет собой новое направление в химии координационных соединений. Фосфорсодержащая группа (катион фосфония или фосфиноксид) при этом выступает в роли электроноакцепторного фрагмента, а не в роли донорного сайта. Присоединение этой группы через π-сопряженный линкер к функциональной группе, обладающей одновременно электронодонорными свойствами и свойствами донорного сайта, приводит к созданию D-π-A лиганда.

В докладе обсуждается дизайн, синтез и разнообразие фотофизических свойств комплексов Pt(II) [1–4], Au(III) [5] и Au(I) [6] с лигандами, несущими электроноакцепторные фосфорсодержащие группы и зависимость этих свойств от природы металла.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Вычислительный центр» и при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 24-13-00024 (https://rscf.ru/en/project/24-13-00024/).

Список литературы

1. Alkynylphosphonium Pt(II) complexes: Synthesis, characterization, and features of photophysical properties in solution and in the solid state / A. Paderina, S. Slavova, S. Petrovskii, E. Grachova // Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 62, is. 44. – P. 18056–18068.

2. Paderina A. Cationic or neutral: Dependence of photophysical properties of bis-alkynylphosphonium Pt(II) complexes on ancillary ligand / A. Paderina, A. Sizova, E. Grachova // Chemistry – A European Journal. – 2024. – Vol. 30, is. 58. – P. e202402242.

3. Aggregation game: Changing solid-state emission using different counterions in monoalkynylphosphonium Pt(II) complexes / A. Paderina,

S. Slavova, E. Tupikina [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 63, is. 38. – P. 17548–17560.

4. Bis-alkynylphosphine oxide Pt(II) complexes: Aggregation-induced phosphorescence enhancement and mechanochromic luminescence properties / D. Snetkov, M. Luginin, T. Gerasimova [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2025. – Vol. 64, is. 17. – P. 8565–8577.

5. Cyclometalated Au(III) complexes with alkynylphosphine oxide ligands: Synthesis and photophysical properties / M. Luginin, D. Snetkov, A. Sizova [et al.] // Dalton Transactions. – 2025. – Vol. 54, is. 7. – P. 2950–2963.

6. Homoleptic alkynylphosphonium Au(I) complexes as push-pull phosphorescent emitters / S. Petrovskii, A. Paderina, A. Sizova, E. Grachova // Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 62, is. 13. – P. 5123–5133.

Каталитический эффект субнаноразмерных пор и роль специфических сайтов связывания кеплерата {Mo$_{132}$} в актах молекулярного распознавания на примере солей диарилиодония

К.В. Гржегоржевский[1], С.А. Ионин[1], О.С. Ельцов[1], П.С. Постников[2], Н.С. Солдатова[2]

[1]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, Россия, 620002

[2]Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

e-mail: kirillvalentinovich@urfu.ru

Развитие синтетических подходов и рациональный дизайн сложных молекул и супрамолекулярных ансамблей тесно связан с разработкой новых каталитических систем, в которых реализуется сразу несколько ключевых свойств для управления реакционной способностью субстратов и геометрией конечного продукта. Нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ) со структурой кеплерата вызывают большой интерес в этом контексте (рис. 1), проявляя темплатный [1, 2] и каталитических эффект наряду с возможностью молекулярного распознавания субстратов [3], в частности, солей диаррилиодония, на своей текстурированной поверхности.

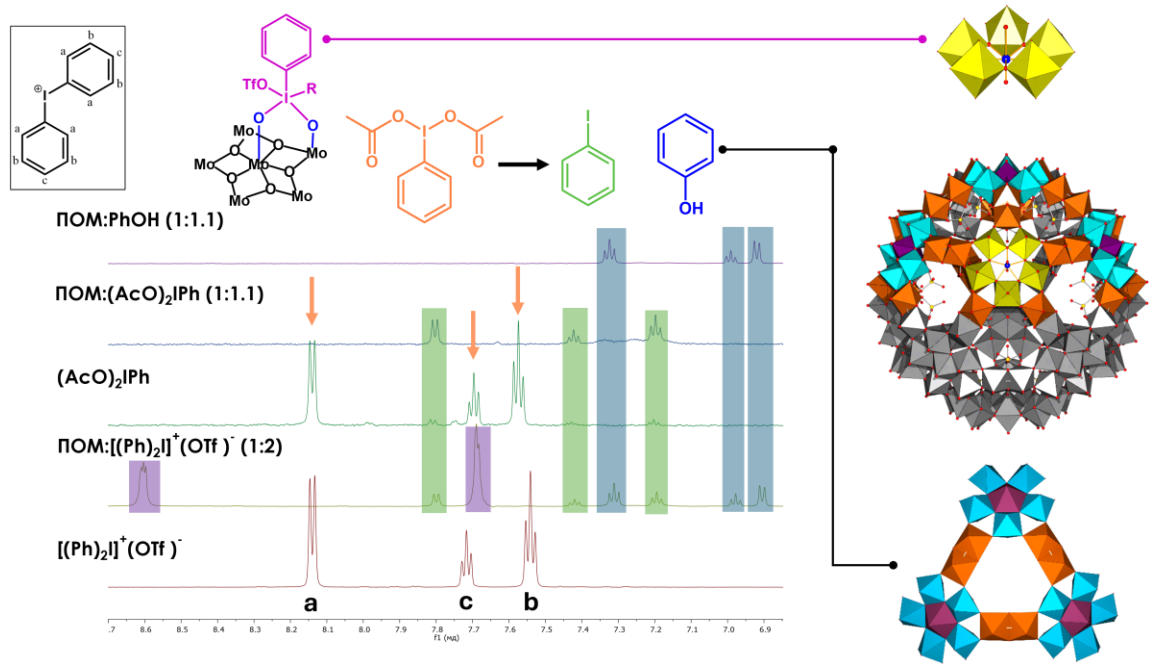


Рис. 1. ЯМР ^{1}H спектры (D_2O-CD_3OD) и иллюстрация природы каталитических центров на поверхности кеплерата {Mo$_{132}$}, участвующих в формировании I(+5) – инвертированный фрагмент $\{Mo_6\}^{inv}$ и в декомпозиции Ar_2I^+ с образованием фенола и иодбензола – пора $\{Mo_9O_9\}$

Проведенный анализ поведения систем дифенилиодоний – ПОМ {Mo_{132}} на свету и в темноте позволил подтвердить нефотоактивационный характер реакции образования I(+5) на поверхности кеплерата, а также определить константу скорости декомпозиции соли диарилиодония в поре {Mo_9O_9} с образованием фенола и иодбензола. Учитывая, что в ряду дифенил-диксилил-димезитилиодоний наблюдается полное падение каталитической активности в реакции декомпозиции в поре на поверхности ПОМ, можно говорить, не только о наличие каталитического эффекта кеплерата, но и его высокой селективности за счет протекания процессов молекулярного распознавания. Последние обусловлены размерными (стерическими) эффектами субстратов, а также аффинностью к высокой электронной плотности, которая достигается в поре {Mo_9O_9}. Полученные данные позволяют говорить о развитии нового направления по использования кеплератных ПОМ в супрамолекулярном катализе органических реакций.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10158.

Список литературы

1. Fundamental aspects of xanthene dye aggregation on the surfaces of nanocluster polyoxometalates: H- to J-aggregate switching / V. Fazylova, N. Shevtsev, S. Mikhailov [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2020. – Vol. 26, is. 25. – P. 5685–5693.

2. The precise modification of a nanoscaled Keplerate-type polyoxometalate with NH_2-groups: Reactive sites, mechanisms and dye conjugation / K.V. Grzhegorzhevskii, A.D. Denikaev, M.V. Morozova [et al.] // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2022. – Vol. 9, is. 7. – P. 1541–1555.

3. Molecular recognition on the multisite binding surface of the Keplerate {$Mo_{72}Fe_{30}$} giving supramolecular texturing and modulating the function of guest molecules / M. Tonkushina, I. Gagarin, A. Guseynova [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 63, is. 38. – P. 17388–17405.

Золото-катализируемая дифункционализация алкинов

А.Ю. Дубовцев
Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504
e-mail: a.dubovtsev@spbu.ru

Открытие способности соединений золота активировать и катализировать органические реакции ознаменовало новую эру в металлокомплексном катализе [1]. Благодаря высокому сродству катионного золота к тройным углерод-углеродным связям, «золотой» катализ позволяет использовать алкины, как легкодоступное углеводородное сырьё. Благородный металл демонстрирует каталитическую активность в катионной, кластерной и наноразмерной формах, что делает его эффективным как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе, что открывает новые возможности для дифункционализации алкинов, а именно:

- Au-катализируемое взаимодействие алкинов с водой и аминами позволяет получать продукты нуклеофильного XH-присоединения, которые, в свою очередь, могут быть далее вовлечены в каскадные превращения;
- комплексы золота (I) являются уникальными катализаторами реакций [2+2+2]- и [4+2]-циклоприсоединения инамидов и нитрилов, что используется в синтезе полиаминофункционализированных *N*-гетероциклических соединений;
- Au-катализируемые редокс-процессы с участием алкинов разнообразного строения и переносчиков кислорода или нитренов приводят к кислород- и азотсодержащим ациклическим и гетероциклическим продуктам.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № 075-15-2024-553.

Список литературы

1. Unlocking the potential of CF_3-alkynes in gold-catalyzed oxygen transfer: A direct route to trifluoromethylated compounds / P.F. Kotikova, D.V. Dar'in, V.Y. Kukushkin, A.Y. Dubovtsev // Organic Letters. – 2025. – Vol. 27, is. 13. – P. 3465–3470.

Активированные двойные связи в синтезе пятичленных гетероциклов

И.В. Ефимов, Л.Г. Воскресенский
Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, Россия, 117198
e-mail: efimov_iv@pfur.ru

Синтез пятичленных гетероциклов на основе 3+2 циклоприсоединения остается одним из ведущих методов построения такого класса соединений.

Нами предложены новые методы синтеза пирролов и изоксазолов исходя из простых и доступных веществ. Метод синтеза пирролов основан на реакции енаминонов либо енаминов с изоцианидами, содержащими активированную метиленовую группу. Реакция протекает в мягких условиях в присутствии сильного основания (*t*-BuOK). Трет-бутилат калия является уникальным основанием для этой реакции, только в присутствии которого протекает образование пиррольного цикла. Полученные пирролы были использованы в дальнейших синтезах BODIPY, азаиндолов и пирролопиридазинов [1–5]. Для всех полученных соединений были зарегистрированы спектры поглощения и эмиссии. Соединения продемонстрировали высокий квантовый выход (Φ = до 0,97).

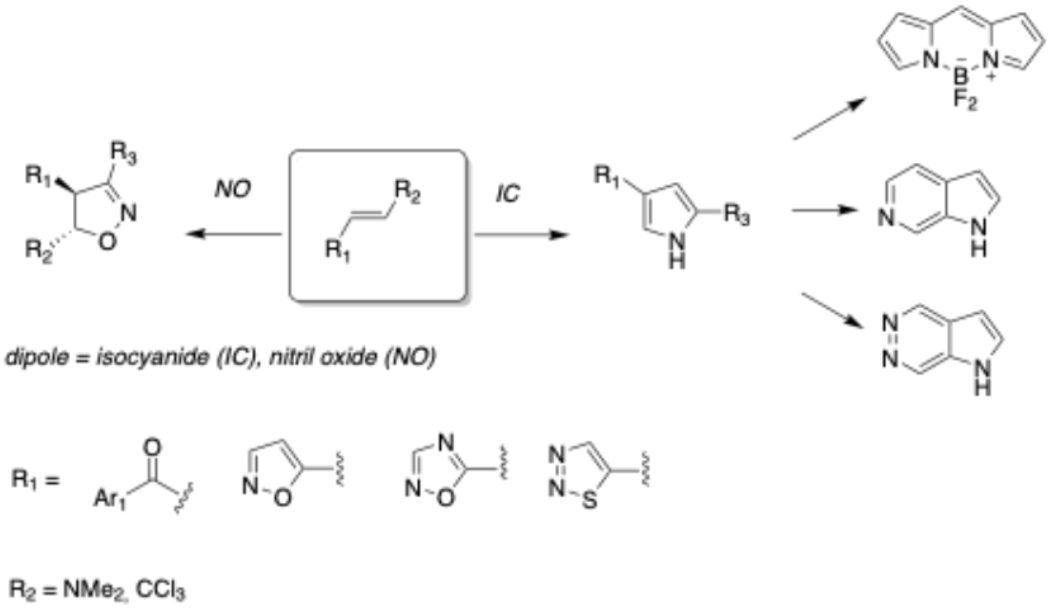


Рис. 1. Синтез пятичленных гетероциклов с дальнейшей пост-функционализацией

Благодарности

Публикация выполнена в рамках проекта № 021411-0-000 Системы грантовой поддержки научных проектов РУДН.

Список литературы

1. [3+2] Anionic cycloaddition of isocyanides to acyclic enamines and enaminones: A new, simple, and convenient method for the synthesis of 2,4-disubstituted pyrroles / I.V. Efimov, M.D. Matveeva, R. Luque [et al.] // European Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Vol. 2020, is. 9. – P. 1108–1113.

2. Synthesis and photophysical properties of novel oxadiazole substituted BODIPY fluorophores / M.D. Matveeva, D.I. Zhilyaev, A.R. Miftyakhova [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 46, is. 12. – P. 5725–5729.

3. Synthesis and photophysical properties of 1,7-aroyl BODIPYs: An experimental and theoretical study / I.V. Efimov, A.R. Miftyakhova, M.D. Matveeva [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 46, is. 40. – P. 19291–19300.

4. 1,7-Isoxazolyl substituted BODIPY dyes – synthesis and photophysical properties / M.D. Matveeva, T.Y. Zheleznova, A.S. Kostyuchenko [et al.] // ChemistrySelect. – 2023. – Vol. 8, is. 5. – P. e202204465.

5. Synthesis of pyrrolo[2,3-*d*]pyridazines and pyrrolo[2,3-*c*]pyridines (6-azaindoles). Experimental and theoretical study / I.V. Efimov, Y.V. Sultanova, A. Cicolella [et al.] // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2024. – Vol. 22, is. 31. – P. 6331–6341.

Дитиокарбаматы и дитиокарбонаты металлов как строительные блоки в кристаллохимическом дизайне

Д.М. Иванов[1], Л.Е. Зеленков[2]

[1]Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504

[2]Qingdao Innovation and Development Center of Harbin Engineering University, Qingdao, China, 266000

e-mail: d.m.ivanov@spbu.ru

Гомолептические дитиокарбаматы $[M(R_2NCS_2)_n]$ и их аналоги дитиокарбонаты $[M(ROCS_2)_n]$ – широко исследуемые соединения металлов, которые уже нашли своё применение в координационной и аналитической химии, катализе, а также в биохимических исследованиях.

В серии работ, представленной в данном докладе, будет показано, как дитиокарбаматы [1, 2] и дитиокарбонаты [3, 4] переходных металлов (рис. 1) могут быть применены как строительные блоки в кристаллохимическом дизайне с образованием галогенных связей – аналогов водородных связей, в которых функцию атомов водорода выполняет атом галогена. Дальнейшие исследования включили в себя дитиокарбаматы постпереходных металлов – свинца (II) [5] и висмута (III).

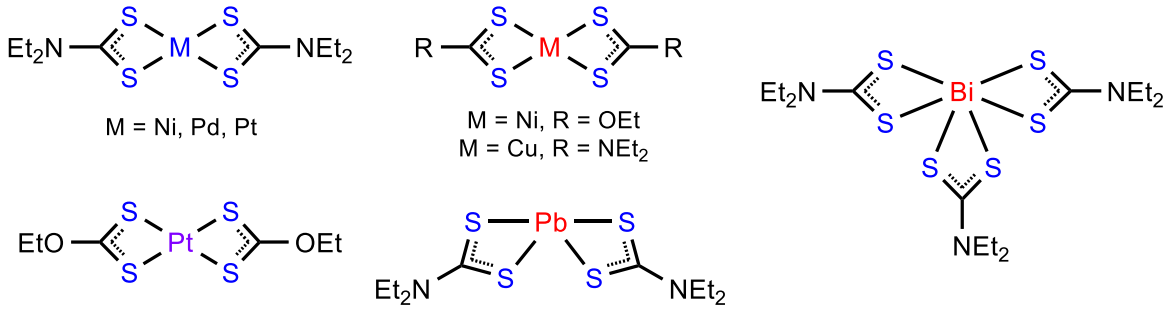


Рис. 1. Дитиокарбаматы и дитиокарбонаты, исследовавшиеся в работе

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 25-73-10092).

Список литературы

1. Electron belt-to-σ-hole switch of noncovalently bound iodine (I) atoms in dithiocarbamate metal complexes / L.E. Zelenkov, A.A. Eliseeva, S.V. Baykov [et al.] // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2021. – Vol. 8, is. 10. – P. 2505–2517.

2. Inorganic-organic {d_z^2-$M^{II}S_4$}···π-hole stacking in reverse sandwich structures: The case of cocrystals of group 10 metal dithiocarbamates with electron-deficient arenes / L.E. Zelenkov, A.A. Eliseeva, S.V. Baykov [et al.] // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2022. – Vol. 9, is. 12. – P. 2869–2879.

3. Semicoordination bond breaking and halogen bond making change the supramolecular architecture of metal-containing aggregates / L.E. Zelenkov, D.M. Ivanov, E.K. Sadykov [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2020. – Vol. 20, is. 10. – P. 6956–6965.

4. Engineering metal site behavior: Electrophilic-nucleophilic dualism in square-planar platinum (II) through geometry-controlled switching / A.A. Eliseeva, D.M. Ivanov, A.V. Rozhkov [et al.] // Dalton Transactions. – 2025. – Vol. 54, is. 22. – P. 9076–9087.

5. Structure-directing interplay between tetrel and halogen bonding in co-crystal of lead (II) diethyldithiocarbamate with tetraiodoethylene / L.E. Zelenkov, D.M. Ivanov, I.A. Tyumentsev [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Vol. 23, is. 19. – P. 11870.

Жидкофазная электронная микроскопия: Новый этап в изучении динамического катализа

А.С. Кашин
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
e-mail: a.kashin@ioc.ac.ru

Прогресс последних десятилетий в области изучения механизмов жидкофазных каталитических реакций тонкого органического синтеза существенно изменил представления научного сообщества о функционировании каталитических систем и, как следствие, о подходах к разработке новых катализаторов. В понимании исследователей, реакции, катализируемые одним типом металлических центров с чётко определённой структурой, уступили место процессам, в которых участвуют сложные динамические смеси активных частиц, функционирующих на разных уровнях организации материи. Необходимость всестороннего описания таких динамических каталитических систем потребовала создания новых физических методов анализа, способных быстро и эффективно фиксировать структуру сложных объектов и отслеживать её эволюцию.

Значительным прорывом в этой области стало развитие жидкофазной электронной микроскопии, которая позволила непосредственно наблюдать микро- и наноструктуру каталитических систем, а также превращения катализаторов в естественных условиях и в реальном времени с высоким пространственным разрешением [1]. Современные методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии в жидкой фазе, включая исследования в герметичных микроячейках или же в среде устойчивых в вакууме ионных жидкостей, позволяют минимизировать деструктивное влияние условий камеры электронного микроскопа на жидкий образец и сохранять реакционную среду в нативном состоянии в течение всего эксперимента.

Применение данного подхода для изучения каталитических систем на основе палладия, меди и никеля в реакциях образования связей углерод-углерод [2] и углерод-сера [3] показало, что склонность каталитической системы к формированию сложных динамических ансамблей частиц различной природы и морфологии способствует протеканию целевых превращений. В ходе исследований были получены как статические изображения, показывающие разнообразие сосуществующих в каталитической системе частиц, так и динамические данные, позволившие отследить эволюцию структуры реакционной среды в реальном времени. Применение дополнительных аналитических методов, включая масс-спектрометрию высокого разрешения, дало ценную информацию о процессах на молекулярном

уровне, протекающих в жидкофазных системах в условиях камеры электронного микроскопа [3].

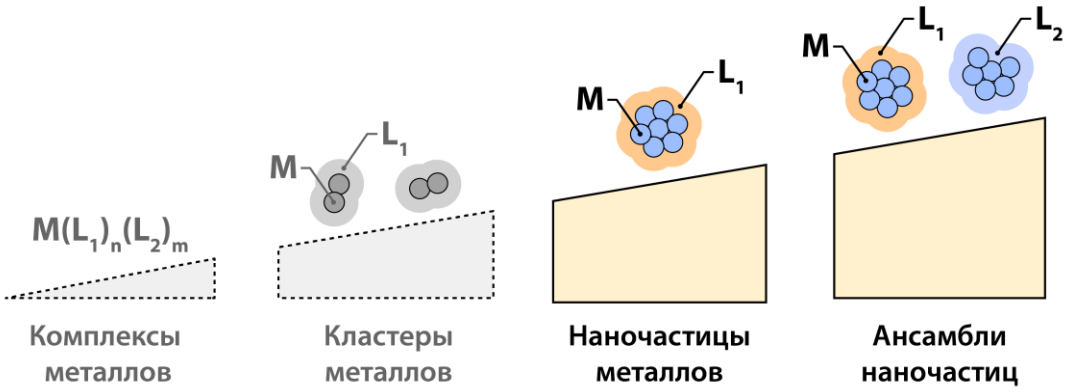


Рис. 1. Уровни функционирования динамических каталитических систем (M – металл, L_1/L_2 – лиганд). Цветом и сплошными линиями отмечены уровни, доступные для изучения при помощи электронной микроскопии в жидкости

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 25-13-00433).

Список литературы

1. Kashin A.S. Monitoring chemical reactions in liquid media using electron microscopy / A.S. Kashin, V.P. Ananikov // Nature Reviews Chemistry. – 2019. – Vol. 3, is. 11. – P. 624–637.

2. An unusual microdomain factor controls interaction of organic halides with the palladium phase and influences catalytic activity in the Mizoroki-Heck reaction / A.S. Kashin, D.O. Prima, D.M. Arkhipova, V.P. Ananikov // Small. – 2023. – Vol. 19, is. 43. – P. 2302999.

3. Revealing catalyst self-adjustment in C-S cross-coupling through multiscale liquid-phase electron microscopy / A.S. Kashin, D.M. Arkhipova, L.T. Sahharova [et al.] // ACS Catalysis. – 2024. – Vol. 14, is. 8. – P. 5804–5816.

Электронные эффекты в конформационном анализе сэндвичевых соединений переходных металлов

С.Ю. Кетков
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
ул. Тропинина, 49, г. Нижний Новгород, Россия, 603950
e-mail: sketkov@iomc.ras.ru

Открытая более 70 лет назад удивительная сэндвичевая структура ферроцена [1, 2] и бис(бензол)хрома [3] послужила толчком для формирования нового направления в современной элементоорганической и координационной химии. В последние годы повышенный интерес к сэндвичевым комплексам обусловлен ключевой ролью, которую они играют в развитии теоретических представлений о природе химических связей металл-лиганд, химии металлополимеров, катализе, молекулярной электронике и биомедицине. Применение металлоценов и родственных им соединений во многом основано на их способности переходить в ионную форму. Поэтому процессы ионизации сэндвичевых молекул и связанные с ними структурные изменения привлекают повышенное внимание исследователей. С другой стороны, первые примеры использования отдельных сэндвичевых молекул в качестве элементов наноэлектроники и молекулярных машин показали, что параметры полученных устройств чувствительны к конформационным эффектам в металлокомплексах. Таким образом, становится необходимой высокоточная информация об энергетических параметрах сэндвичевых конформеров. Особый интерес привлекают замещенные сэндвичи, имеющие неэквивалентные вращательные изомеры.

Новые возможности для исследования таких систем появились с развитием лазерной спектроскопии. Фотоэлектронная спектроскопия нулевой кинетической энергии (ZEKE) и спектроскопия масс-селективной пороговой ионизации (MATI) позволяют определить с исключительно высокой точностью адиабатические потенциалы ионизации нейтральных соединений и частоты нормальных колебаний свободных ионов. Это позволяет исследовать совершенно новые особенности строения сэндвичевых комплексов. Молекулярные параметры, найденные методами лазерной спектроскопии, предоставляют уникальную базу для верификации результатов квантово-химических расчетов. В свою очередь, расчеты выявляют внутримолекулярные взаимодействия, отвечающие за экспериментальные эффекты. Таким образом, сочетание ZEKE и MATI спектроскопии с методами квантовой химии дает мощный инструмент для исследования физико-химических свойств металлокомплексов. С помощью такого подхода удалось получить уникальные данные об энергетических и структурных параметрах, описывающих

процессы ионизации ряда замещенных бис-ареновых комплексов [4–6] и кобальтоценов [6–8]. В случае кобальтоценов спектры имеют сложную колебательную структуру, обусловленную вибронными взаимодействиями. В докладе представлены новые результаты конформационного анализа замещенных кобальтоценов и бис-ареновых комплексов на основе прецизионных экспериментальных и расчетных данных.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-13-00139).

Список литературы

1. The structure of iron bis-cyclopentadienyl / G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – Vol. 74, is. 8. – P. 2125–2126.

2. Fischer E.O. Cyclopentadien-metallkomplexe, ein neuer Typ metallorganischer verbindungen / E.O. Fischer, W. Pfab // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1952. – Vol. 7, is. 7. – P. 377–379.

3. Fischer E.O. Di-benzol-chrom. Über Aromatenkomplexe von Metallen I / E.O. Fischer, W. Hafner // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1955. – Vol. 10, is. 12. – P. 665–668.

4. Ketkov S. Substituent effects on the electronic structures of sandwich compounds: New understandings provided by DFT-assisted laser ionization spectroscopy of bisarene complexes // Dalton Transactions. – 2020. – Vol. 49, is. 3. – P. 569–577.

5. Ketkov S.Y. Direct detection of individual bis(arene) rotational isomers in the gas phase by mass-analyzed threshold ionization spectroscopy / S.Y. Ketkov, H.L. Selzle, F.G.N. Cloke // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – Vol. 46, is. 37. – P. 7072–7074.

6. Ketkov S.Y. Electronic structures of transition metal sandwich complexes revisited by high-resolution laser spectroscopy coupled with DFT // Mendeleev Communications. – 2024. – Vol. 34, is. 3. – P. 307–315.

7. Ketkov S.Y. Threshold ionization of cobaltocene: The metallocene molecule revealing zero kinetic energy states / S.Y. Ketkov, H.L. Selzle // Angewandte Chemie International Edition. – 2012. – Vol. 51, is. 46. – P. 11527–11530.

8. Effect of a single methyl substituent on the electronic structure of cobaltocene studied by computationally assisted MATI spectroscopy / S.Y. Ketkov, S.-Y. Tzeng, E.A. Rychagova [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26, is. 2. – P. 1046–1056.

Комплексы металлов платиновой группы с диаминокарбеновыми лигандами: От фундаментальных свойств к прикладным решениям

М.А. Кинжалов
Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504
e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Исследования последнего десятилетия подтверждают, что комплексы металлов платиновой группы с диаминокарбеновыми лигандами представляют собой уникальный класс соединений с широким спектром функциональных свойств. Их применение простирается от металлокомплексного катализа и фотокатализа до химического распознавания, создания светоизлучающих материалов и медицинской терапии [1, 2]. Ключевое преимущество диаминокарбеновых лигандов – их исключительно высокоая σ-донорная способность, которая обеспечивает прочную связь металл-лиганд и высокую термодинамическую устойчивость комплексов. Именно эти координационные свойства сделали диаминокарбены одними из наиболее востребованных лигандов в химии металлов платиновой группы, что подтверждается активным использованием в катализе, фотокатализе, разработке люминофоров, сенсорных системах и медицинской химии.

В докладе будут представлены результаты работ нашей научной группы, сфокусированных на создании функциональных материалов и надмолекулярных систем на основе комплексов металлов платиновой группы с диаминокарбеновыми лигандами. Основное внимание будет уделено результатам, полученным в рамках проекта «Полимеры для устойчивого развития».

В рамках проекта разработаны новые металло-*N*-гетероциклические карбеновые комплексы платины (II), проявляющие каталитическую активность в процессе фотокаталитического гидросилилирования алкинов под действием низкоэнергетического зеленого света [3]. Разработанные системы представляют собой эффективную платформу для органического синтеза и полимеризации, управляемой излучением видимого диапазона. Также комплексы служат перспективными прекурсорами для синтеза макрокатализаторов, что имеет ключевое значение для развития устойчивых технологий.

Отдельный акцент в наших исследованиях сделан на всестороннем изучении фотофизических свойств люминесцентных комплексов платины (II) в полимерных матрицах [4]. Проведенный систематический анализ влияния ключевых параметров полимерной среды – химического состава, жесткости макромолекулярной цепи и концентрации легирования – выявил,

что жесткие стеклообразные полимеры, такие как ПММА, являются удобной средой для иммобилизации люминофоров – матрица эффективно подавляет процессы безызлучательной релаксации и диффузию кислорода, что приводит к значительному повышению квантового выхода фотолюминесценции по сравнению с растворами.

Полученные результаты формируют научную основу для целенаправленного дизайна гибридных люминесцентных материалов и каталитических систем с заданными свойствами и перспективны в создании новых поколений энергоэффективных оптоэлектронных устройств, сенсоров и катализаторов, функционирующих в мягких условиях.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ на реализацию крупномасштабных научных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники (грант № 075-15-2024-553) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. Kinzhalov M.A. Synthesis and contemporary applications of platinum group metals complexes with acyclic diaminocarbene ligands (Review) / M.A. Kinzhalov, K.V. Luzyanin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 67, is. 1. – P. 48–90.

2. Luzyanin K.V. Enabling catalytic applications of aminocarbene ligands through rational design / K.V. Luzyanin, M.A. Kinzhalov // Synthesis and applications in chemistry and materials / eds.: A.J.L. Pombeiro, K.T. Mahmudov, M.F.C. Guedes da Silva. – Singapore : World Scientific Publishing Co, 2024. – Vol. 13 : Metal complex catalytic systems and materials. – P. 3–44.

3. Green-light hydrosilylation photocatalysis with platinum (II) metalla-N-heterocyclic carbene complexes / M.V. Kashina, K.V. Luzyanin, E.A. Katlenok, M.A. Kinzhalov // Chemistry – A European Journal. – 2024. – Vol. 30, is. 65. – P. e202403264.

4. Optimizing phosphorescence in platinum (II)-based emitters: A study of polymer hosts and doping strategies / Katkova S.A. [et al.] // In Press.

Фотокатализаторы на основе наноструктурированных 2D-материалов для восстановления углекислого газа

А.В. Журенок[1], Р.Ф. Алексеев[1], Д.Б. Васильченко[1,2], Е.А. Козлова[1]
[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: kozlova@catalysis.ru

Разработка новых композитных материалов для солнечной энергетики и всесторонняя характеризация их свойств имеет большое значение как для фундаментальной науки, так и для практического применения и развития альтернативных источников энергии [1]. Процессы фотокаталитического восстановления CO_2 с применением фотокатализаторов на основе TiO_2 и g-C_3N_4 изучаются достаточно активно, однако, высокая эффективность конверсии CO_2 под действием видимого/солнечного излучения не достигнута. [2]. Использование 2D структур в фотокаталитических процессах уже показало свою эффективность за счет повышения площади поверхности и мобильности фотогенерированных зарядов. Перспективными сокатализаторами являются 2D-структуры карбидов переходных металлов типа $M_{n+1}C_n$ (n = 1, 2, 3), относящиеся к классу MXene.

В данном докладе представлены результаты по синтезу и исследованию в восстановлении CO_2 композитных фотокатализаторов на основе трех видов MXene (Ti_3C_2X, Ti_2CX, $Mo_2Ti_2C_3X$), нанесенных на поверхность TiO_2 и g-C_3N_4. Оказалось, что наибольшую активность проявляют композитные фотокатализаторы на основе диоксида титана и титановых MXene. Было показано, что при варьировании условий процесса в качестве продукта реакции начинает фиксироваться этан, который по сравнению с метаном и монооксидом углерода, является ценным сырьем для получения этилена и последующего использования в нефтехимии, поэтому его образование представляет особый интерес.

Благодарности
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-13-00416.

Список литературы

1. Козлова Е.А. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов / Е.А. Козлова, В.Н. Пармон // Успехи химии. – 2017. – Т. 86, № 9. – С. 870–906.

2. Полупроводниковые фотокатализаторы и механизмы восстановления углекислого газа и фиксации молекулярного азота под действием излучения УФ- и видимого диапазона / Е.А. Козлова, М.Н. Люлюкин, Д.В. Козлов, В.Н. Пармон // Успехи химии. – 2021. – Т. 90, № 12. – С. 1520–1543.

Хиральные комплексы никеля (II) в качестве платформы для синтеза аминокислот и создания энантиоселективного сенсора

В.А. Ларионов[1], З.Т. Гугкаева[2], Н.В. Столетова[1], Р.А. Зильберг[2], В.И. Малеев[1]

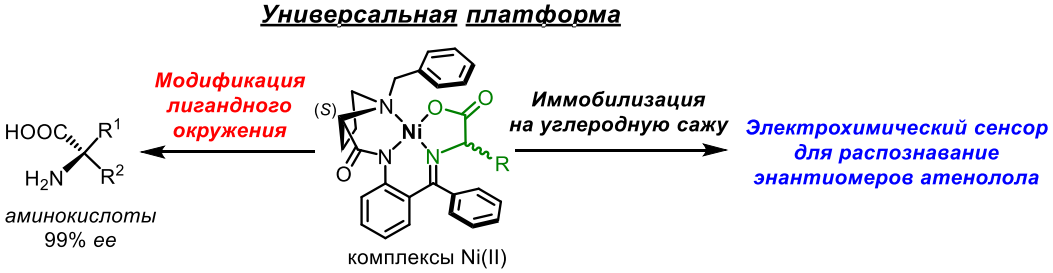
[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, Россия, 119334

[2]Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, г. Уфа, Россия, 450076

e-mail: larionov@ineos.ac.ru

Хиральные комплексы Ni(II) впервые были применены группой Белоконя в качестве строительного блока для синтеза энантиомерно чистых белковых α-аминокислот (АК). На сегодняшний день, большой интерес представляют небелковые аминокислоты, т. к. они часто используются в разработке новых препаратов, а также для модификации пептидов и белков. В связи с этим одной из ключевых задач современной органической химии является поиск эффективных методов синтеза новых АК [1].

В результате исследований были разработаны новые методы асимметрического синтеза труднодоступных α-АК небелкового строения на основе металл-темплатного подхода с использованием хирального дегидроаланинового комплекса Ni(II) [2–5]. С другой стороны, глициновый комплекс Ni(II), иммобилизованный на углеродную сажу, продемонстрировал себя в качестве эффективного вольтамперометрического сенсора для распознавания энантиомеров атенолола [6].



Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Список литературы

1. Larionov V.A. Advances in asymmetric amino acid synthesis enabled by radical chemistry / V.A. Larionov, N.V. Stoletova, V.I. Maleev // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – Vol. 362, is. 20. – P. 4325–4367.

2. Asymmetric metal-templated route to amino acids with 3-spiropyrrolidine oxindole core *via* a 1,3-dipolar addition of azomethine ylides to a chiral dehydroalanine Ni(II) complex / Z.T. Gugkaeva, M.V. Panova, A.F. Smol'yakov [et al.] // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2022. – Vol. 364, is. 14. – P. 2395–2402.

3. Sequential Heck cross-coupling and hydrothiolation reactions taking place in the ligand sphere of a chiral dehydroalanine Ni(II) complex: Asymmetric route to β-aryl substituted cysteines / Z.T. Gugkaeva, Z.Z. Mardiyan, A.F. Smol'yakov [et al.] // Organic Letters. – 2022. – Vol. 24, is. 33. – P. 6230–6235.

4. Asymmetric metal-templated approach to amino acids with a CF_3-containing 3,2'-pyrrolidinyl spirooxindole core *via* a Michael/Mannich [3+2]-cycloaddition reaction / Z.T. Gugkaeva, M.P. Stukalova, A.F. Smol'yakov [et al.] // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2024. – Vol. 366, is. 5. – P. 1205–1211.

5. A radical hydrohaloalkylation of the ligand sphere of a chiral dehydroalanine Ni(II) complex: An asymmetric route to halogenated α-amino acid derivatives / N.V. Stoletova, A.F. Smol'yakov, A.A. Tyutyunov [et al.] // Tetrahedron Chem. – 2025. – Vol. 13. – P. 100118.

6. A chiral Ni(II) complex immobilized on Carboblack C as a readily available and effective enantioselective voltammetric sensor for recognition of atenolol enantiomers in real samples / R.A. Zilberg, Y.B. Teres, E.O. Bulysheva [et al.] // Electrochimica Acta. – 2025. – Vol. 529. – P. 146309.

Дизайн фотофармакологических агентов и их наногибридов по принципу «все включено»

А.А. Маньшина[1], А.В. Егорова[2], А.Г. Пилип[3], И.Е. Колесников[1], Г.И. Бикбаева[1]

[1]Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504

[2]Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр РАН, 14-я лн. Васильевского ост-ва, 39, Санкт-Петербург, Россия, 199178

[3]Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 190013

e-mail: a.manshina@spbu.ru

Фотофармакология является бурно развивающимся трендом современности и представляет собой междисциплинарные исследования на стыке органической химии, материаловедения, лазерной химии, биомедицины. Основной принцип фотофармакологии заключается в управлении биоактивностью лекарственных средств за счет оптического воздействия. Классические фотофармакологические агенты конструируются за счет конъюгации молекул-фотопереключателей и фармакофоров (собственно несущих лекарственную функцию). В результате оптического воздействия молекулы-фотопереключатели меняют свою конформацию, а значит, меняется пространственная структура конъюгата в целом, что приводит к изменению его биоактивности. Существенной проблемой такого подхода является чрезвычайно трудоемкая процедура поиска оптимальных пар «фотопереключатель-фармакофор» и, как правило, незначительная разница в величинах биоактивности для состояний до и после фотовоздействия.

Наши исследования показали возможность развития фотофармакологии по иному, более эффективному направлению – созданию молекул, одновременно обладающих и биоактивностью и фотопереключаемостью. В качестве биологической активности мы рассматриваем способность соединений ингибировать бутирилхолинэстеразу, которая играет важную роль при развитии ряда нейродегенеративных расстройств (болезнь Альцгеймера), кожных заболеваний (псориаз, повреждения эпителиальных клеток, витилиго, атопический дерматит и т. д.). В докладе будут продемонстрированы несколько классов таких фотопереключаемых & биоактивных соединений, в частности тиазолотриазолы (демонстрирующие «выключение» биоактивности после оптического воздействия), ариламиномалонаты и винилфосфонаты («включение» биоактивности) [1–3]. Изменение биоактивности указанных групп соединений происходит в результате фотоиндуцированных конформационных

переходов по механизмам вращения фосфонатных групп (тиазолотриазолы, ариламиномалонаты), либо цис-транс фотоизомеризации вокруг -C=C- связи (винилфосфонаты).

Также в докладе будет продемонстрирована возможность добавления функции визуализации пространственной локализации молекул за счет их конъюгации с люминесцентными наноносителями (оксидными наночастицами с редкоземельными ионами, углеродными квантовыми точками, наноалмазами) [4, 5]. Таким образом, дизайн гибридных наноструктур типа ядро@оболочка обеспечил уникальное объединение всех важных для фотофармакологии функций – фотопереключение биологической активности, люминесцентную визуализацию их пространственного расположения, а также идентификацию состояния молекул (до/после фотопереключения) на основе анализа кинетики люминесценции.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-13-00082-П (продление). Авторы благодарят Научный парк СПбГУ за проведенные исследования в центрах: Оптические и лазерные методы исследования вещества, Магнитно-резонансные методы исследования, «Нанотехнологии».

Список литературы

1. Laser-induced switching of the biological activity of phosphonate molecules / I. Kolesnikov, A. Khokhlova, D. Pankin [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 45, is. 34. – P. 15195–15199.

2. Laser-induced twisting of phosphorus functionalized thiazolotriazole as a way of cholinesterase activity change / D. Pankin, A. Khokhlova, I. Kolesnikov [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2021. – Vol. 246. – P. 118979.

3. Vinyl phosphonates as photopharmacological agents: Laser-induced cis-trans isomerization and butyrylcholinesterase activity / G. Bikbaeva, A. Egorova, N. Sonin [et al.] // ChemPhotoChem. – 2023. – Vol. 7, is. 11. – P. e202300131.

4. All-in-one photoactivated inhibition of butyrylcholinesterase combined with luminescence as an activation and localization indicator: Carbon quantum dots@phosphonate hybrids / G. Bikbaeva, A. Pilip, A. Egorova [et al.] // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13, is. 17. – P. 2409.

5. Smart photopharmacological agents: $LaVO_4$:Eu^{3+}@vinyl phosphonate combining luminescence imaging and photoswitchable butyrylcholinesterase inhibition / G. Bikbaeva, A. Pilip, A. Egorova [et al.] // Nanoscale Advances. – 2024. – Vol. 6, is. 17. – P. 4417–4425.

Трое в «потоке», не считая реагентов: Органокатализатор, биорастворитель и свет – на пути к «зелёному» синтезу

Е.Н. Боронин, С.Е. Кауркина, А.А. Ушакова, А.С. Большаков, А.В. Нючев

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, г. Нижний Новгород, Россия, 603002

e-mail: Alex.Nyuchev@ya.ru

Проведение фотокаталитических реакций в реакторах периодического действия («в колбе») осложнено низкой проницаемостью света вглубь реакционной смеси – эта критически важная особенность осложняет масштабирование фотохимических реакций. Эти ограничения можно решить с помощью проточных микрореакторов: малый диаметр каналов обеспечивает эффективное освещение реакционного объёма, а применение насосов для подачи реагентов – ключевой фактор для успешного масштабирования.

Мы разработали несколько эффективных подходов к реализации фотохимических превращений с использованием микрофлюидных технологий: фотокаталитическая *E*→*Z* изомеризация алкенов, трифторометоксилирование [1], *N*-(гетеро)арилирование аминов [2], C(sp^3)-гетероарилизование [3], а также трифторметилирование (гет)аренов.

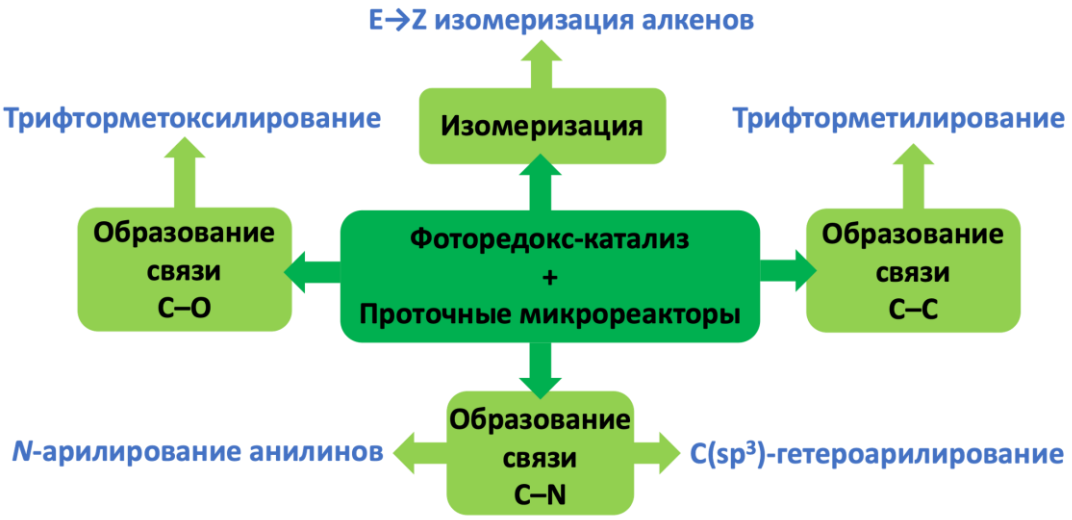


Рис. 1. Общая схема реакций в проточном реакторе

Благодаря использованию проточных микрореакторов можно не только повысить эффективность фотохимических процессов, но и разрабатывать новые подходы к сложно осуществимым реакциям органического синтеза [4].

Благодарности

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной при НОЦ «Технoплатформа 2035» (№ FSWR-2024-0002).

Список литературы

1. Photocatalytic trifluoromethoxylation of arenes and heteroarenes in continuous-flow / A.V. Nyuchev, T. Wan, B. Cendón [et al.] // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Vol. 16, is. 1. – P. 1305–1312.

2. Photochemical organocatalytic heteroarylation of anilines and secondary alicyclic amines in continuous-flow / E.N. Boronin, M.M. Svetlakova, I.I. Vorobyov [et al.] // Reaction Chemistry & Engineering. – 2024. – Vol. 9, is. 7. – P. 1877–1882.

3. Decatungstate-mediated C(sp^3)-H heteroarylation *via* radical-polar crossover in batch and flow / T. Wan, L. Capaldo, G. Laudadio [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – Vol. 60, is. 33. – P. 17893–17897.

4. Govaerts S. Pushing the boundaries of C-H bond functionalization chemistry using flow technology / S. Govaerts, A. Nyuchev, T. Noel // Journal of Flow Chemistry. – 2020. – Vol. 10, is. 1. – P. 13–71.

Разработка материалов для сорбционно-каталитических процессов в газохимии

Д.И. Потемкин
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: potema@catalysis.ru

Ежегодно в Российской Федерации добывается более 600 млрд $м^3$ природного газа. При этом химической переработке в аммиак, метанол и другие продукты подвергается менее 5 % добываемого природного газа (около 26 млрд $м^3$). Развитие газохимии в России является одной из ключевых задач химической промышленности с учетом имеющейся ресурсной базы. Поэтому разработка и развитие отечественных газохимических технологий является актуальной задачей в ближайшие годы. Водород и олефины, в частности этилен и пропилен, являются одними из наиболее маржинальных полупродуктов, получаемых из природного и попутного нефтяного газов. В технологических цепочках их получения одними их ключевых стадий являются процессы паровой конверсии метана, монооксида углерода и дегидрирования этана и пропана, соответственно. Максимальный выход продуктов этих реакций ограничен термодинамикой, что существенно снижает эффективность и усложняет их технологическую реализацию. Разработка решений, позволяющих преодолеть термодинамические ограничения, позволит увеличить эффективность процессов и является важной научной проблемой. Одним из подходов преодоления термодинамических ограничений является проведение процессов паровой конверсии CH_4 и CO и окислительного дегидрирования этана и пропана в сорбционно-каталитическом режиме в присутствии гетерогенных катализаторов и адсорбентов (поглотителей), химически поглощающих побочные продукты реакций (CO_2 и H_2, соответственно).

В работе представлены принципы разработки сорбционных материалов для указанных процессов с учетом их специфики на примере сорбционно-каталитической паровой конверсии CO на механической смеси $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ катализатора и сорбента $NaNO_3/MgO$ и поглотителей водорода $CuO@SiO_2$.

В работе была предложена макрокинетическая модель сорбции CO_2 первого порядка на 10 мол. % $NaNO_3/MgO$ сорбенте и определена его максимальная сорбционная емкость, которая составила 13,4 ммоль $CO_2/г_{сорб}$. На базе кинетической модели было проведено математическое моделирование адиабатического (рис. 1) и изотермического (рис. 2) реакторов поглощения CO_2 в рамках технологической схемы установки производства водорода производительностью 10 кг/ч из природного газа при давлении на входе 1,2 МПа. Было показано, что для осуществления

эффективного поглощения CO_2 требуется интенсивный отвод выделяющегося в процессе сорбции тепла. Это позволит проводить сорбцию CO_2 в течение 30 минут при температуре 300 °C и объемной скорости потока GHSV = 1170 $ч^{-1}$, при этом концентрация CO_2 на выходе в сухом газе не превышает 1,5 мол. %.

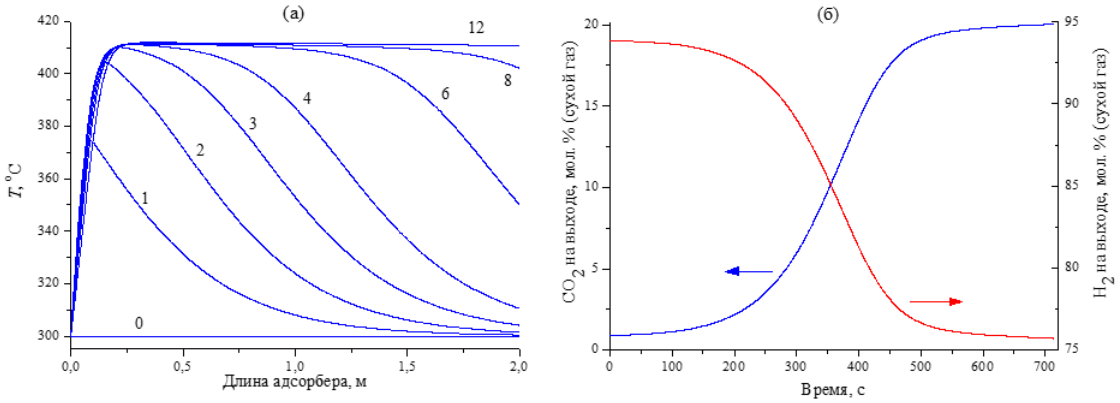


Рис. 1. Динамика изменения по длине адиабатического адсорбера профиля температур (а); концентрации (мол. %) на сухую смесь CO_2 и H_2 на выходе в зависимости от времени (б)

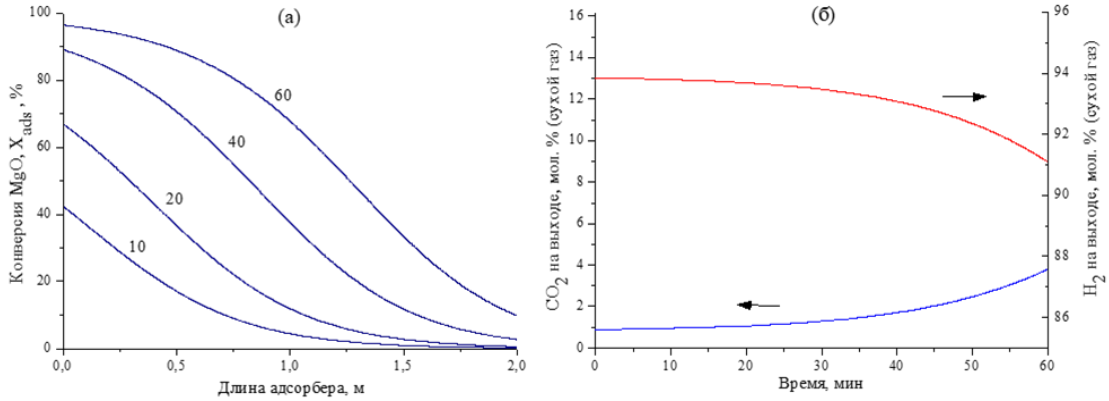


Рис. 2. Зависимости конверсии MgO по длине «идеального» изотермического адсорбера при 300 °C в различные моменты времени, числа около кривых означают время в минутах от момента запуска (а); концентраций (на сухую смесь) CO_2 и H_2 на выходе в зависимости от времени (б)

NHC-модифицированные наночастицы металлов: Синтез, стабильность, каталитическая активность

Д.О. Прима, Р.О. Паньков, А.М. Ханипова, В.П. Анаников
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
e-mail: prima@ioc.ac.ru

Исследования координации и связывания лигандов с поверхностями металлических наночастиц представляют большой интерес для каталитического сообщества. Изучение их структуры и свойств способствует прогрессу в создании новых эффективных каталитических материалов.

N-гетероциклические карбены (NHC) широко применяются в металлокомплексном катализе. Благодаря своей электронной природе, они являются сильными σ-донорными и слабыми π-акцепторными лигандами, образующими прочные связи с металлами. Это существенно влияет на реакционную способность металлокомплексов и обуславливает широкое использование NHC-лигандов в реакциях кросс-сочетания и метатезиса. За последнее десятилетие NHC-лиганды активно применяются для стабилизации металлических наночастиц, включая наночастицы золота, рутения, платины и палладия [1, 2].

В данной работе проведено комплексное исследование по получению нового класса каталитических материалов, содержащих различные NHC-лиганды на поверхности металлических наночастиц. Такие системы сочетают в себе преимущества гомогенных металлокомплексных катализаторов (высокая активность и селективность) с перспективными свойствами гетерогенных катализаторов – стабильностью, возможностью повторного использования и рециклизации.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-43-02042.

Список литературы

1. Revealing the mechanism of combining best properties of homogeneous and heterogeneous catalysis in hybrid Pd/NHC systems / D.O. Prima, N.S. Kulikovskaya, R.A. Novikov [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2024. – Vol. 63, is. 27. – P. e202317468.

2. Pankov R.O. Tailoring metal complexes with *N*-heterocyclic carbene ligands using electron-withdrawing groups: Impact on catalytic activity and property development / R.O. Pankov, D.O. Prima, V.P. Ananikov // Coordination Chemistry Reviews. – 2024. – Vol. 516. – P. 215897.

Новые подходы к синтезу комплексов с пероксидом водорода

П.В. Приходченко
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, Россия, 119991
e-mail: prikhman@gmail.com

Комплексы с пероксидом водорода – интермедиаты важных биохимических реакций и каталитических процессов окисления с участием пероксида водорода. Однако их изучение затруднено сложностью их получения и характеризации, обусловленных слабой координирующей способностью пероксида водорода [1]. В данной работе предложены новые способы получения и кристаллизации комплексов олова (IV), индия (III) и других элементов, основанные на использовании безводного чистого пероксида водорода как растворителя и лиганда, диэтилового эфира как растворителя для растворения координационно насыщенных кристаллических соединений, и краун-эфира как макроциклической молекулы для формирования второй координационной сферы.

Анализ полученных структурных данных, а также результаты квантово-химических расчётов позволили установить, что бóльшая суммарная энергия двух водородных связей, образованных лигандом H_2O_2, соответствует меньшему расстоянию, отвечающему координационной связи. Это свидетельствует о синергетическом (кооперативном) эффекте, при котором водородные связи не только сами стабилизируют кристаллическую структуру, но и усиливают координационное взаимодействие между атомом-комплексообразователем и молекулой пероксида водорода [2].

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-13-00426-П.

Список литературы

1. DiPasquale A.G. Hydrogen peroxide: A poor ligand to gallium tetraphenylporphyrin / A.G. DiPasquale, J.M. Mayer // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130, is. 6. – P. 1812–1813.

2. Synergism of primary and secondary interactions in a crystalline hydrogen peroxide complex with tin / A.G. Medvedev, P.A. Egorov, A.A. Mikhaylov [et al.] // Nature Communications. – 2024. – Vol. 15, is. 1. – P. 5758.

Исследование влияния гипотермического агента на метаболизм животных

А.Д. Рогачев[1,2], М.Э. Модельская[1,2], Н.С. Ли-Жуланов[1], М.В. Хвостов[1,2], К.П. Волчо[1], Н.Ф. Салахутдинов[1]

[1]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: rogachev@nioch.nsc.ru

Ранее в ЛФАВ НИОХ СО РАН на основе доступного природного монотерпеноида изопулегола был синтезирован ряд соединений – производных хромена, проявивших гипотермический эффект в экспериментах на мышах. Наибольшая продолжительность снижения температуры тела животных (около 5 ч) наблюдалась для агента Li-707. В рамках данной работы была изучена фармакокинетика агента, а также его влияние на метаболизм мышей.

Исследование показало, что при внутрижелудочном и внутримышечном введении Li-707 мышам в дозе 20 мг/кг t_{max} составляет около 0,5 и 1 ч, соответственно. При этом после внутрижелудочного введения агента его содержание в крови через 8 часов достигало 400 нг/мл.

Также в данном исследовании было изучено влияние агента Li-707 на метаболизм экспериментальных животных. Так, было обнаружено, что при внутрижелудочном введении агента (20 мг/мг) для ряда метаболитов, таких как дефосфорилированный кофермент А, адипоилкарнитил, некоторых фосфатидилхолинов, церамидов и других соединений липидного профиля, происходит увеличение содержания в крови на протяжении 48 часов после введения. Для ряда других соединений наблюдалось увеличение (цитозин, гистамин, некоторые длинноцепочечные ацилкарнитины) или уменьшение (имидазолилуксусная и гиппуровая кислоты, кофермент А и другие метаболиты) содержания в течение первых 6 часов после введения вещества, которое затем нормализовывалось. Анализ полученных данных позволяет выявить метаболические пути, на которые агент Li-707 оказал наиболее сильное воздействие.

Rh(II)-катализируемые реакции 1-сульфонил-1,2,3-триазолов для синтеза азотсодержащих гетероциклов

Н.В Ростовский, Н.А. Мошненко, Г.Д. Титов

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504

e-mail: n.rostovskiy@spbu.ru

Родий (II)-катализируемые реакции 1-сульфонил-1,2,3-триазолов, протекающие через реакционноспособные родиевые азавинилкарбены и впервые описанные в 2008 году Геворгяном и Фокиным [1], лежат в основе одного из активно развивающихся современных направлений органического синтеза [2]. В данной работе нами было показано, что взаимодействие 3-ацилокси-2-азабута-1,3-диенов **2**, генерируемых *in situ* Rh(II)-катализируемой реакцией 4-(ацилоксиметил)-1-сульфонил-1,2,3-триазолов **1** [3], с тиолами в основных условиях приводит к каскадному превращению, в результате которого с высокими выходами образуются сульфанил-замещенные кетоамиды **3**. Примечательно, что обнаруженная реакция представляет собой первый пример тиол-еновой реакции с участием 2-азабута-1,3-диенов. Эта химия была использован для синтеза гетероциклов, перспективных для медицинской химии. При введении азиринового цикла в ацильный фрагмент в условиях реакции происходит диастереоселективная циклизация кетоамидов **4** в конденсированные азиридины **5**, которые были выделены с умеренными выходами.

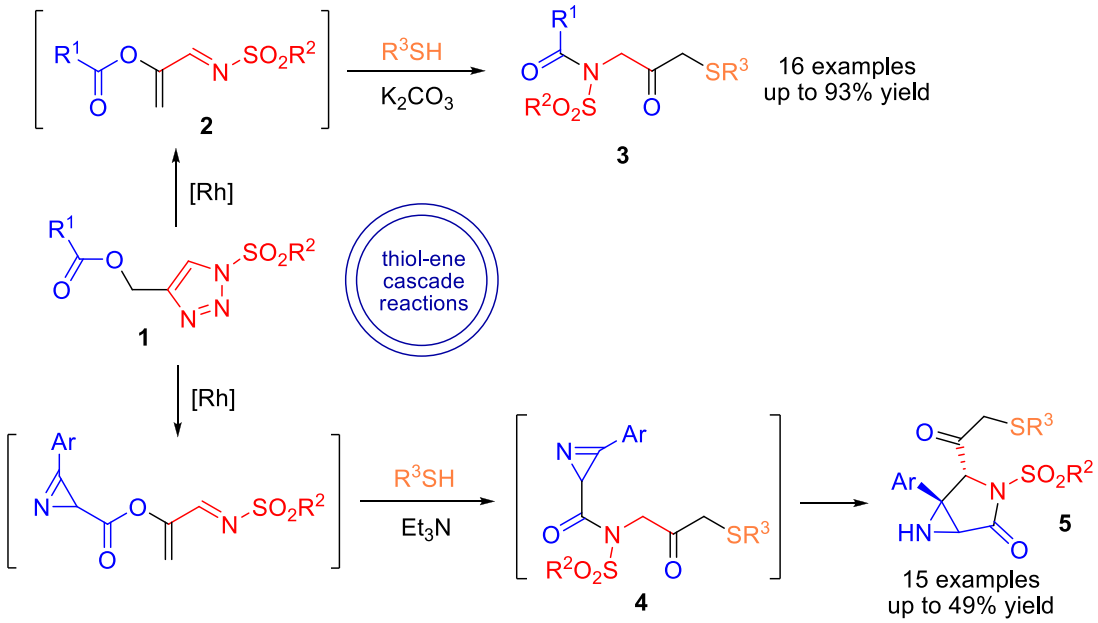


Рис. 1. Однореакторный синтез сульфанилкетоамидов и конденсированных азиридинов из 4-(ацилоксиметил)-1-сульфонил-1,2,3-триазолов

Благодарности

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

Список литературы

1. Rhodium-catalyzed transannulation of 1,2,3-triazoles with nitriles / T. Horneff, S. Chuprakov, N. Chernyak [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130, is. 45. – P. 14972–14974.

2. Akter M. 1,2,3-Triazole and its analogues: New surrogates for diazo compounds / M. Akter, K. Rupa, P. Anbarasan // Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 122, is. 15. – P. 13108–13205.

3. Pal K. Rh(II)-catalyzed denitrogenative reaction of 1,2,3-triazolyl esters with indoles or arenes: Efficient synthesis of homotryptamines or allylamines / K. Pal, G.S. Sontakke, C.M.R. Volla // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – Vol. 362, is. 17. – P. 3627–3634.

Комплексы никеля и платины в синтезе фосфор- и кремнийорганических соединений

И.Ф. Сахапов, З.Н. Гафуров, Е.Е. Левина, А.А. Загидуллин, Д.Г. Яхваров

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, г. Казань, Россия, 420088

e-mail: sakhapovilyas@mail.ru

Комплексы никеля и платины занимают важное место в катализе благодаря высокой эффективности в синтезе фосфор- и кремнийорганических соединений, которые являются ключевыми строительными блоками в органическом синтезе, материаловедении и фармацевтике. Особый интерес вызывают реакции гидрофосфинирования и гидросилилирования, позволяющие мягко и селективно вводить функциональные группы в органические молекулы. Это открывает широкие возможности для создания веществ с заданными свойствами [1, 2].

Значительные достижения связаны с усовершенствованием катализатора Карстеда. Его модификация лигандами Бухвальда ($Ar\text{-}PR_2$) привела к росту активности и стабильности катализаторов. Уникальное сочетание стерических и электронных эффектов таких фосфинов обеспечивает стабилизацию Pt(0)-центров и облегчает ключевые стадии каталитического цикла. В результате новые комплексы Pt(0) демонстрируют высокую устойчивость и превосходные показатели в реакциях гидросилилирования, что подтверждает их практическую ценность при создании селективных и долговечных катализаторов.

Не менее перспективны никельсодержащие системы, способные конкурировать с платиновыми аналогами. σ-Комплексы Ni(0) и Ni(II) проявляют высокую реакционную способность в активации связей Si-H и P-H, что открывает новые пути к разработке доступных и универсальных катализаторов. Применение никеля снижает стоимость процессов за счёт отказа от дорогих благородных металлов и расширяет возможности варьирования реакционной среды. Эти факторы делают Ni-комплексы мощным инструментом для создания экономичных и экологически безопасных технологий [3, 4].

Таким образом, платиновые комплексы с модифицированными фосфиновыми лигандами и никельсодержащие σ-комплексы представляют собой перспективное направление для разработки нового поколения катализаторов. Их применение позволит усовершенствовать методы получения фосфор- и кремнийорганических соединений и послужит основой для инновационных решений в органическом синтезе, материаловедении и фармацевтической химии.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Список литературы

1. Nickel complexes in C-P bond formation / A.A. Zagidullin, I.F. Sakhapov, V.A. Miluykov, D.G. Yakhvarov // Molecules. – 2021. – Vol. 26, is. 17. – P. 5283.

2. Synthesis, X-ray structure, and catalytic activity in the hydrosilylation process of platinum complexes bearing Buchwald ligands / R.Y. Lukin, A.V. Sukhov, A.D. Kachmarzhik [et al.] // Organometallics. – 2023. – Vol. 42, is. 18. – P. 2447–2452.

3. Synthesis and photocatalytic activity in hydrogen evolution reaction of nickel-modified g-C_3N_4 / I.F. Sakhapov, A.V. Zhurenok, Z.N. Gafurov [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 152. – P. 150125.

4. Aryl group transfer and C-P bond formation in the reaction of organonickel complexes with sodium 3,4,5-triphenyl-1,2-diphospholide / I.F. Sakhapov, A.A. Zagidullin, Z.N. Gafurov [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2024. – Vol. 48, is. 4. – P. 1559–1566.

1,2,5-Халькогенадиазолы, их анион-радикальные соли, молекулярные и анионные комплексы

Н.А. Семенов, Е.А. Радюш
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: klaus@nioch.nsc.ru

1,2,5-Халькогенадиазолы – класс гетероциклических соединений, обладающий интересным набором свойств, среди которых наиболее ярко выражены π-акцепторные свойства, обусловленные высоким положительным сродством к электрону. В качестве π-акцепторов эти соединения применяют как компоненты комплексов с переносом заряда и ловушки заряда в полисопряженных полупроводниковых материалах в органической электронике [1]. Одноэлектронное восстановление 1,2,5-халькогенадиазолов приводит к образованию долгоживущих анион-радикалов, которые могут быть выделены в виде термически стабильных солей (рис. 1). Анион-радикалы рассматриваются в качестве строительных блоков молекулярных магнитных материалов. В гетероспиновых анион-радикальных солях анион-радикалы халькогенадиазолов способны участвовать как в ферромагнитных, так и антиферромагнитных обменных взаимодействиях с парамагнитными катионами, что предполагает возможность создания на основе таких солей ферромагнитных материалов, однако во всех известных случаях магнитное поведение солей описывается как парамагнетизм с вкладом слабых антиферромагнитных взаимодействий.

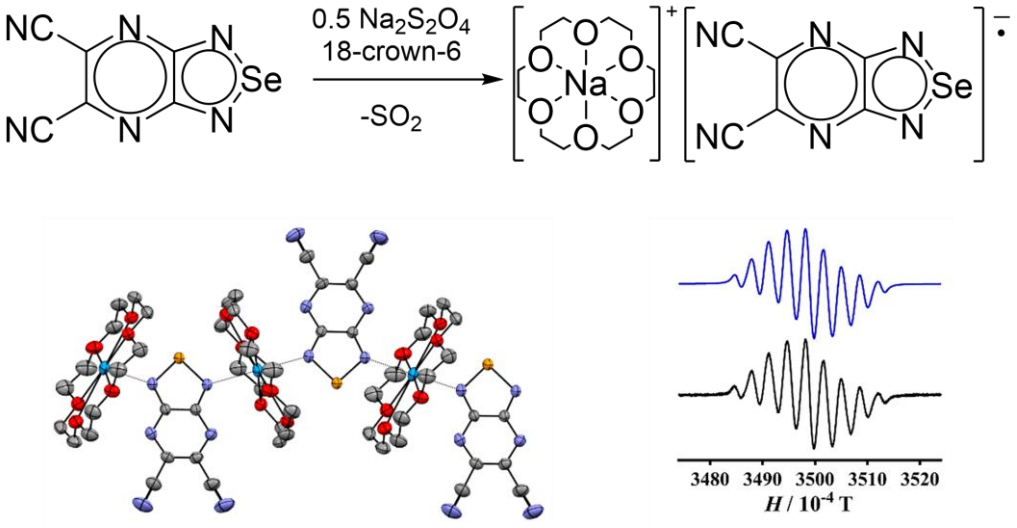


Рис. 1. Восстановление 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с образованием анион-радикальной соли (вверху), фрагмент кристаллической упаковки анион-радикальной соли и её спектр ЭПР в растворе (внизу)

Халькогенадиазолы также демонстрируют способность к образованию халькогенной связи – вторичного связывающего (нековалентного) взаимодействия между электрофильным атомом халькогена и основанием Льюиса (рис. 2) [2]. Образование халькогенных связей с заряженными нуклеофилами сопровождается появлением полосы переноса заряда с аниона на гетероцикл в спектре поглощения. Изменение спектра поглощение используется для определения устойчивости комплексов в растворе с помощью спектрофотометрического титрования, а также может быть использовано как аналитический сигнал при обнаружении анионов. Таким образом возникают предпосылки к созданию селективных оптических сенсоров на анионы. В докладе обсуждаются особенности синтеза, строения и свойства кристаллических фаз халькогенадиазолов, их анион-радикальных солей, молекулярных и ионных комплексов с основаниями Льюиса, в том числе в контексте органического материаловедения.

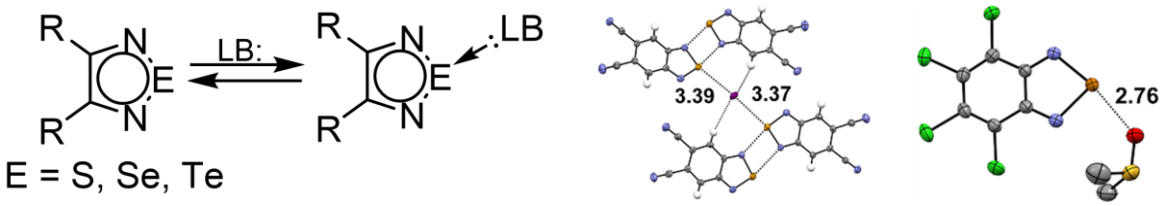


Рис. 2. Схема образования комплексов 1,2,5-халькогенадиазолов с основаниями Льюиса (LB, слева) и примеры кристаллических структур таких комплексов (справа)

Благодарности

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку РНФ (проект № 21-73-10291) и государственному заданию НИОХ СО РАН № 075-00365-25-00 Министерства науки и высшего образования РФ.

Список литературы

1. Charge-transfer chemistry of chalcogen-nitrogen π-heterocycles / E.A. Chulanova, N.A. Semenov, N.A. Pushkarevsky [et al.] // Mendeleev Communications. – 2018. – Vol. 28, is. 5. – P. 453–460.

2. Recognition and sensing of Lewis bases by 1,2,5-chalcogenadiazoles / E.A. Radiush, H. Wang, E.A. Chulanova [et al.] // Mendeleev Communications. – 2024. – Vol. 34, is. 3. – P. 297–306.

ЦНС активные молекулы с липофильными фрагментами

Е.В. Суслов[1], Е.С. Можайцев[1], А.А. Мункуев[1], К.Ю. Пономарев[1], П.Е. Рогозин[1], А.Ю. Филиппова[1], М.П. Питухин[1], Ю.В. Мешкова[1], Ю.Р. Александрова[2], М.Е. Неганова[2], А.В. Павлова[1], С. Драгоманова[3], Л. Танчева[3], Й. Рейниссон[4], И.В. Сорокина[1], К.П. Волчо[1], Т.Г. Толстикова[1], Н.Ф. Салахутдинов[1]

[1]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, Россия, 119334

[3]Institute of Neurobiology, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St., Bl. 23, Sofia, Bulgaria, 1113

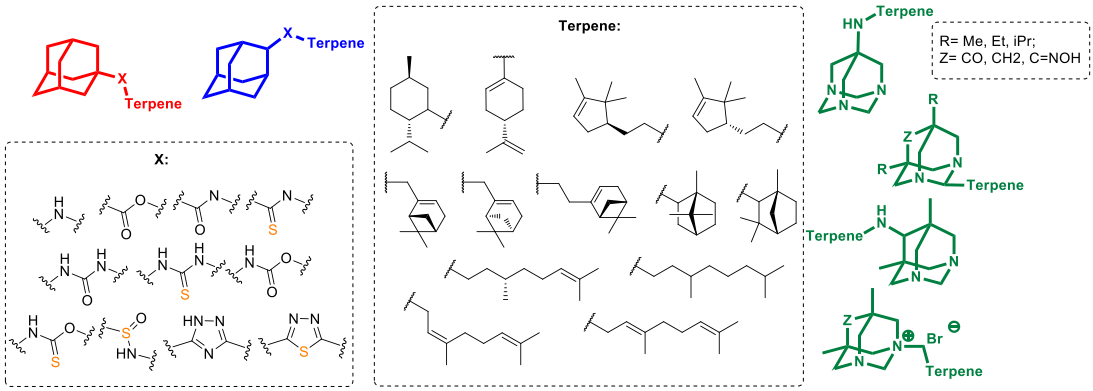
[4]Faculty of Medicine & Health Sciences, Keele University, Hornbeam Building, Staffordshire, United Kingdom, ST5 5BG

e-mail: suslov@nioch.nsc.ru

Одним из классов природных соединений, обладающих широким набором биологической активности, являются монотерпеноиды, в настоящее время их химическая трансформация применяется для разработки новых лекарственных препаратов [1]. Помимо структурных модификаций природных соединений в медицинской химии для получения новых лекарственных агент используется введение в структуру веществ известных фамакофорных групп, например, такой как адамантановый фрагмент [2] и др.

Основным направлением нашей работы является разработка подходов и методов синтеза биологически активных коньюгатов, сочетающих адамантановый или азаадамантановый и монотерпеноидный фрагменты, соединенных через различные промежуточные группы.

Мы синтезировали широкие библиотеки соединений подобного типа, при этом в качестве линкерной нами применялись как линейные группы, так и различные гетероциклы.



Синтезированные вещества показали анальгетическую активность. На различных биологических моделях болезни Альцгеймера и рассеянного склероза было показано, что некоторые из синтезированных нами соединений проявляют выраженную биологическую активность в отношении патологических процессов протекающих при этих заболеваниях.

Список литературы

1. Newman D.J. Natural products as sources of new drugs over the 30 years from 1981 to 2010 / D.J. Newman, G.M. Cragg // Journal of Natural Products. – 2012. – Vol. 75, is. 3. – P. 311–335.

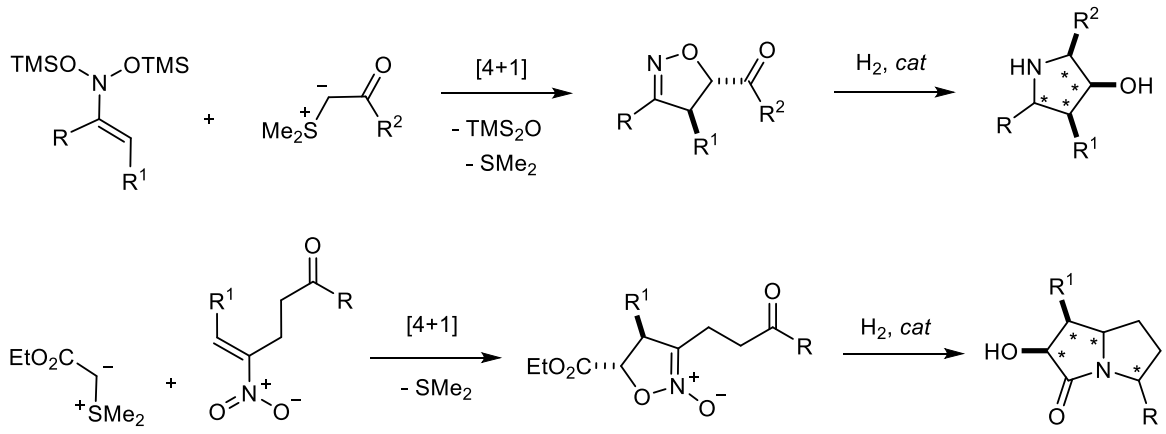
2. Wanka L. The lipophilic bullet hits the targets: Medicinal chemistry of adamantane derivatives / L. Wanka, K. Iqbal, P.R. Schreiner // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113, is. 5. – P. 3516–3604.

Реакции [4+1]-аннелирования илидов серы с азот-кислородными гетеродиенами для построения стереохимически сложных каркасов

И.В. Окладников, П.Ю. Ушаков, А.Ю. Сухоруков
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
e-mail: sukhorukov@ioc.ac.ru

Реакции [4+1]-аннелирования являются мощным синтетическим инструментом, позволяющим стереоселективно конструировать полизамещенные пятичленные циклы, а также спироциклические и конденсированные структуры. В качестве C1 синтонов в этих реакциях наиболее хорошо себя зарекомендовали илиды серы, благодаря своей доступности и хорошему сочетанию стабильности и реакционной способности [1].

Несмотря на то, что в реакциях [4+1]-аннелирования с илидами серы изучен широкий круг гетеродиенов, подобные процессы с участием азот-кислородных соединений получили мало внимания. Эти превращения должны приводить к производным изоксазолина, которые, в свою очередь, обладают богатым синтетическим потенциалом. В докладе рассмотрены последние достижения нашей лаборатории в этом направлении [2, 3].



Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-13-00230-П).

Список литературы

1. Ushakov P.Y. Recent advances in the application of ylide-like species in [4+1]-annulation reactions: An updated review / P.Y. Ushakov, S.L. Ioffe, A.Y. Sukhorukov // Organic Chemistry Frontiers. – 2022. – Vol. 9, is. 19. – P. 5358–5382.

2. Catalytic reductive recyclization of functionalized isooxazoline *N*-oxides to pyrrolizidine-3-ones / I.V. Okladnikov, S.A. Aksenova, S.L. Ioffe, A.Y. Sukhorukov // The Journal of Organic Chemistry. – 2024. – Vol. 89, is. 1. – P. 379–394.

3. Synthesis of isoxazolines from nitroalkanes *via* a [4+1]-annulation strategy / P.Y. Ushakov, E.A. Khatuntseva, Y.V. Nelyubina [et al.] // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2019. – Vol. 361, is. 23. – P. 5322–5327.

Молекулярные и ионные комплексы галогенов

А.Ю. Тимошкин
Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504
e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Донорно-акцепторные взаимодействия играют огромную роль в современной химии [1], в том числе в катализе и в кристаллохимическом дизайне материалов с заданными свойствами. Галогены и двухатомные интергалогениды могут выступать как кислоты, так и основания Льюиса. В докладе будут представлены результаты квантово-химических расчетов электронного строения, структурных и термодинамических характеристик [2–5] и экспериментальных [6–8] исследований молекулярных и ионных комплексов галогенов и двухатомных интергалогенидов XY (X, Y = Cl, I, Br) с азот-содержащими основаниями Льюиса и с кислотами Льюиса на основе элементов 13-й группы с перфторированными заместителями $E(C_6F_5)_3$ (E = B, Al, Ga, In), $Al\{OC(CF_3)_3\}_3$, SbF_5, $SbCl_5$.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-13-00314.

Список литературы

1. Timoshkin A.Y. The field of main group Lewis acids and Lewis superacids: Important basics and recent developments // Chemistry – A European Journal. – 2024. – Vol. 30, is. 1. – P. e202302457.

2. Pomogaeva A.V. Structures and stability of I_2 and ICl complexes with pyridine: Ab initio and DFT study / A.V. Pomogaeva, A.S. Lisovenko, A.Y. Timoshkin // Journal of Computational Chemistry. – 2024. – Vol. 45, is. 12. – P. 903–914.

3. Pomogaeva A.V. Stability of molecular complexes of iodine and iodine monochloride with nitrogen-containing donors / A.V. Pomogaeva, A.S. Lisovenko, A.Y. Timoshkin // Russian Journal of General Chemistry. – 2024. – Vol. 94, № Suppl 1. – P. S40–S46.

4. Pomogaeva A.V. Facile heterolytic bond splitting of molecular chlorine upon reactions with Lewis bases: Comparison with ICl and I_2 / A.V. Pomogaeva, A.S. Lisovenko, A.Y. Timoshkin // Journal of Computational Chemistry. – 2025. – Vol. 46, is. 1. – P. e27507.

5. Pomogaeva A.V. The Influence of the solvation on the bonding of molecular complexes of diatomic halogens with nitrogen-containing donors and their stability with respect to the heterolytic halogen-halogen bond splitting /

A.V. Pomogaeva, A.S. Lisovenko, A.Y. Timoshkin // Journal of Computational Chemistry. – 2025. – Vol. 46, is. 1. – P. e27549.

6. Interaction of perfluorinated group 13 Lewis acids with diatomic halogens and interhalogens: Computational and experimental study / A.V. Pomogaeva, A.S. Lisovenko, I.V. Kazakov [et al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2025. – Vol. 28, is. 5. – P. e202400620.

7. Кристаллические структуры молекулярных комплексов иода с 1,2-биспиридилэтаном и 1,2-биспиридилэтиленом / Е.И. Давыдова, Д.В. Спиридонова, А.В. Помогаева [и др.] // Журнал структурной химии. – 2025. – Т. 66, № 3. – С. 142511.

8. Molecular complexes of iodine with pyrazine and 4,4’-bipyridine: Structure, bonding and thermal stability / E.I. Davydova, A.N. Antonova, A.V. Shevchenko [et al.] // Inorganica Chimica Acta. – 2025. – Vol. 579. – P. 122564.

Структурная гибкость и люминесценция гетеролигандных комплексов Cu(I) и Ag(I) на основе производных пиразола

А.А. Титов, О.А. Филиппов, Е.С. Шубина
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, Россия, 119334
e-mail: tit@ineos.ac.ru

Пиразолы и их производные являются важными строительными блоками в координационной химии металлов 11-й группы. Уникальность этих лигандов заключается в их природе: они способны функционировать как мостиковый лиганд и как противоион, что приводит к сборке нейтральных циклических структур [1]. Расширение лиганда до биспиразолов открывает путь к синтезу металл-органических координационных полимеров. Реакция этих комплексов с донорными лигандами (N-, P-) приводит к структурной реорганизации металл-пиразолатного ядра, открывая доступ к новым смешаннолигандным комплексам различной нуклеарности и архитектуры [2]. Важным свойством синтезированных соединений является люминесценция. Путем целенаправленного подбора металла, электронных характеристик заместителей и вспомогательных лигандов можно управлять положением максимума испускания в широкой спектральной области.

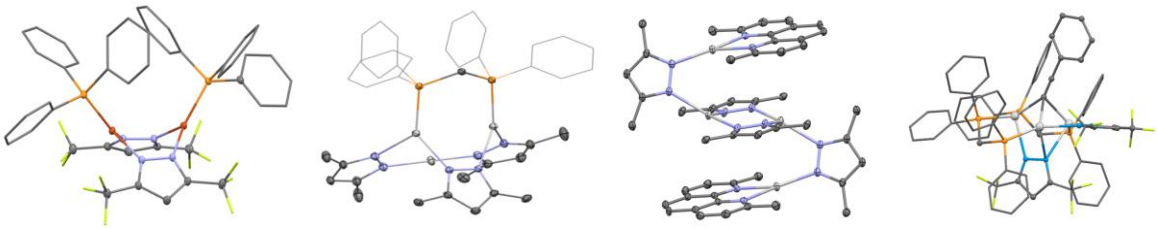


Рис. 1. Некоторые типы смешаннолигандных пиразолатных комплексов меди (I) и серебра (I) с фосфор- и азот содержащими лигандами

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-20262).

Список литературы

1. Noncovalent interactions in coordination chemistry of cyclic trinuclear copper (I) and silver (I) pyrazolates / A. Olbrykh, G. Yakovlev, A. Titov, E. Shubina // Crystals. – 2025. – Vol. 15, is. 2. – P. 115.

2. Substituents' effect on the photophysics of trinuclear copper (I) and silver (I) pyrazolate-phosphine cages / K.F. Baranova, A.A. Titov, J.R. Shakirova [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 63, is. 36. – P. 16610–16621.

Электрохимия как предиктивный инструмент в изучении органических, металлорганических и наноматериалов

М.Н. Хризанфоров, А.П. Самороднова, В.П. Анаников
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
e-mail: khrizanforov@ioc.ac.ru

Электрохимические методы – это не только удобные способы «включать» и «выключать» химические превращения током, но и полноценные предиктивные инструменты, позволяющие заранее оценивать активные состояния каталитических систем и их устойчивость при рабочих потенциалах [1, 2]. В работе показано, как сочетание электрохимического синтеза и диагностики направляет разработку гетерогенных и квазигомогенных катализаторов на основе меди и палладия для реакций кросс-сочетания.

В рамках исследовательской работы был реализован электрохимический подход к синтезу стабильных, узкодисперсных Cu-наночастиц без использования химических восстановителей. Такой способ обеспечивает высокую воспроизводимость, тонкую настройку стадии зародышеобразования и отсутствие остаточных восстановителей на поверхности, что критично для корректной оценки каталитической активности. Контроль поверхности показал управляемый перевод Cu(0)→Cu(I) и обратимые изменения при координации органических субстратов, что фиксируется по сдвигам окислительных волн на ЦВА и подтверждается РФЭС спектрами. Эти данные позволяют заранее предсказывать, какая валентность и окружение Cu будут доминировать при целевых условиях синтеза.

Для кросс-сочетания в реакции Соногашира сравнение различных источников меди показало высокую эффективность Cu(I) наночастиц.

Для реакции Ульмана, методом ЦВА в присутствии фенолятов и арилйодидов удалось реконструировать последовательность элементарных стадий, что делает электрохимию инструментом механистического «предсказания» и подбора условий ещё на этапе разработки системы.

Также в рамках текущей работы продемонстрирован метод «*Nano-Impact*» для оценки динамики реакции Бухвальда-Хартвига. Для Pd-катализируемой реакции аминирования была применена методика на микроэлектродах для регистрации токовых импульсов от единичных частиц и кластеров. В рамках экспериментов показано, что происходит взаимопревращение растворимых комплексов Pd(0/II)-Лиганд и наночастиц/кластеров Pd(0); относительный вклад видов меняется по мере протекания превращения и в ответ на состав среды. Таким образом, электрохимическая регистрация в реальном времени подтверждает формирование «коктейля катализаторов» – динамического ансамбля

активных форм, концептуально согласующегося с подходом в исследованиях кросс-сочетаний [3, 4].

Список литературы

1. 2D coordination polymers of transition metals as catalysts for oxygen evolution reaction / M.N. Khrizanforov, A.P. Samorodnova, I.A. Bezkishko [et al.] // Materials Reports: Energy. – 2025. – Vol. 5, is. 2. – P. 100334.

2. Can ferrocene-bridged metal-organic frameworks serve as water-splitting catalysts? A comment on Ni/Co ferrocene polymers and their structural stability / M.N. Khrizanforov, A.P. Samorodnova, D. Islamov [et al.] // Comments on Inorganic Chemistry. – 2025. – P. 1–21.

3. Ananikov V.P. Toward the ideal catalyst: From atomic centers to a «cocktail» of catalysts / V.P. Ananikov, I.P. Beletskaya // Organometallics. – 2012. – Vol. 31, is. 5. – P. 1595–1604.

4. Evidence for «cocktail»-type catalysis in Buchwald-Hartwig reaction. A mechanistic study / D.O. Prima, M. Madiyeva, J.V. Burykina [et al.] // Catalysis Science & Technology. – 2021. – Vol. 11, is. 21. – P. 7171–7188.

Как уменьшить загрузку катализатора?

Д.А. Чусов, О.И. Афанасьев, Ф.С. Клюев, К.О. Бирюков, Е.С. Подъячева, А.Р. Фаткулин, А.С. Козлов, И.В. Смирнов, М.А. Лосев, А.И. Балалаева

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, Россия, 119334

e-mail: Denis.chusov@gmail.com

Катализ играет ключевую роль в современной химии как в фундаментальных исследованиях, так и в прикладных. Поэтому разработка активных и селективных каталитических систем является важным направлением. В рамках данной работы будут обсуждены варианты как уменьшить загрузки катализатора.

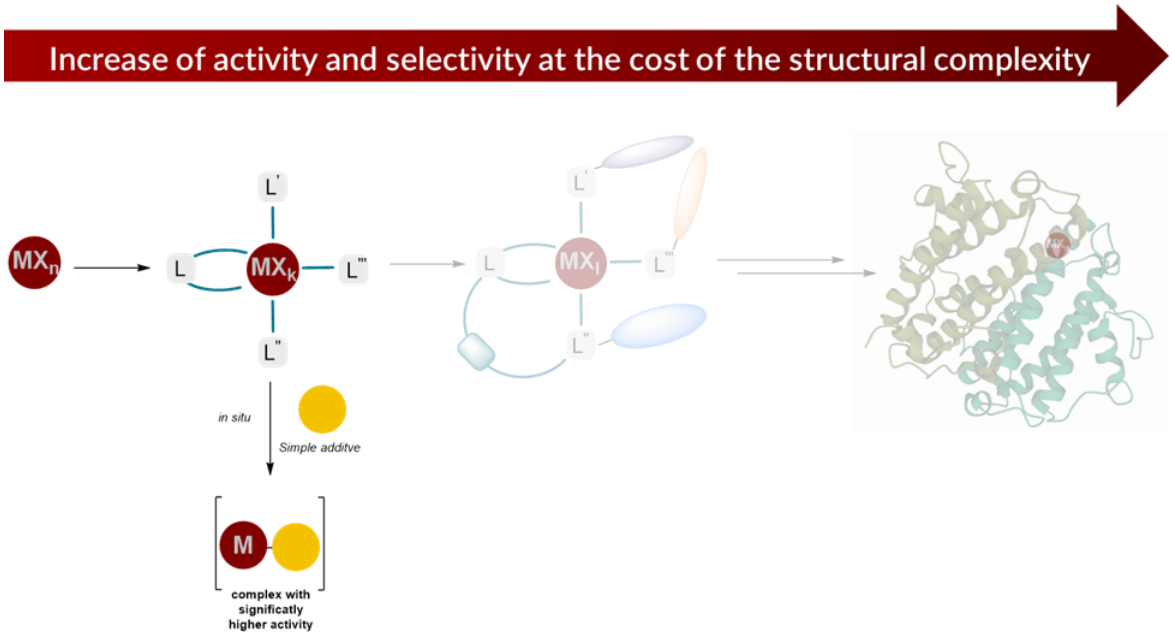


Рис. 1. Развитие структуры катализаторов

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 24-43-00096.

Органические пероксиды: Современные синтетические стратегии и биологическая активность

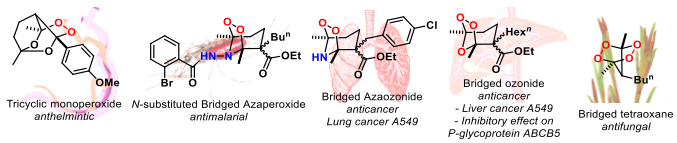
И.А. Ярёменко, В.Е. Дмитриева, Ю.Ю. Белякова, П.С. Радулов, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991

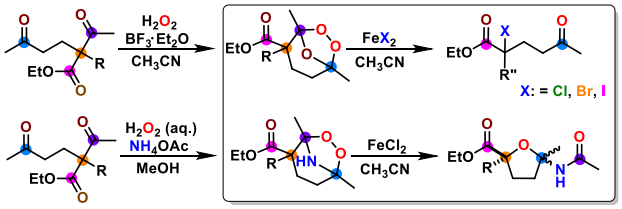
e-mail: yaremenko@ioc.ac.ru

Открытие природного противомалярийного пероксида артемизинин стало ключевым событием в истории пероксидов. За его открытие китайский ученый Ту Юю была удостоена в 2015 году Нобелевской премии, что продемонстрировало высокую значимость циклических пероксидов для медицины. Производные артемизинина и синтетические циклические пероксиды проявляют противомалярийную, антигельминтную, противораковую, противогрибковую, противотуберкулезную и противовирусную активность. Синтетический пероксид OZ277 («артеролан») используется для лечения малярии. Синтетические пероксиды проявляют активность против α-коронавируса NL63 и β-коронавирусов OC43 и SARS-CoV-2. Прогресс в медицинской химии пероксидов стимулирует разработку новых стратегий синтеза циклических пероксидов из легкодоступных и простых реагентов, а также стимулирует исследование трансформаций пероксидов.

В цикле работ нашей группы разработаны подходы к синтезу биологически активных циклических пероксидов различных классов на основе ди- и трикарбонильных соединений. Установлено, что циклические пероксиды под действием солей металлов переменной валентности способны селективно превращаться в функционализированные соединения вместо сложных смесей продуктов. Синтезированы пероксиды, проявляющие противомалярийную активность [1] высокую цитотоксичность и селективность по отношению к раковым клеткам [2, 3], противовирусную активность [4]. На основе пероксидов открыт новый класс фунгицидов для защиты растений от фитопатогенных грибов [5, 6].



Обнаружено, что мостиковые озониды могут селективно превращаться в α-бром-, α-хлор- и α-иод-δ-кетоэфиры под действием $FeBr_2$, $FeCl_2$ и FeI_2 соответственно [7], тогда как аминопероксиды при взаимодействии с $FeCl_2$ перегруппировываются в функционализированные тетрагидрофураны [8].



Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00310.

Список литературы

1. *N*-substituted bridged azaozonides as promising antimalarial agents / P. Coghi, I.A. Yaremenko, P. Prommana [et al.] // ChemMedChem. – 2025. – Vol. 20, is. 13. – P. e202500181.

2. Antimalarial and anticancer activity evaluation of bridged ozonides, aminoperoxides, and tetraoxanes / P. Coghi, I.A. Yaremenko, P. Prommana [et al.] // ChemMedChem. – 2022. – Vol. 17, is. 20. – P. e202200328.

3. Synthetic peroxides promote apoptosis of cancer cells by inhibiting P-glycoprotein ABCB5 / I.A. Yaremenko, P. Coghi, P. Prommana [et al.] // ChemMedChem. – 2020. – Vol. 15, is. 13. – P. 1118–1127.

4. Peroxide derivatives as SARS-CoV-2 entry inhibitors / D.-q. Zhang, Q.-h. Ma, M.-c. Yang [et al.] // Virus Research. – 2024. – Vol. 340. – P. 199295.

5. Catalyst development for the synthesis of ozonides and tetraoxanes under heterogeneous conditions: Disclosure of an unprecedented class of fungicides for agricultural application / I.A. Yaremenko, P.S. Radulov, Y.Y. Belyakova [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2020. – Vol. 26, is. 21. – P. 4734–4751.

6. Synthesis of 3,5-dialkoxy-1,2-dioxolanes by alkoxyperoxidation of 1,3-diketones with hydrogen peroxide and alcohols / P.S. Radulov, K.V. Skokova, V.E. Dmitrieva [et al.] // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2025. – Vol. 367, is. 2. – P. e202400951.

7. Bioinspired Fe(II)-mediated halogenative C-C bond activation of ozonides: Temporary installment of a peroxide bridge allows selective C-C scissions for replacement of a carbonyl group by a halogen / I.A. Yaremenko, Y.Y. Belyakova, A.A. Demina [et al.] // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2023. – Vol. 365, is. 23. – P. 4190–4197.

8. $FeCl_2$-mediated rearrangement of aminoperoxides into functionalized tetrahydrofurans: Dynamic non-innocence of O-ligands at an Fe center coordinates a radical cascade / Y.Y. Belyakova, P.S. Radulov, R.A. Novikov [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2025. – Vol. 147, is. 1. – P. 965–977.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Новые бинарные полихалькогениды металлов 5 группы

С.Б. Артемкина, А.А. Полтарак, П.А. Полтарак
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: artem@niic.nsc.ru

Работа посвящена экспериментальному и теоретическому поиску новых бинарных полихалькогенидов ранних переходных металлов (ПХМ). ПХМ отличаются от халькогенидов наличием полихалькогенидных (чаще дихалькогенидных) групп $(Q_n)^{z-}$ (Q = S, Se, Te), и их присутствие в соединениях оказывает сильное влияние на строение и свойства. ПХМ изучают в электрокатализе, в качестве электродных материалов в металл-ионных источниках тока, как полупроводники и металлы с анизотропией электропроводности, и термоэлектрические материалы. Известные ПХМ можно описать формулами MQ_x ($3 < x < 5$: MQ_3, MQ_4, M_2Q_9, MQ_5) и пятью структурными мотивами [1], но с нашей точки зрения сведения о существовании, условиях образования и строении ПХМ недостаточны.

В работе найдены условия образования нескольких новых ПХМ, обсуждается их синтез и кристаллическое строение. Обсуждение устойчивости полученных соединений поддержаны вычисленными тепловыми эффектами образования методом DFT [2].

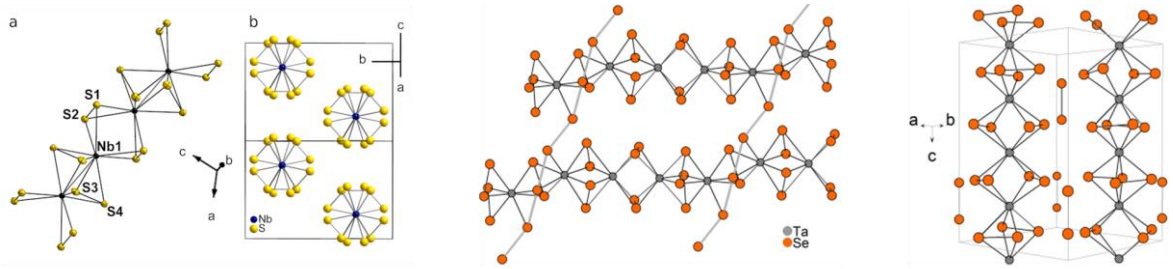


Рис. 1. Строение цепи и кристаллическая упаковка NbS_4 (а), фрагмент слоя в структуре Ta_4Se_{17} (б), упаковка цепей и групп Se_2 в структуре Ta_4Se_{18} (в)

Благодарности

Работа выполняется при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-23-00151).

Список литературы

1. Низкоразмерные полихалькогениды переходных металлов IV–VII групп и химические аспекты их применений / Е.Д. Грайфер, С.Б. Артемкина, М.Н. Иванова [и др.] // Успехи химии. – 2023. – Т. 92, № 3. – С. RCR5072.

2. Synthesis and structure of quasi-one-dimensional niobium tetrasulfide NbS_4 / A. Poltarak, P. Poltarak, A. Enyashin [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 61, is. 6. – P. 2783–2789.

Комплексные соединения железа (III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов

Д.О. Блинов, А.К. Матюхина, Ю.К. Воронина, Н.Н. Ефимов, Е.Н. Зорина-Тихонова, М.А. Кискин, И.Л. Еременко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, Россия, 119991

e-mail: daniil.blinou@igic.ras.ru

Гетерометаллические комплексы *d*-металлов, включающие в свой состав атомы щелочных и щелочноземельных металлов, обладают набором различных фундаментальных свойств. Важнейшей задачей для получения таких соединений с заданными свойствами является подбор лигандов. Одним из решений поставленной задачи является применение в синтезе координационных соединений лигандов, строение которых можно варьировать путем введения в их состав различных алкильных или арильных функциональных заместителей.

Ранее было показано [1], что введение различных заместителей в метиленовый фрагмент малоновой кислоты оказывает существенное влияние на кристаллическую упаковку образующихся продуктов реакции, и, следовательно, на их магнитные свойства. Еще одним способом управления кристаллической упаковки соединения является введение в реакционную смесь ионов различной природы, например, щелочных, щелочноземельных или редкоземельных.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу, структурной характеристике и изучению магнитных свойств в статическом и динамическом режимах новых координационных соединений железа (III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов – циклопропан- и циклобутан-1,1-дикарбоновой [2].

Исследовано влияние вводимых в реакционную смесь ионов щелочных, щелочноземельных металлов или их комбинации на состав и строение образующихся соединений [2]. Для отдельных соединений были проведены магнетохимические исследования и было обнаружено, что три соединения проявляют медленную релаксацию намагниченности в приложенном магнитном поле.

Список литературы

1. Гомо- и гетероядерные архитектуры полиядерных комплексов, содержащие анионы замещенных малоновых кислот: Синтетические подходы и анализ молекулярного и кристаллического строения / Е.С. Бажина, Н.В. Гоголева, Е.Н. Зорина-Тихонова [и др.] // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60, № 6. – С. 893–920.

2. Impacts of alkali metals on the structures and properties of Fe(III) hetero-metallic cyclobutane-1,1-dicarboxylate complexes / D.O. Blinou, E.N. Zorina-Tikhonova, J.K. Voronina [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2023. – Vol. 23, is. 8. – P. 5571–5582.

Получение *мета-нидо*-карборана и варианты его модификации

Е.В. Богданова[1], С.В. Ширин[1,2], М.Ю. Стогний[1,2]

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, Россия, 119334*

[2]*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, пр-т Вернадского, 86, Москва, Россия, 119571*

e-mail: bogdanovakatte@mail.ru

Реакции частичного деборирования икосаэдрических дикарба-*клозо*-додекаборанов открывают путь к работе с соответствующими *нидо*-соединениями, которые сохраняют все основные свойства *клозо*-карборанов (жесткая каркасная структура, уникальное электронное строение, возможность функционализации по разным положениям), но являются при этом анионными структурами с открытой пентагональной гранью. Это, с одной стороны, приводит к возможности получения водорастворимых соединений, что важно с медицинской точки зрения, а, с другой стороны, позволяет использовать их в качестве лигандов для синтеза металлокомплексов [1].

Дикарба-*клозо*-додекаборан представлен тремя изомерами: *орто-*, *мета- и пара-*, в зависимости от расположения углеродных вершин. При этом частичное деборирование *орто-клозо*-карборана легко протекает при кипячении в щелочном спиртовом растворе, в то время как *мета*-изомер требует намного более жестких условий, и в большинстве случаев реакции сопровождаются образованием большого количества побочных продуктов [2, 3]. Отсутствие удобного способа получения является одной из главных причин того, что на сегодняшний день химия *мета-нидо*-карборана изучена крайне слабо и представлена весьма ограниченным набором реакций.

Нами был разработан способ получения *мета-нидо*-карборана, сопровождающийся полной конверсией исходного *клозо*-соединения с выходами, близкими к количественным.

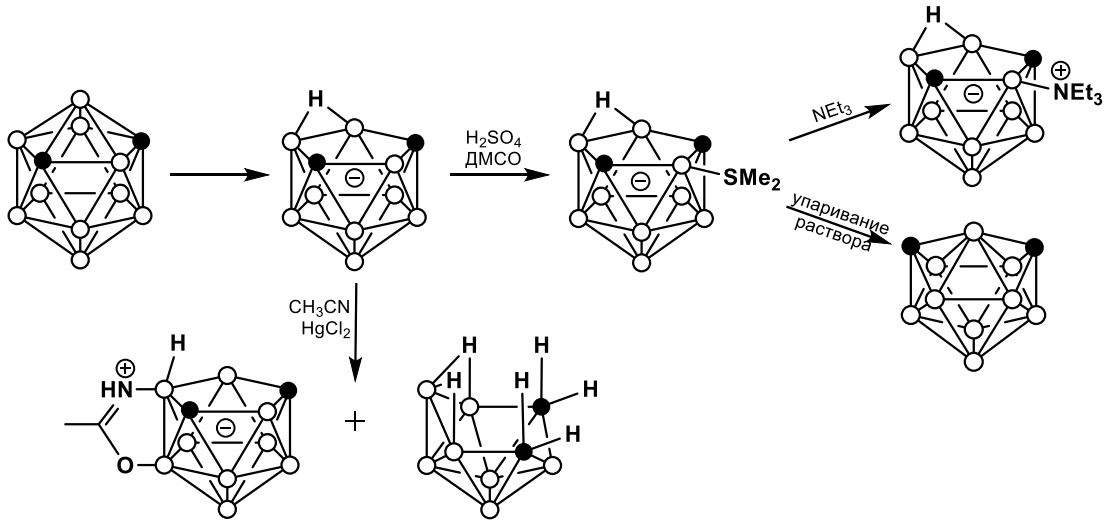


Рис. 1. Деборирование мета-нидо-карборана и варианты его модификации

Наличие удобного способа синтеза *мета-нидо*-карборана открывает широкие перспективы для его функционализации, что и будет обсуждено в данной работе.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-23-00220.

Список литературы

1. Grimes R.N. Carboranes. – 2nd ed. – London : Academic Press, 2011. – 1139 p.

2. Garrett P.M. Oxidation of the (3)-1,7-dicarba-nidododecahydroundecaborate (1-) ion. New preparation of 1,3-dicarba-nido-nonaborane(13) / P.M. Garrett, T.A. George, M.F. Hawthorne // Inorganic Chemistry. – 1969. – Vol. 8, is. 9. – P. 2008–2009.

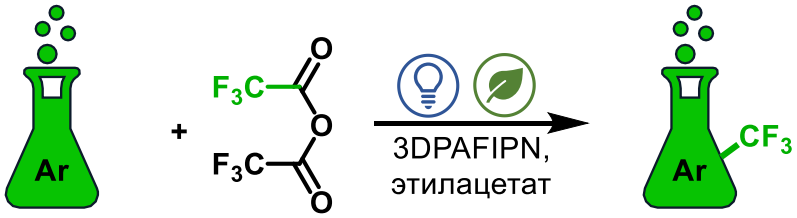
3. Jankowiak A. Practical synthesis of 1,12-difunctionalized *o*-carborane for the investigation of polar liquid crystals / A. Jankowiak, P. Kaszyński // Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 53, is. 16. – P. 8762–8769.

Фотохимический подход для трифторметилирования (гетеро)ароматических соединений с использованием трифторуксусного ангидрида

Е.Н. Боронин, С.Е. Кауркина, А.В. Нючев
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, г. Нижний Новгород, Россия, 603002
e-mail: egor_boronin@mail.ru

Фторсодержащие соединения играют важную роль в современной фармацевтике и сельском хозяйстве. Однако введение фторсодержащих групп является синтетически сложной задачей. В качестве источника трифторметильной группы (-CF_3) применяют специализированные трифторметилирующие реагенты, среди которых наиболее доступными являются трифторуксусная кислота и её ангидрид.

Мы представляем экологичный подход фотохимического трифторметилирования (гетеро)ароматических соединений без использования металлов. Реакция способно эффективно протекать в удобном и дешёвом растворителе – этилацетате.



- органический катализатор
- доступные реагенты
- функционализация АФС
- одна стадия
- мягкие условия
- "зеленая" химия

Рис. 1. Фотохимическая реакция трифторметилирования аренов

Применимость данной методики показана на примере функционализации природных и биоактивных молекул. Проведены фотофизические исследования для уточнения механизма реакции.

Благодарности

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной при НОЦ «Технoплатформа 2035» (№ FSWR-2024-0002).

Реакция сложных эфиров с тионилхлоридом в присутствии хлоридов металлов

А.Н. Бояндин, Е.Н. Тюлькина
Сибирский государственный университет науки и технологий им. Академика М.Ф. Решетнева, пр-т им. Газеты Красноярский Рабочий, 31, г. Красноярск, Россия, 660037
e-mail: boyandin@biopolymer.pro

Известно, что тионилхлорид может медленно реагировать со сложными эфирами бензилового [1] и третичных (но не первичных и вторичных) спиртов [2], с образованием соответствующих алкил- и ацилхлоридов. В присутствии хлорида цинка возможна также реакция $SOCl_2$ с γ-бутиролактоном [3] и ε-капролактоном [4]. Это позволило предположить, что некоторые хлориды металлов способны катализировать взаимодействие $SOCl_2$ с более широким спектром сложных эфиров. В работе исследована способность сложных эфиров первичных и вторичных спиртов взаимодействовать с тионилхлоридом в присутствии хлоридов металлов – железа (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II), олова (II) и палладия (II).

Бензиловые эфиры полностью расщепляются тионилхлоридом в присутствии 1 % $ZnCl_2$ или $SnCl_2$ в течение одного часа (76 °C), образуя бензилхлорид и соответствующие ацилхлориды (рис. 1). Аналогичная реакция с циклогексиловыми эфирами, катализируемая $FeCl_3$, $ZnCl_2$ или $SnCl_2$, протекает за 8 часов. Сложные эфиры вторичных и, особенно, первичных алифатических спиртов реагируют в этих условиях значительно медленнее (несколько суток). Реакцию можно ускорить увеличением количества катализатора (до 10 %). Наилучшим катализатором для сложных эфиров первичных спиртов эфиров оказался $ZnCl_2$, для вторичных – $FeCl_3$ и $SnCl_2$. Хлориды остальных исследованных металлов не обладали или обладали незначительной каталитической активностью. В присутствии бромида цинка в продуктах реакции наблюдался соответствующий алкилбромид.

Таким образом, алкил- и ацилхлориды могут быть получены непосредственно из эфиров, а бензиловые или циклогексиловые эфиры могут быть селективно расщеплены с помощью этой реакции.

Реакция может быть использована для контролируемой деструкции полиэфиров и получения на их основе функционализированных олигоэфиров с целью последующего использования, например, для реполимеризации или разработки систем доставки биологически активных веществ. Так, обработка хлороформного раствора поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) $SOCl_2$ в присутствии $ZnCl_2$ позволила получить олигомеры ПГБ различной молекулярной массы, несущие хлоралкильные и хлорацильные групп на

концах полимерной цепи. При этом скорость реакции является достаточно низкой, что позволяет эффективно контролировать молекулярную массу олигомеров.

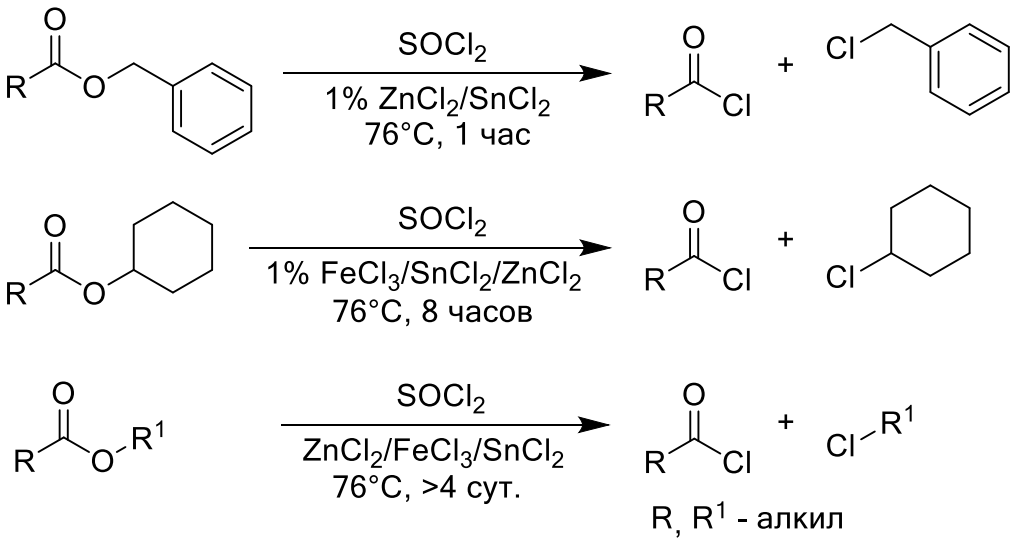


Рис. 1. Схема реакции сложных эфиров с тионилхлоридом

Благодарности

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания, проект № FEFE-2024-0027.

Список литературы

1. Green M. The mechanism of reaction of phosphorus pentachloride and thionyl chloride with carboxylic esters / M. Green, D.M. Thorp // Journal of the Chemical Society B: Physical Organic. – 1967. – Vol. 1967. – P. 1067–1068.

2. Greenberg J.A. The conversion of *tert*-butyl esters to acid chlorides using thionyl chloride / J.A. Greenberg, T. Sammakia // The Journal of Organic Chemistry. – 2017. – Vol. 82, is. 6. – P. 3245–3251.

3. Syntheses of tetrahydrothiophenes and tetrahydrofurans and studies of their derivatives as melanocortin-4 receptor ligands / J.A. Tran, C.W. Chen, F.C. Tucci [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2008. – Vol. 18, is. 3. – P. 1124–1130.

4. Tang K.-C. Synthesis and evaluation of some stable multisubstrate adducts as specific inhibitors of spermidine synthase / K.-C. Tang, R. Mariuzza, J.K. Coward // Journal of Medicinal Chemistry. – 1981. – Vol. 24, is. 11. – P. 1277–1284.

Дизайн фотоактивируемых соединений на основе остова BODIPY

М.А. Панфилов[1], Д.А. Рыкунов[1], И.В. Лякишева[1], С.С. Кащеева[1], А.Е. Москаленский[2], А.Ю. Воробьев[1,2]

[1]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: vor@nioch.nsc.ru

В последние годы значительно возрос интерес к фотохимическим превращениям органических веществ, происходящим под действием видимого света. В основном это связано с бурным развитием фотобиологических и фотофармакологических исследований. В докладе будут представлены результаты исследований по дизайну различных фотоактивируемых молекул на основе остова BODIPY, как антенны для поглощения видимого света. Основное внимание будет уделено фотодонорам оксида азота (II) (схема 1, а) – важной сигнальной молекулы. Будут рассмотрены факторы, влияющие на эффективность фотогенерации NO. Также будет рассмотрено использование производных BODIPY в качестве фотолабильных групп (схема 1, б), фотопереключателей азобензольного типа (схема 1, в), синтез и исследование фотохимических превращений веществ, сочетающих ендииновый фрагмент и остов BODIPY.

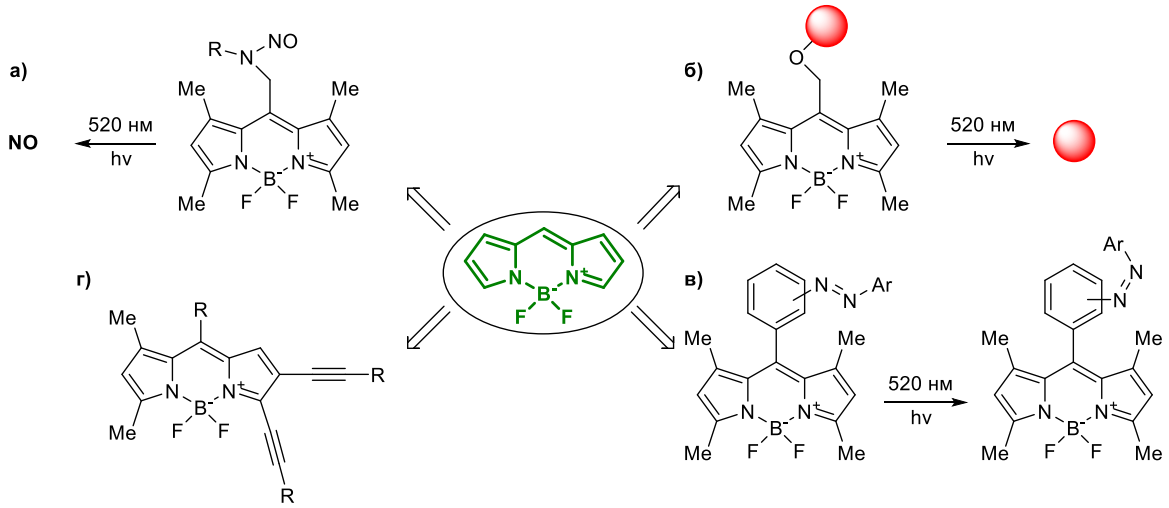


Схема 1. Фотоактивируемые соединения на основе остова BODIPY

Гомолиз алкоксиаминов как удобный инструмент в исследованиях механизма плазмон-активируемых реакций

Д.Е. Воткина[1], А. Горбунова[1], О.А. Гусельникова[1], П.В. Петунин[1], С. Марк[2], П.С. Постников[1]

[1]Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

[2]Institute of Radical Chemistry, Aix-Marseille university, Av. Esc. Normandie Niemen, Marseille Cedex, 20, Marseille, France, 13397

e-mail: dev2@tpu.ru

Применение плазмон-активных субстратов в качестве катализаторов позволяет эффективно конвертировать солнечную энергию в химическую, минимизируя зависимость от энергоемких условий (высокие температуры, давление), характерных для традиционного гетерогенного катализа [1]. Подобные системы, использующие возобновляемые источники энергии, способствуют развитию «зеленых» технологий и открывают новые направления в химическом синтезе [2].

Несмотря на очевидные преимущества нового подхода к инициации реакций, механизмы активации при возбуждении на поверхности плазмонного резонанса до сих пор остаются неясными. Существует три основных гипотезы: плазмонный нагрев, перенос высокоэнергетичных заряженных частиц и внутримолекулярное возбуждение [3]. И ни одна из выдвинутых теорий не рассматривает «химический» аспект реакции.

В первую очередь, мы подняли вопрос о статусе реакции азосочетания 4-нитротиофенола как модельной [4]. Так, при плазмонном возбуждении наблюдалась десорбция тиола, вызывающая каскад побочных процессов, что в свою очередь значительно осложняет интерпретацию последующих результатов. В качестве альтернативы нами был предложена реакция гомолиза связи C-ON в алкоксиаминах – это однокомпонентная реакция первого порядка, легко контролируемая методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса.

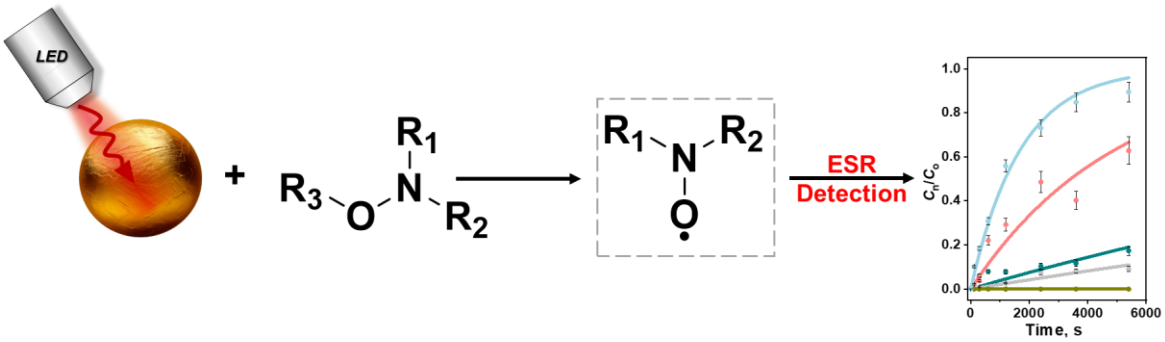


Рис. 1. Концепция исследования механизма плазмон-инициируемых реакций

Полученные константы скорости позволили нам понять роль гибридизации молекулярных орбиталей с уровнем Ферми наночастицы и установить механизм плазмон-индуцированного гомолиза. [5] Более того, нам удалось реализовать плазмон-опосредованный асимметричный органический катализ с использованием оптически активных зондов [6] и раскрыть важность размера наночастиц в плазмонном катализе [7]. Представленные результаты открывают перспективы для тонкой настройки плазмон-индуцированных реакций, что способствует повышению эффективности и безопасности их применения в химической технологии.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-00127).

Список литературы

1. Applications of plasmon-enhanced nanocatalysis to organic transformations / A. Gellé, T. Jin, L. de la Garza [et al.] // Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 120, is. 2. – P. 986–1041.

2. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles / S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, M. Morabito // Nature Materials. – 2015. – Vol. 14, is. 6. – P. 567–576.

3. Kazuma E. Mechanistic studies of plasmon chemistry on metal catalysts / E. Kazuma, Y. Kim // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – Vol. 58, is. 15. – P. 4800–4808.

4. Revising model reactions in plasmonic chemistry: From nitrothiophenol coupling to alkoxyamine homolysis / A. Gorbunova, D.E. Votkina, O. Semyonov [et al.] // ACS Catalysis. – 2025. – Vol. 15, is. 13. – P. 11163–11176.

5. Uncovering the role of chemical and electronic structures in plasmonic catalysis: The case of homolysis of alkoxyamines / D. Votkina, P. Petunin, E. Miliutina [et al.] // ACS Catalysis. – 2023. – Vol. 13, is. 5. – P. 2822–2833.

6. Plasmon-assisted chemistry using chiral gold helicoids: Toward asymmetric organic catalysis / P. Bainova, J.-P. Joly, M. Urbanova [et al.] // ACS Catalysis. – 2023. – Vol. 13, is. 19. – P. 12859–12867.

7. Size-dependent plasmonic activity of AuNPs for the rational design of catalysts for organic reactions / D. Votkina, A. Trelin, V. Semin [et al.] // Catalysis Science & Technology. – 2024. – Vol. 14, is. 13. – P. 3707–3718.

Синтез пространственно-затрудненных фенолов с терминальными алкинильными/азидными группами: Редокс-активные платформы в дизайне новых противоопухолевых агентов

Э.М. Гибадуллина[1], А.М. Шакиров[1], Н.Х.Б. Чан[2], М.Е. Неганова[3], А.Д. Волошина[1], М.Н. Хризанфоров[1], Е.А. Чугунова[1], А.С. Газизов[1], А.Р. Бурилов[1], И.В. Алабугин[1]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, г. Казань, Россия, 420088

[2]Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, г. Казань, Россия, 420015

[3]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, Россия, 119334

e-mail: elmirak@iopc.ru

В разработке эффективных противоопухолевых препаратов наша группа реализует стратегию создания многофункциональных гибридных молекул на основе производного 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола – пространственно-затрудненного фенольного (ПЗФ) антиоксиданта, характеризующегося уникальной двойственной редокс-активностью (анти-/прооксидантной). Нами синтезирована и охарактеризована серия фосфорсодержащих производных ПЗФ, демонстрирующих контролируемую двойственную активность и избирательную цитотоксичность в отношении опухолевых клеток [1–3].

Развивая наши исследования в стратегии направленного воздействия на опухолевые клетки, мы приступили к синтезу новых молекулярных структур на основе ПЗФ, содержащих биортогональные группы (терминальные алкинильные/азидные группы) для «click-to-target» конъюгации.

Для синтеза ПЗФ с терминальными алкинильными группами использован подход, основанный на реакции Михаэля соответствующих хинонметидов с пропаргиламином или пропаргиловым спиртом. В результате с высокими выходами были получены целевые производные. На основе ранее синтезированных производных ПЗФ, содержащих (гетеро)ароматический фрагмент, проведена их модификация введением азидогрупп. Условия реакций оптимизированы, а применимость полученных азидов в реакциях циклоприсоединения оценена на модельных системах (рис. 1).

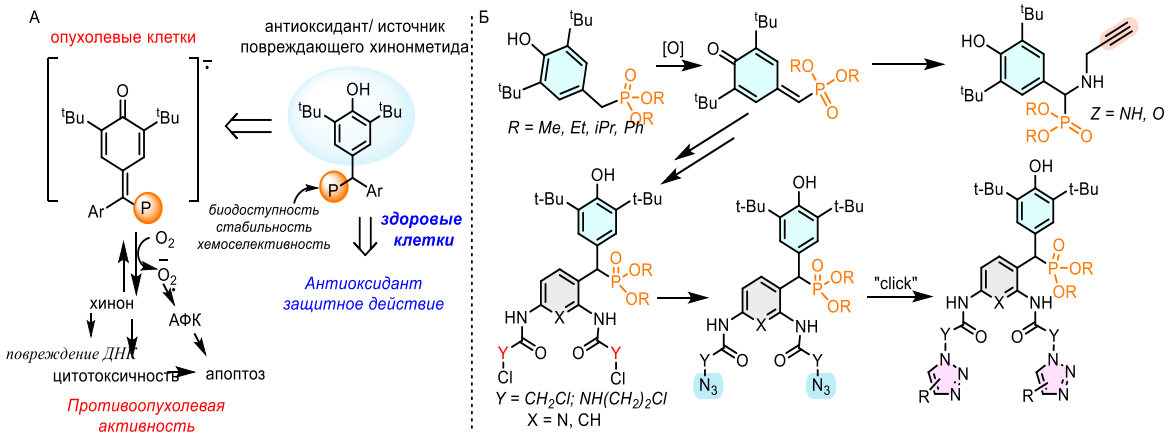


Рис. 1. Схематичное изображение идеи синтеза противоопухолевых агентов, основанной на редокс-переключении, вызванного окислительным стрессом в опухолях (А); синтез производных ПЗФ, содержащих терминальные алкино/азидо группы (Б)

Таким образом, синтезированные нами производные ПЗФ как редокс-активные строительные блоки позволят в дальнейшем реализовать принцип селективной активации в мишенях с высоким уровнем АФК, закладывая основу для нового поколения противоопухолевых препаратов.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 25-73-31002 (https://rscf.ru/project/25-73-31002/).

Список литературы

1. New 2,6-diaminopyridines containing a sterically hindered benzylphosphonate moiety in the aromatic core as potential antioxidant and anticancer drugs / E. Gibadullina, T.T. Nguyen, A. Strelnik [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2019. – Vol. 184. – P. 111735.

2. Hybrids of sterically hindered phenols and diaryl ureas: Synthesis, switch from antioxidant activity to ROS generation and induction of apoptosis / E. Gibadullina, M. Neganova, Y. Aleksandrova [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24, is. 16. – P. 12637.

3. Diverse biological activity of benzofuroxan/sterically hindered phenols hybrids / E. Chugunova, E. Gibadullina, K. Matylitsky [et al.] // Pharmaceuticals. – 2023. – Vol. 16, is. 4. – P. 499.

In silico скрининг пористых кристаллических материалов для задач газоразделения

И.В. Гренев[1,2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090*

[2]*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия, 630090*

e-mail: greneviv@catalysis.ru

Пористые материалы широко используются для задач адсорбционного и мембранного выделения и очистки легких газов. Извлечение водорода из синтез-газа, кислорода или азота из атмосферы, гелия из природного газа в промышленных масштабах зачастую реализуется на основе адсорбционных технологий. Причем эффективность процессов газоразделения будет в основном зависеть от адсорбционных и диффузионных свойств используемого пористого материала, которые определяются структурой и химическим составом сорбента. Так, для разделения легких газов крайне эффективны микропористые материалы с размером пор до 2 нм. Появление масштабных структурных баз данных кристаллических пористых материалов, включая цеолиты и металл-органические каркасные структуры (МОКП), открыло возможности по проведению *in silico* скрининга для целенаправленного поиска наиболее подходящих адсорбентов под конкретные задачи газоразделения.

Алгоритм проведения *in silico* скрининга кристаллических пористых материалов можно разбить на несколько шагов. На предварительном этапе проводится формирование структурной базы данных сорбентов либо на основе экспериментальных данных, например, полученных с помощью рентгеноструктурного анализа, либо на основе расчетных данных, в случае исследования гипотетических материалов. Для каждой структуры рассчитывается набор геометрических характеристик, которые впоследствии используются для классификации материалов. К таким параметрам можно отнести наименьший и наибольший диаметр каналов, удельный объем пор и площади поверхности, метрики связности каналов. На следующем этапе выполняется моделирование адсорбционных и диффузионных свойств для каждой структуры из сформированной базы данных с помощью методов Монте-Карло для большого канонического ансамбля или равновесной молекулярной динамики, соответственно. Используя в качестве метрик селективность, газопроницаемость и сорбционную емкость по примесным компонентам газовой смеси, возможно ранжировать структуры и выделить наиболее эффективные из них для конкретной задачи газоразделения.

В рамках задачи по поиску наиболее эффективных структур МОКП для выделения гелия из природного газа из более чем 10000 структур нами были выделены по 100 лучших МОКП для адсорбционного разделения He/CH_4 и He/N_2 (рис. 1). Анализ взаимосвязей между структурными дескрипторами МОКП структур и их эффективностью в процессах газоразделения показал наличие корреляций, что позволило определить оптимальные диапазоны значений для 6 различных структурных параметров. В рамках задачи по поиску эффективного катионного состава цеолитов типа FAU для выделения водорода из газовой смеси H_2/CO/CH_4 с помощью методов молекулярного моделирования было показано, что варьирование катионного состава позволяет управлять селективностью по отношению к CO и CH_4. В ходе скрининга определены варианты катионного состава, позволяющие одинаково эффективно удалять оба примесных компонента из водородсодержащего газа.

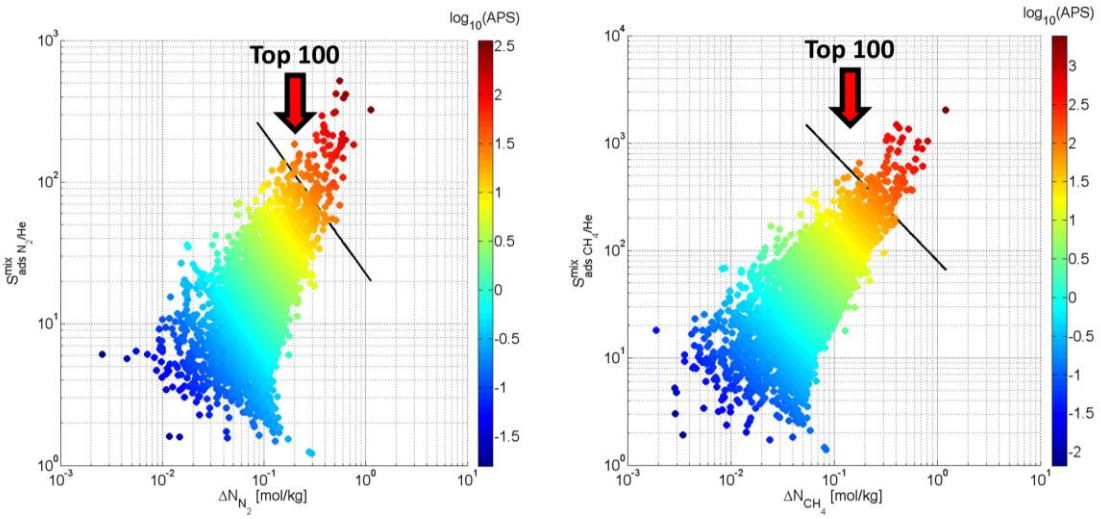


Рис. 1. Взаимосвязь между метрикой APS, адсорбционной селективностью и емкостью по азоту (слева) и метану (справа)

Таким образом, методы *in silico* скрининга являются мощным инструментом рационального дизайна пористых материалов для задач газоразделения. Данные подходы позволяют прогнозировать эффективность и оптимизировать состав адсорбентов без необходимости их синтеза и проведения многочисленных экспериментальных исследований. Также перспективным направлением является интеграция методов машинного обучения с подходами молекулярного моделирования, что позволит существенно ускорить поиск и разработку новых эффективных сорбентов.

Благодарности
Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 24-71-10096.

Известковые абсорбенты CO_2, модифицированные углеродными нанотрубками и полиэтиленоксидом

В.С. Деревщиков[1], Б.Л. Мороз[1,2], А.О. Неопулос-Ким[2], И.Ф. Аллерборн[1], В.Л. Кузнецов[1], С.И. Мосеенков[1]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]МБОУ «Лицей № 130 им. Академика М.А. Лаврентьева», ул. Учёных, 10, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: derevsh@catalysis.ru

Использование абсорбентов углекислого газа в системах жизнеобеспечения критически необходимо, поскольку накопление CO_2, происходящее в результате дыхания, отрицательно влияет на здоровье людей. В современных системах жизнеобеспечения наиболее часто используют известковые абсорбенты CO_2. В состав известковых абсорбентов входят $Ca(OH)_2$ (основной компонент), NaOH или $CaCl_2$ (активаторы поглощения CO_2) и вода. Эффективным способом улучшения сорбционных свойств известковых абсорбентов является введение в их состав небольших количеств (1–2 масс. %) модифицирующих добавок водорастворимых полимеров и высокопористых материалов. В работе [1] было показано, что введение в состав абсорбентов водорастворимых полимеров приводит к существенному увеличению сорбционной емкости. Для повышения сорбционной емкости в состав абсорбентов также добавляют твердые пористые материалы, такие, как кизельгур и цеолит [2, 3]. Задачей настоящей работы было изучение влияния модифицирования углеродными нанотрубками (УНТ) и высокомолекулярным полиэтиленоксидом (ПЭО) абсорбентов на их сорбционные свойства. Образцы абсорбентов получали в несколько стадий. На первой стадии были приготовлены пасты из $Ca(OH)_2$, воды и модифицирующих добавок. Далее пасты экструдировали плунжерным экструдером, высушивали в сушильном шкафу, экструдат дробили на гранулы. На заключительной стадии гранулы увлажняли водой с помощью ультразвукового испарителя. Время защитного действия сорбентов определяли с помощью проточной сорбционной установки. Фиксировали время, за которое концентрация CO_2 на выходе из адсорбера возрастала до 1 об. %. Были определены оптимальные количества модификаторов, которые обеспечивают максимальную сорбционную емкость абсорбентов. Показано, что внесение УНТ, ПЭО и композиции УНТ + ПЭО позволяет увеличить время защитного действия сорбентов на 30, 41 и 53 % соответственно по сравнению с немодифицированным образцом. Для объяснения причины изменения сорбционной емкости в результате модифицирования была исследована текстура образцов методами ртутной порометрии и ПЭМ.

Установлено, что модифицирование абсорбентов ПЭО и УНТ приводит к увеличению пористости образцов. Вероятно, в результате модифицирования ПЭО образуется объемно-структурированная системам пор в грануле сорбента (рис. 1), которая способствует интенсификации массообмена на границе раздела фаз газ-жидкость и жидкость-твердое тело. Повышение пористости образцов увеличивает газопроницаемость гранул даже в условиях топохимической реакции, когда поверхность частиц гидроксида кальция блокируется нарастающим слоем продукта – карбонатом кальция. Полученные результаты, показывают что модифицирование известковых абсорбентов является перспективным подходом, позволяющим существенно повысить степень использования и, соответственно, уменьшить расход абсорбентов, открывают перспективы для разработки и внедрения эффективных материалов для очистки газовоздушных смесей от CO_2.

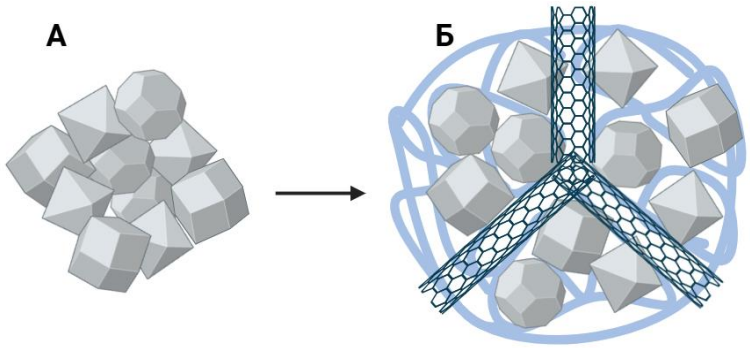


Рис. 1. Текстура исходного (А) и модифицированного ПЭО и УНТ (Б) абсорбентов

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-13-20029) и Новосибирской области (Соглашение № 30-2025-000890).

Список литературы

1. Деревщиков В.С. Влияние водорастворимых полимеров на динамику сорбции диоксида углерода известковыми сорбентами / В.С. Деревщиков, О.Ю. Селютина // Катализ в промышленности. – 2023. – Т. 23, № 2. – С. 6–14.

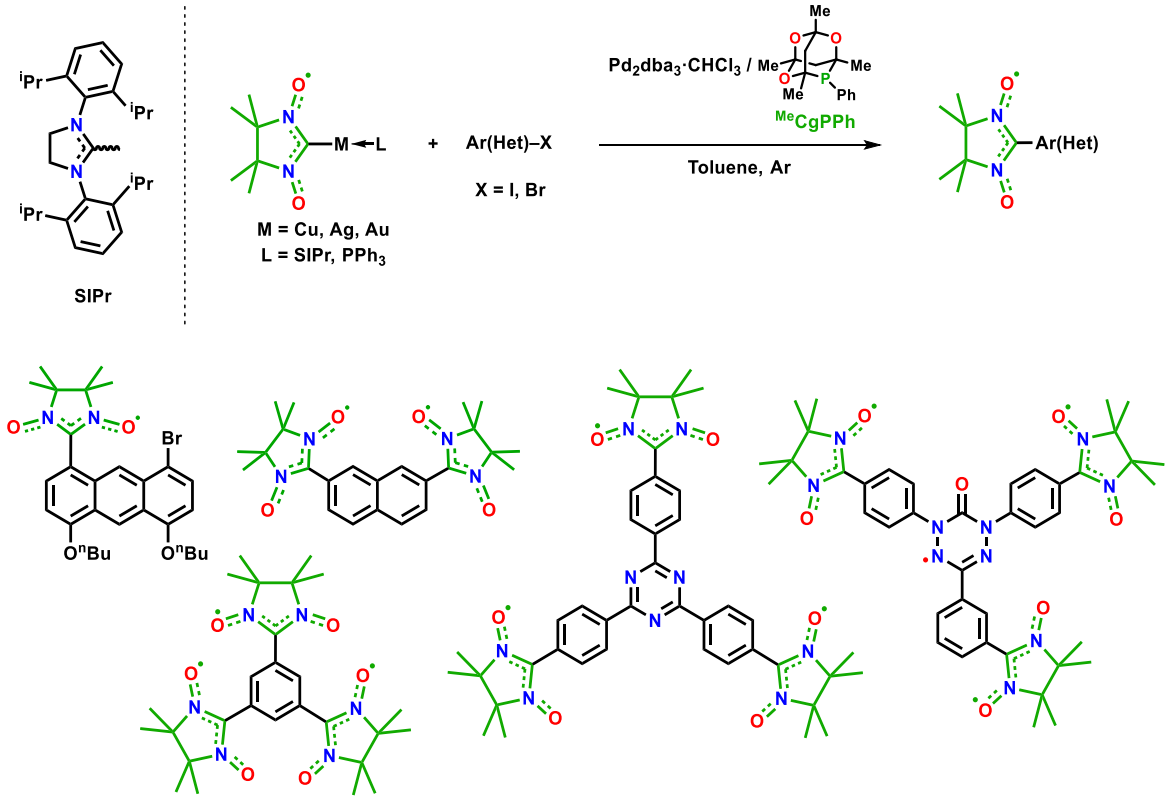
2. Технологические основы производства химических компонентов систем жизнеобеспечения : учеб. пособие / сост.: А.А. Юркевич, Г.К. Ивахнюк, Н.Ф. Федоров, М.А. Пименова ; под ред. Г.К. Ивахнюка. – СПб. : Лань, 2022. – 368 с.

3. Известковые хемосорбенты. Получение. Свойства. Применение / Т.В. Гладышева, Н.Ф. Гладышев, С.И. Дворецкий, Ю.А. Суворова ; под ред. Т.М. Глинкиной. – М. : Изд. дом «Спектр», 2015. – 184 с.

Металлоорганические производные элементов 11 группы с открытой оболочкой: От синтеза к молекулярному дизайну

И.А. Заякин, Е.В. Третьяков
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
e-mail: zavnsc3@gmail.com

Металлоорганические соединения с открытой оболочкой занимают ключевое место в современной химии. Уникальное сочетание редокс-активных свойств и радикальной природы делает их ценными объектами как для фундаментальных, так и для прикладных исследований. Особый интерес представляют металлоорганические производные нитронилнитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда (NN-ML, где M = Cu, Ag, Au, L – стабилизирующий лиганд) [1]. Отличительной особенностью таких систем служит то, что они позволяют напрямую вводить радикальную функцию в молекулу субстрата с использованием метода Pd-катализируемого кросс-сочетания. В докладе будут подробно рассмотрены синтез, строение и свойства NN-ML, а также их применение в молекулярном дизайне многоспиновых органических систем [2].



Благодарности

Авторы благодарят РНФ за финансовую поддержку (проект № 25-73-20009).

Список литературы

1. Zayakin I.A. Cross-coupling reactions of organometallic derivatives of nitronyl nitroxides with aryl halides catalyzed by palladium complexes (a review) / I.A. Zayakin, A.M. Zimina, E.V. Tretyakov // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2025. – Vol. 61, is. 6. – P. 1011–1033.

2. Silver instead of gold in nitronyl nitroxide chemistry / I.A. Zayakin, G.V. Romanenko, A.A. Korlyukov, E.V. Tretyakov // Organometallics. – 2025. – Vol. 44, is. 7. – P. 892–898.

Каталитическое действие феррита цинка на озонолитическое окисление фенола

А.А. Звеков, А.В. Каленский, В.А. Качурин, А.В. Иванов, К.А. Корчуганова

Кемеровский государственный университет, ул. Красная, 6, г. Кемерово, Россия, 650000

e-mail: aazvekov@yandex.ru

Поиск и внедрение эффективных катализаторов для озонолитического окисления органических соединений является актуальным для улучшения технологий очистки воды на станциях водоподготовки, а также оборотной воды химических производств. Накопленный мировой опыт по применению ферритов в качестве гетерогенных катализаторов озонолиза свидетельствует, что феррит цинка – наиболее перспективный представитель. В то же время вопрос о способе синтеза, позволяющем получить материал с наивысшей каталитической активностью, остается открытым.

Цель работы: получение феррита цинка оксалатным и гидротермальным методами и сравнение их каталитической активности в реакции озонолитического окисления фенола.

Оксалатная методика получения катализатора и озонирования раствора приведена в [1]. Альтернативная методика синтеза заключалась в соосаждении феррита цинка из водного раствора солей аммиаком с последующей обработкой осадка в гидротермальном реакторе при температуре 160 °C. Далее осадок феррита цинка отфильтровывали и сушили при температуре 90 °C. В обоих случаях продукт содержал феррит цинка как основную фазу, примеси оксидов цинка и железа были более выражены в продукте оксалатного синтеза. Магнитные свойства, качественно оцениваемые по притяжению вещества к магниту, были более выражены у продукта гидротермального синтеза.

Спектры поглощения раствора фенола, озонируемого в присутствии феррита цинка оксалатного (*а*) и гидротермального (*б*) синтеза (0,1 г катализатора на 25 мл раствора фенола 0,01 М) приведены на рисунке 1. Высокий фоновый сигнал на рисунке 1, *б* связан с недостаточно полным оседанием катализатора, который давал видимый вклад в наблюдаемый спектр поглощения. Окисление приводит к повышению оптической плотности в области 237 нм (предположительно, бензохиноны), 310–400 нм (муконовая кислота), а также в области основной полосы поглощения фенола (гидрохиноны). Отличительные особенности катализа ферритом цинка оксалатного синтеза заключаются в более выраженном росте оптической плотности в области поглощения фенола, а также появлении плеча в области 300 нм, которое отсутствует в случае феррита гидротермального синтеза. Следует отметить, что без катализатора основной

рост оптической плотности наблюдается только в области 290–350 нм. Анализ изменения спектра позволил сделать вывод, что в случае катализа ферритом цинка гидротермального синтеза продукты накапливаются согласно кинетике параллельных реакций первого порядка. В случае феррита цинка оксалатного синтеза накопление продуктов в исследованном временном интервале ближе к прямолинейному. На качественном уровне можно заключить, что каталитическая активность феррита цинка оксалатного синтеза выше, чем гидротермального.

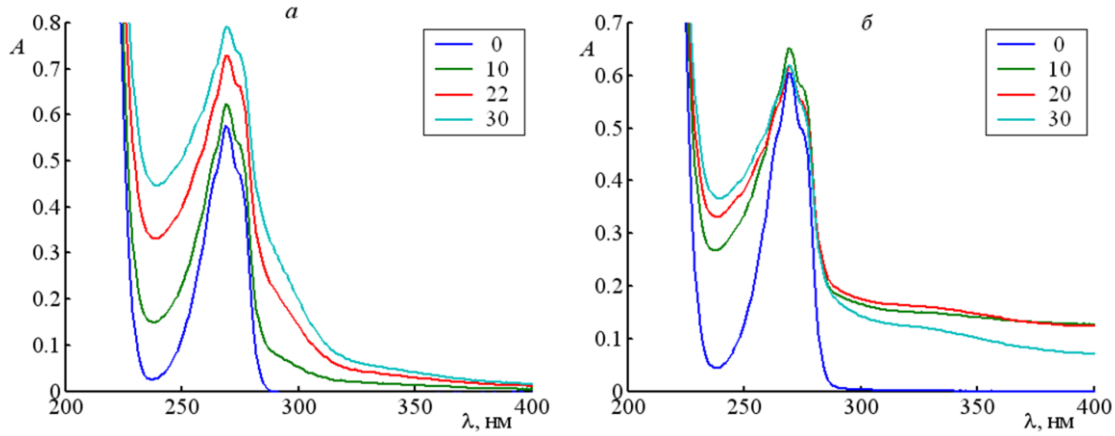


Рис. 1. Изменение спектра раствора фенола в процессе озонолитического окисления, катализируемого ферритом цинка оксалатного (а) и гидротермального (б) метода синтеза. Числа, обозначающие кривые, показывают время реакции в минутах

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 25-23-00436 (https://rscf.ru/project/25-23-00436/).

Список литературы

1. Ферритовые катализаторы для очистки сточных вод / К.А. Корчуганова, А.А. Звеков, А.В. Иванов [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 79, № 8. – С. 43–50.

Структурные особенности и молекулярный магнетизм комплексов 3d-металлов (Mn, Fe, Co, Ni) с малонат-анионами, содержащими циклические заместители

Е.Н. Зорина-Тихонова, А.К. Матюхина, Д.О. Блинов, М.А. Кискин, И.Л. Еременко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, Россия, 119991

e-mail: ezorinatikhonova@igic.ras.ru

Стремительное развитие информационных технологий и необходимость миниатюризации устройств хранения информации приводят к тому, что традиционные магнитные материалы приближаются к пределу своей информационной емкости. В связи с этим особый интерес представляют мономолекулярные магниты – соединения, способные сохранять магнитную память на уровне одной молекулы благодаря медленной релаксации намагниченности, и применяться для создания материалов сверхплотного хранения данных.

Анионы карбоновых кислот широко используются в дизайне мономолекулярных магнитов, однако комплексы с анионами алифатических дикарбоновых кислот, такими как малоновая кислота и её замещённые аналоги, остаются малоизученными.

В докладе представлены результаты синтеза и исследования серии координационных соединений 3d-металлов (Mn, Fe, Co, Ni) с анионами замещённых малоновых кислот, содержащих циклический фрагмент при атоме углерода, соединяющем две карбоксилатные группы, – циклопропан-1,1-дикарбоновой (H_2cpdc) и циклобутан-1,1-дикарбоновой (H_2cbdc) [1–3]. Установлено, что для данных соединений в большинстве случаев анионы кислоты формируют два или три шестичленных хелатных цикла на атоме металла с образованием бис- или трисхелатных фрагментов (рис. 1). В кристалле такие фрагменты могут связываться атомами щелочных металлов в полимерные соединения.

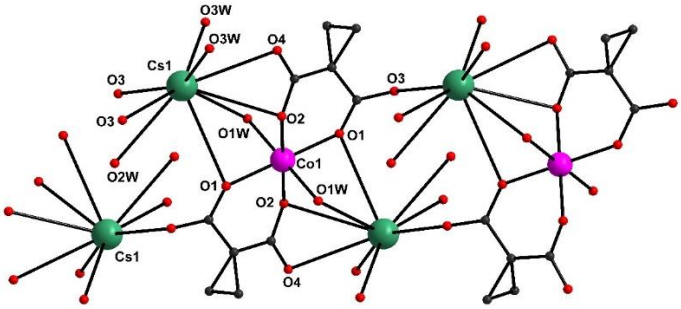


Рис. 1. Строение фрагмента соединения ***$[CoCs_2(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$*** *($cpdc^{2-}$ – анионы циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты) [1]*

Магнитных измерения показали, что для ряда циклопропан-1,1- и циклобутан-1,1-дикарбоксилатов кобальта (II), марганца (II/III) и железа (III) наблюдается медленная релаксация намагниченности в приложенном поле, что свидетельствует о свойствах мономолекулярных магнитов (рис. 2).

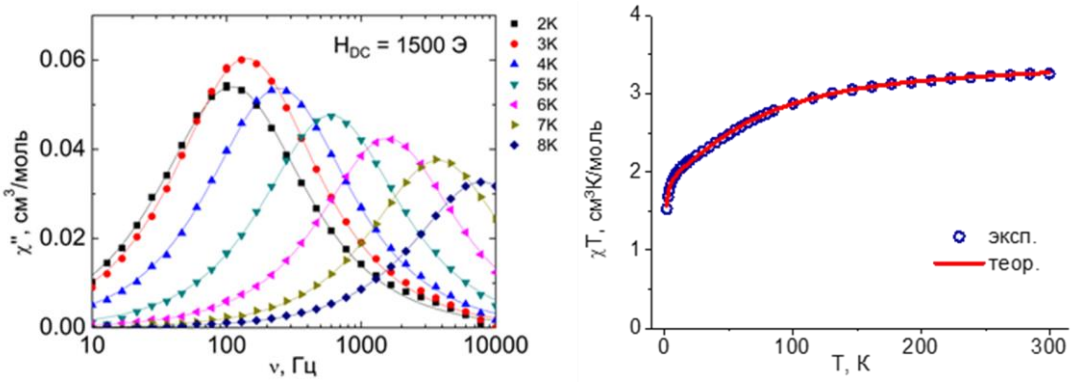


Рис. 2. Динамические магнитные свойства ***[CoCs$_2$(cpdc)$_2$(H$_2$O)$_6$]$_n$****: частотные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости в диапазоне 2–8 К (слева) и зависимость времени релаксации от обратной температуры (справа) [1]*

Список литературы

1. Field-induced slow magnetic relaxation in Co^{II} cyclopropane-1,1-dicarboxylates / A.K. Matyukhina, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Goloveshkin [et al.] // Molecules. – 2022. – Vol. 27, is. 19. – P. 6537.

2. Impacts of alkali metals on the structures and properties of Fe(III) heterometallic cyclobutane-1,1-dicarboxylate complexes / D.O. Blinou, E.N. Zorina-Tikhonova, J.K. Voronina [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2023. – Vol. 23, is. 8. – P. 5571–5582.

3. The role of alkali metal cations in the construction of heterometallic Ni^{II} polymeric cyclopropane-1,1-dicarboxylates / E.N. Zorina-Tikhonova, A.K. Matiukhina, A.A. Korlyukov [et al.] // CrystEngComm. – 2025. – Vol. 27, is. 20. – P. 3352–3361.

Фталоцианины в реакциях переноса карбена: Влияние заместителей и металлоцентров

А.П. Кройтор[1,2], А.Д. Дмитриенко[1], С. Туллек[2], Е. Барбера[2], Д.А. Рябошапка[2], П. Афанасьев[2], А.Г. Мартынов[1], Ю.Г. Горбунова[1,3,4], А.Ю. Цивадзе[1,3], А.Б. Сорокин[2]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, Россия, 119071

[2]Institute of research on catalysis and the environment of Lyon, French National Center for Scientific Research, Av. Albert Einstein, 2, Villeurbanne Cedex, Villeurbanne, France, 69626

[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Колмогорова, 1, Москва, Россия, 119991

[4]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, Россия, 119991

e-mail: andreykroytor96@gmail.com

Каталитический перенос карбенов – мощный инструмент в органическом синтезе, позволяющий получать разнообразные функционализированные соединения [1]. Металокомплексы порфиринов находят широкое применение в таких реакциях благодаря возможности оптимизации структуры и свойств катализаторов [2]. В то же время структурно-родственные металлокомплексы фталоцианинов (MPcs), активно использующиеся в широком кругу каталитических процессов [3], остаются малоизученными в реакциях переноса карбена [4, 5], а систематические исследования влияния металлоцентра и лигандного окружения на их каталитическую эффективность отсутствуют.

Нами была получена серия фталоцианинов меди, кобальта, марганца, железа и рутения с алкильными, алкоксильными и арилоксильными группами, а также галогенидными заместителями в периферийных (β-) или непериферийных (α-) положениях макроцикла (рис. 1). В реакциях различных субстратов с этилдиазоацетатом (ЭДА) установлены различия в активности металлокомплексов в циклопропанировании и внедрения карбенов в связи N-H, Si-H и C-H (рис. 2).

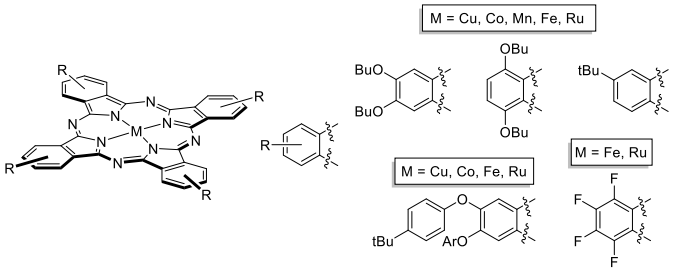


Рис. 1. Синтезированные металлокомплексы фталоцианинов с различными заместителями

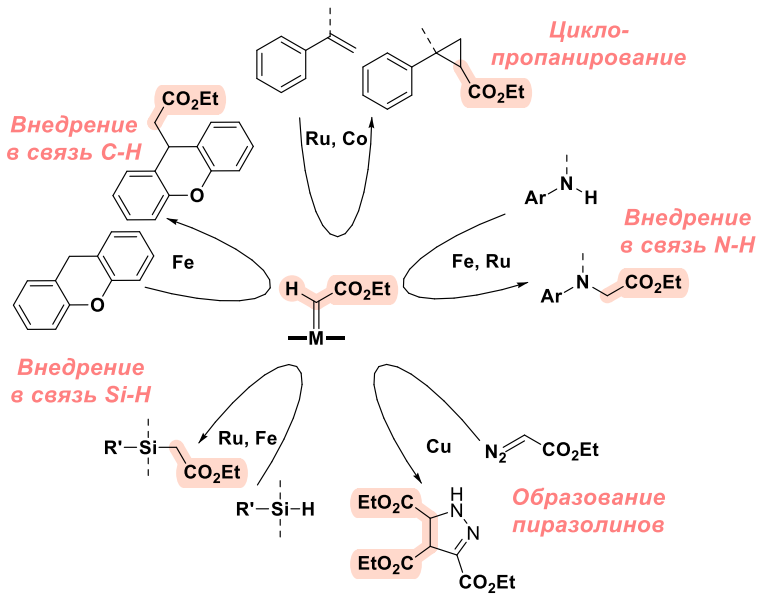


Рис. 2. Исследованные реакции переноса карбена, катализируемые MPcs

Благодарности

Работа поддержана РНФ, проект № 25-13-00332.

Список литературы

1. Shi T. Asymmetric carbene transfer: Enhancing chemical diversity for drug discovery / T. Shi, W. Hu // Chemistry – A European Journal. – 2024. – Vol. 30, is. 41. – P. e202400971.

2. Intrieri D. Recent advances in metal porphyrinoid-catalyzed nitrene and carbene transfer reactions / D. Intrieri, D.M. Carminati, E. Gallo // Handbook of porphyrin science: With applications to chemistry, physics, materials science, engineering, biology and medicine. – Singapore : World Scientific Publishing Co, 2016. – Vol. 38 : Towards Green Chemistry. – P. 1–99.

3. Sorokin A.B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113, is. 10. – P. 8152–8191.

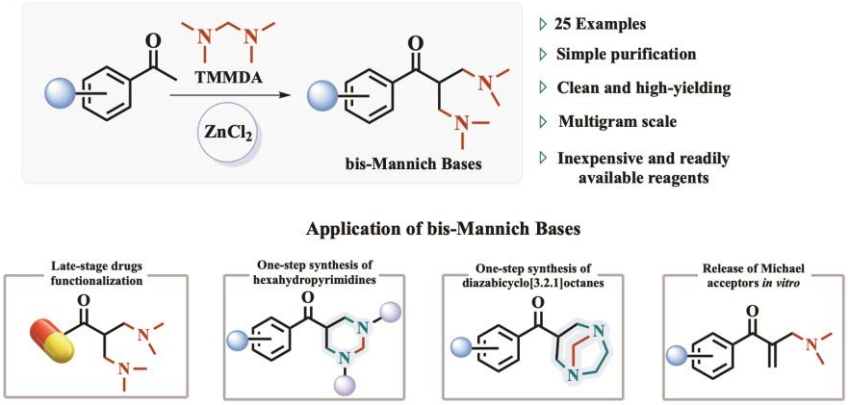
4. Designing ruthenium phthalocyanine with chiral pockets formed by (1*R*,2*S*,5*R*)-menthoxy groups for enantioselective catalysis / A.P. Kroitor, A.A. Dmitrienko, G.A. Kirakosyan [et al.] // ACS Catalysis. – 2025. – Vol. 15, is. 6. – P. 4984–5001.

5. Cyclopropanation of alkenes catalyzed by metallophthalocyanines / H.-H. Liu, Y. Wang, Y.-J. Shu [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – Vol. 246, is. 1–2. – P. 49–52.

Разработка и изучение механизма реакций иминиевых электрофилов с производными ацетофенона как новый путь к образованию бис-оснований Манниха

Е.С. Кудряшова, М.А. Ярушина, В.Ф. Отвагин, А.Ю. Федоров
Научный руководитель – д-р хим. наук, заведующий кафедрой органической химии, А.Ю. Федоров
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, г. Нижний Новгород, Россия, 603002
e-mail: ESKudriashova@yandex.ru

Ранее нашей научной группой было разработано одностадийное превращение производных стиролов в производные α,β-ненасыщенных альдегидов – ценных прекурсоров в органическом синтезе. В нашей работе мы впервые показали, что использование доступного реагента *N,N,N',N'*-тетраметилметилендиамина (ТММДА) в комбинации с кислотами Льюиса открывает перспективные возможности по модификации органических производных [1].



Далее комбинация ТММДА с $ZnCl_2$ была применена к производным ацетофенона, что позволяет получить продукты двойного аминометилирования с количественными выходами, без использования колоночной хроматографии. Полученные бис-основания Манниха важны как предшественники молекул с биологической активностью, а также как фармакофоры в различных фармацевтических соединениях. Также было впервые показано образование азот-содержащих гетероциклов из бис-оснований Манниха в отсутствии катализатора – получены производные гексагидропиримидинов и диазобицикло[3.2.1]октанов [2].

Благодарности

При поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования РФ.

Список литературы

1. One-pot Lewis acid mediated water-promoted transformation of styrenes to α-substituted conjugated enals / E.S. Kudriashova, M.A. Yarushina, A.E. Gavryushin [et al.] // Organic Letters. – 2023. – Vol. 25, is. 27. – P. 4996–5000.

2. A straightforward approach to long forgotten acetophenone-derived bis-Mannich bases: Synthesis, mechanistic studies, pharmacophore potential and unique trapping of N-nucleophiles in aqueous media // ChemRxiv. – [S. l.], 2025. – URL: https://clck.ru/3NkAbM/ (access date: 19.08.2025).

Полиазотные гетероциклические соли на основе триазольного и тетразольного фрагментов: Синтез и свойства

А.А. Ларин, К.М. Большаков, Л.Л. Ферштат
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
e-mail: roby3@mail.ru

В химии азот-кислородных систем энергетические материалы часто являются предпочтительным выбором из-за пониженной чувствительности и хорошей термической стабильности получаемых соединений, независимо от большого количества N-N связей и относительно высоких эксплуатационных характеристик [1–3]. Поэтому разработка новых подходов к целевому созданию полиазотистых гетероциклических систем остается весьма актуальной. В этой работе мы представляем последние достижения нашей научной группы в разработке новых методов синтеза серии энергетических солей полиазотистых гетероциклических структур и оценку физико-химических свойств на основе широко используемых анионов 1,2,4-триазолия, тетразолия и 1-*N*-гидрокситетразолия (рис. 1). Объединение нескольких полиазотных каркасов положительно влияет на теплоту образования и повышает и энергетический профиль молекулы в целом.

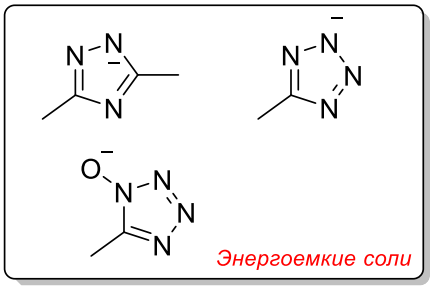


Рис. 1. Основные анионные составляющие энергоемких солей

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 25-73-10258.

Список литературы

1. Assembly of tetrazolylfuroxan organic salts: Multipurpose green energetic materials with high enthalpies of formation and excellent detonation performance / A.A. Larin, N.V. Muravyev, A.N. Pivkina [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2019. – Vol. 25, is. 16. – P. 4225–4233.

2. Nitrogen-rich metal-free salts: A new look at the 5-(trinitromethyl)tetrazolate anion as an energetic moiety / D.A. Chaplygin,

A.A. Larin, N.V. Muravyev [et al.] // Dalton Transactions. – 2021. – Vol. 50, is. 39. – P. 13778–13785.

3. Novel family of nitrogen-rich energetic (1,2,4-triazolyl) furoxan salts with balanced performance / A.A. Larin, A.N. Pivkina, I.V. Ananyev [et al.] // Frontiers in Chemistry. – 2022. – Vol. 10. – P. 1012605.

Тиоцианатные ионные жидкости для процесса разделения углеводородов

Т.И. Магсумов[1], Я.Е. Чумаков[1], Б.Р. Гайнутдинов[1], И.А. Андреев[2], И.В. Трушков[1,2], И.А. Седов[1]

[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, корп. 1, г. Казань, Россия, 420008

[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991

e-mail: TiIMagsumov@kpfu.ru

Ионные жидкости являются перспективными растворителями для применения в различных областях, в том числе для разделения и экстракции углеводородов, очистки газов, десульфуризации, в качестве среды для проведения органических реакций. Многие подобные процессы, а также очистка и регенерация растворителя проводятся при повышенных температурах, поэтому предъявляются требования к термической стабильности растворителя. Оценка же возможности использования растворителя для решения конкретных задач разделения и экстракции обычно основана на данных по коэффициентам активности соответствующих веществ в растворителе.

В работе были исследованы термические свойства серии протонных тиоцианатных ионных жидкостей: тиоцианатов метиламмония ([MA][SCN]), н-бутиламмония ([BA][SCN]), н-дециламмония ([DecA][SCN]), 2-фенилэтиламмония ([PhEA][SCN]), 2-аминоэтиламмония ([EDA][SCN]), диэтиламмония ([DEA][SCN]), ди-н-бутиламмония ([DBA][SCN]), три-н-бутиламмония ([TBA][SCN]), 1-метилимидазолия ([MIm][SCN]) и 1-этилимидазолия ([EIm][SCN]). Термическая стабильность ионных жидкостей была изучена методами термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии. Температуры плавления были определены методом ДСК. Полученные данные по термическим свойствам были использованы для оценки диапазона рабочих температур (показан зеленым цветом на рисунке 1). В пределах данных диапазонов ионные жидкости остаются жидкими и не претерпевают химических изменений под действием длительного термического воздействия. Полученные диапазоны рабочих температур могут быть использованы как для выбора ионных жидкостей для определенных задач, так и для определения оптимальных условий их применения и регенерации.

Для [DEA][SCN] и [EIm][SCN], которые являются жидкими при 298 К и обладают наибольшей термической стабильностью, были изучены сольватационные свойства. Коэффициенты активности при предельном разбавлении (γ^{∞}) для углеводородов различных классов были определены методом газохроматографического анализа равновесного

пара. Полученные величины γ^{∞} использовались для определения параметров емкости ($k = 1/\gamma^{\infty}$) и селективности ($S_{12} = \gamma_1^{\infty}/\gamma_2^{\infty}$) для различных задач разделения. Анализ показал, что [DEA][SCN] и [EIm][SCN] обладают более высокими значениями S_{12} для пары алкан/арен, чем ранее исследованные ионные жидкости и используемые в промышленности сульфолан и 2-пирролидон [1], а также имеют относительно большие параметры емкости по отношению к аренам (табл. 1).

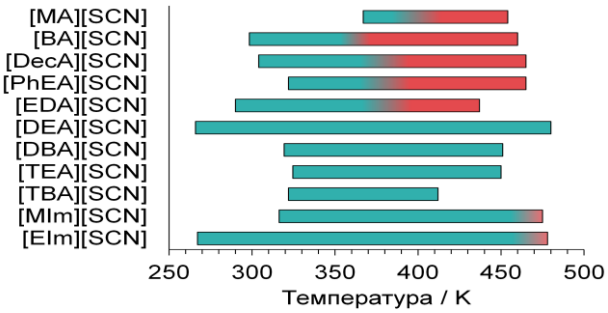


Рис. 1. Диапазон рабочих температур для протонных тиоцианатных ионных жидкостей. Зеленый цвет показывает диапазон долговременной стабильности, красный цвет – температуры, при которых происходит химическая деградация при длительном выдерживании. Верхняя граница – температура разложения из ТГА

Таблица 1

Параметры емкости и селективности для углеводородов в [DEA][SCN] и [EIm][SCN]

Растворенные вещества	[DEA][SCN]			[EIm][SCN]		
	$k_{алкан}$	$k_{арен}$	S_{12}	$k_{алкан}$	$k_{арен}$	S_{12}
н-Гексан/Бензол	0,014	0,332	24,2	0,006	0,237	41,5
н-Гептан/Толуол	0,007	0,225	32,0	0,003	0,141	51,9
н-Октан/Этилбензол	0,004	0,126	31,1	0,002	0,092	50,7
н-Нонан/н-Пропилбензол	0,003	0,089	33,9	–	0,051	–

На основании полученных результатов [DEA][SCN] и [EIm][SCN] могут рассматриваться как перспективные растворители для процессов разделения алифатических и ароматических углеводородов.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 24-13-00062.

Список литературы

1. Solvation properties of triethylammonium-based protic ionic liquids / T.I. Magsumov, Y.E. Chumakov, B.R. Gainutdinov [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2025. – Vol. 70, is. 1. – P. 359–369.

Новый водорастворимый хиноксалинопорфиразин: Синтез и фотофизические свойства

И.А. Михеев[1], А.В. Ягодин[2], А.Г. Мартынов[2], Ю.Г. Горбунова[1,2], А.Ю. Цивадзе[1,2]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, Россия, 119991

[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, Россия, 119071

e-mail: ilyamikheev@igic.ras.ru

Поиск новых тетрапиррольных соединений в качестве компонентов для конструирования биомедицинских материалов является одним из наиболее актуальных направлений развития химии макрогетероциклов. В данной работе с использованием дипентил 4,4’-(6,7-дицианохиноксалин-2,3-диил)дибензоата [1] впервые синтезирован симметричный окта-карбоксифенил-замещенный хиноксалинопориразин (рис. 1) в виде сложноэфирного производного, кислоты и водорастворимой натриевой соли.

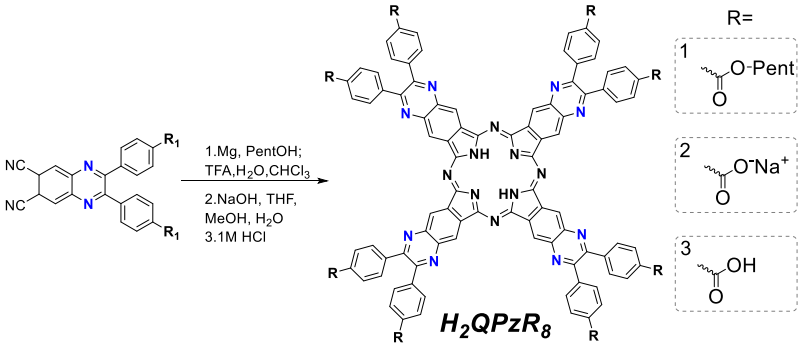


Рис. 1. Схема получения нового хиноксалинопорфиразина H_2QPzR_8

Исследовано агрегационное поведение синтезированного хиноксалинопорфиразина в растворах в зависимости от природы заместителей и растворителей, и выявлены закономерности, позволяющие управлять фотофизическими свойствами макрогетероцикла.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 25-23-00419 (https://rscf.ru/project/25-23-00419/).

Список литературы

1. Tetraquinoxalinoporphyrazine – π-extended NIR-absorbing photosensitizer with improved photostability / A.V. Yagodin, I.A. Mikheev, D.A. Bunin [et al.] // Dyes and Pigments. – 2023. – Vol. 216. – P. 111326.

Тиакаликс[4]арены как универсальные строительные блоки для дизайна кристаллических материалов с настраиваемыми свойствами

А.С. Овсянников[1,2], И.Д. Шутилов[1,2], А.А. Иова[1,2], С.Е. Соловьева[1,2], И.С. Антипин[1,2]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, г. Казань, Россия, 420088

[2]Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 29/1, г. Казань, Россия, 420008

e-mail: osaalex2007@rambler.ru

(Тиа)каликс[4]арены в конфигурации «*конус*» и «*1,3-альтернат*» являются универсальными молекулярными строительными блоками, которые широко используются в координационной супрамолекулярной химии для создания функциональных кристаллических материалов [1, 2]. В данной работе будут представлены основные синтетические подходы, направленные на получение дискретных координационных «клеток» и металлокластеров на основе катионов *3d-/4f* элементов, а также 1D-3D *3d-/4f*-координационных координационных полимеров, способных демонстрировать настраиваемые магнитные, люминесцентные свойства, а также адсорбционные свойства (пористость) [3–10]. Также будут обсуждаться взаимосвязь структуры и свойств полученных кристаллических 0D–3D координационных соединений.

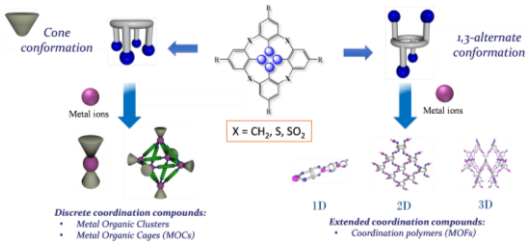


Рис. 1. Разнообразие супрамолекулярных металл-органических ансамблей на основе (тиа)каликс[4]аренов в зависимости от выбранной пространственной конфигурации «конус» или «1,3-альтернат» в кристаллической фазе

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-20035.

Список литературы

1. Coordination polymers based on calixarene derivatives: Structures and properties / A. Ovsyannikov, S. Solovieva, I. Antipin, S. Ferlay // Coordination Chemistry Reviews. – 2017. – Vol. 352. – P. 151–186.

2. Thiacalix[4]arene macrocycles as versatile building blocks for the rational design of high-nuclearity metallic clusters, metallamacrocycles, porous coordination cages and containers / I.V. Khariushin, V. Bulach, S.E. Solovieva [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. – 2024. – Vol. 513. – P. 215846.

3. Mixed Tb/Dy coordination ladders based on tetra(carboxymethyl)thiacalix[4]arene: A new avenue towards luminescent molecular nanomagnets / A.S. Ovsyannikov, I.V. Khariushin, S.E. Solovieva [et al.] // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10, is. 20. – P. 11755–11765.

4. Influence of neutral auxiliary ligands on crystal structure and magnetic behaviour of new $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2]$ clusters supported by *p*-adamantylcalix[4]arene / A.S. Ovsyannikov, I.V. Strelnikova, A.I. Samigullina [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2024. – Vol. 48, is. 1. – P. 203–215.

5. Selective gas adsorption by calixarene-based porous octahedral M_{32} coordination cages / I.V. Khariushin, A.S. Ovsyannikov, S.A. Baudron [et al.] // Chemical Communications. – 2022. – Vol. 58, is. 98. – P. 13628–13631.

6. Face-controlled chirality induction in octahedral thiacalixarene-based porous coordination cages / I.V. Khariushin, A.S. Ovsyannikov, S.A. Baudron [et al.] // Nanoscale. – 2025. – Vol. 17, is. 4. – P. 1980–1989.

7. Synthesis, crystal structure, and gas sorption studies of two neutral octahedral $\{M^{II}_{24}\}$-cages built from sulfonylcalix[4]arene tetranuclear clusters and triazine linkers / I.V. Khariushin, V. Bulach, J.S. Ward [et al.] // CrystEngComm. – 2024. – Vol. 26, is. 48. – P. 6789–6795.

8. Crystalline assembly and solvent-induced solid-state transformation of 1D zigzag chains based on sulfonylcalix[4]arene trinuclear Co(II) and Zn(II) clusters / M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov [et al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 2022, is. 32. – P. e202200464.

9. First evidencing of guest-induced spin transition for dinuclear Fe(III) complex supported by calix[4]arene Schiff base ligand / I.V. Strelnikova, A.S. Ovsyannikov, A.V. Pyataev [et al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2025. – Vol. 28, is. 3. – P. e202400581.

10. New mononuclear Dy(III) complex based on a calix[4]arene ligand with two appended salicylideneamine groups decorated with azophenyl fragments: Synthesis, crystalline assembly and slow magnetic relaxation behavior / I.V. Strelnikova, A.A. Iova, A.S. Ovsyannikov [et al.] // Dalton Transactions. – 2025. – Vol. 54, is. 24. – P. 9584–9593.

Влияние полярности растворителя на комплексы молекул галогенов с основаниями Льюиса

А.В. Помогаева
Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504
e-mail: annapomogaeva@gmail.com

Методами квантово-химических расчетов исследовано образование молекулярных и ионных комплексов между молекулами галогенов и рядом оснований (LB) Льюиса в газовой фазе и растворителях различной полярности. Влияние сольватации изучено в рамках континуальной модели растворителя SMD. Метод натуральных орбиталей (NBO) и топологический анализ методом квантовой теории атомов в молекулах (QTAM) позволяют понять специфику межатомных взаимодействий в комплексах, а метод нековалентных взаимодействий (NCI) обеспечивает эффектную визуализацию этих взаимодействий.

Обнаружено, что процесс диссоциации молекулярных комплексов галогенов с LB чрезвычайно чувствителен к полярности слабополярных растворителей ($\varepsilon < 20$), а также к донорной способности LB. Замена растворителей обеспечивает изменение специфики связи между молекулой галогена и LB как то: молекулярная галогенная связь, LB→Hal-Hal, трехцентровое четырёхэлектронное взаимодействие, $Hal^{-}\rightarrow Hal^{+}\leftarrow LB$, и ионная галогенная связь, $Hal^{-}\rightarrow Hal^{+}$-N. Даже небольшое увеличение диэлектрической проницаемости растворителя может привести к спонтанной ионизации комплекса. Это обеспечивает перспективы в отношении контроля генерации катионных галогенных комплексов путём выбора LB, и замены растворителя.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-13-00314) с использованием оборудования ресурсного центра «Вычислительный центр» научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Структурные, оптические и электрохимические характеристики полициклических 1,2,5-халькогенадиазолов с серой и селеном в нейтральных и анион-радикальных состояниях

Е.А. Радюш[1], В.М. Коршунов[2,3], А.И. Ферулёв[3], И.Г. Иртегова[1], И.К. Шундрина[1], Н.А. Семенов[1], И.В. Тайдаков[2], Л.А. Шундрин[1], А.В. Зибарев[1]

[1]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, Россия, 119991

[3]Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1, Москва, Россия, 105005

e-mail: iokimaru@nioch.nsc.ru

Органические π-красители, обладающие сильным поглощением и эмиссией в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК-областях, востребованы для современных оптоэлектронных устройств [1, 2]. Особый интерес вызывают полициклические 1,2,5-халькогенадиазолы, которые сочетают высокую термическую стабильность, структурное разнообразие за счёт π-расширения, а также уникальные электронные и оптические свойства. Благодаря амбифильности по Льюису эти соединения способны к самосборке с участием халькогенных связей и других вторичных взаимодействий, что расширяет их функциональность. Физико-химические характеристики таких систем, включая положительное сродство к электрону, низкие потенциалы восстановления и эффективную делокализацию заряда, определяются природой халькогена, степенью π-конъюгации и схемой замещения. В последние годы интерес к селен- и теллурсодержащим производным устойчиво растёт, что связано с их перспективами в органической электронике, кристаллоинженерии, сенсорике и биомедицинских приложениях.

В работе исследованы структурные, оптические и редокс-свойства фенантрено[9,10-*c*][1,2,5]халькогенадиазолов и дибензо[*f*,*h*][1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*b*]хиноксалинов (халькоген = S, Se) в нейтральном состоянии и в виде радикал-ионов. Синтезированы и охарактеризованы соединения с различной степенью π-конъюгации и замещением атомов серы на селен, что позволило целенаправленно варьировать электронные и фотонные свойства молекул. Экспериментально определены их термическая стабильность, спектры поглощения и испускания, электрофизические параметры (циклическая вольтамперометрия, спектроэлектрохимия), а также кристаллическая структура. Теоретическое моделирование (DFT) подтверждает экспериментальные данные и объясняет влияние π-расширения и природы халькогена на элек-

тронные свойства: увеличение сродства к электрону, сужение энергетического зазора, батохромные сдвиги в спектрах. Показано, что полученные соединения – перспективные органические π-красители и нефуллереновые акцепторы для оптоэлектроники за счёт сочетания высокой термической стабильности, эффективного переноса заряда и управляемых оптических характеристик [3].

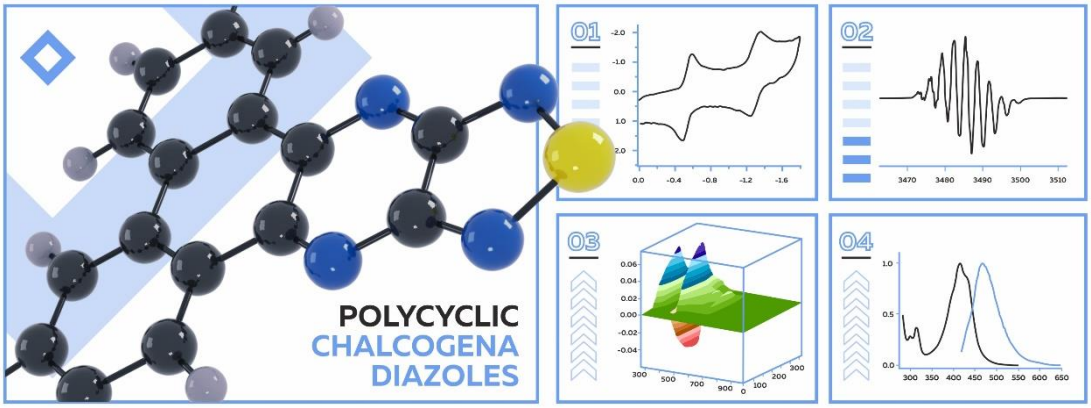


Рис. 1. Структура (слева), ЦВА (О1), ЭПР спектр (О2), УФ/видимый спектр анион-радикала во времени (О3), УФ/видимый спектр и спектр люминесценции (О4) для дибензо[f,h][1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]хиноксалина

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-73-00367.

Список литературы

1. Organic light-emitting transistors: From understanding to molecular design and architecture / V. Maria Angela, A. Anjali, D. Harshini, S. Nagarajan // ACS Applied Electronic Materials. – 2021. – Vol. 3, is. 2. – P. 550–573.

2. Luminescence in crystalline organic materials: From molecules to molecular solids / J. Gierschner, J. Shi, B. Milián-Medina [et al.] // Advanced Optical Materials. – 2021. – Vol. 9, is. 13. – P. 2002251.

3. Polycyclic 1,2,5-chalcogenadiazole dyes: Structural, optical, and redox properties in neutral and radical-ion states (chalcogen=S, Se) / E.A. Radiush, V.M. Korshunov, E.A. Chulanova [et al.] // Dyes and Pigments. – 2025. – Vol. 242. – P. 112922.

Диазатрипиррины как продукты гидролитического расщепления и деборирования субфталоцианинов бора (III)

И.А. Скворцов, А.М. Фазлыева, П.А. Стужин
Ивановский государственный химико-технологический университет, пр-т Шереметевский, 7, г. Иваново, Россия, 153000
e-mail: ivanskvortsov@mail.ru

Среди трипирриновых аналогов, содержащих один или два аза-мостика, известны олигоизоиндол [1], диазатрипиррин [2] и суббилиазин [3]. В настоящее время трипиррины различного строения представляют практический интерес, поскольку могут использоваться как селективные анионные рецепторы [4].

Нами было установлено, что субфталоцианины бора (III) и их азааналоги с электроноакцепторными фрагментами в присутствии воды подвергаются гидролитическому расщеплению и деборированию. Образующиеся нециклические аза-мостиковые *трис*-изоиндолы являются конденсированными производными 5,10-диазатрипирринов (DATRIPY). Рентгеноструктурный анализ показал, что DATRIPY имеет S-образную конформацию, которая стабилизируется двумя внутримолекулярными водородными связями между пиррольными группами NH и азотами пирроленина и пиразина. Кроме того, нами также были проанализированы особенности влияния различных растворителей на конечные продукты реакции деборирования, в том числе в спиртов. Полученные DATRIPY демонстрируют переключаемые хемосенсорные свойства на анионы, в особенности на F^- и CN^- на микромолярном уровне.

Благодарности

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 25-73-20126).

Список литературы

1. Novel, linear oligoisoindole compounds with a conjugated electronic structure / Y. Zhang, C. Wang, X. Chen [et al.] // Organic Chemistry Frontiers. – 2017. – Vol. 4, is. 12. – P. 2364–2369.

2. Synthesis, spectroscopic, and electronic properties of new tetrapyrazinoporphyrazines with eight peripheral 2,6-diisopropylphenol groups / B. Marx, B.R. Schrage, C.J. Ziegler, V.N. Nemykin // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2023. – Vol. 27, № 01n04. – P. 363–372.

3. Schrage B.R. Subbiliazine: A contracted phthalocyanine analog / B.R. Schrage, V.N. Nemykin, C.J. Ziegler // Organic Letters. – 2021. – Vol. 23, is. 3. – P. 1076–1080.

4. Colorimetric fluoride sensors based on deprotonation of pyrrole-hemiquinone compounds / Q. Wang, Y. Xie, Y. Ding. [et al.] // Chemical Communications. – 2010. – Vol. 46, is. 21. – P. 3669–3671.

Стереоселективный синтез аминокислот посредством активации связи C-H α-аминогруппы

Е.В. Степанова[1], Г. Алви[2], А.И. Шацкий[3], М.Д. Кэркэс[2]

[1]Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

[2]KTH Royal Institute of Technology, Brinellvägen, 8, Stockholm, Sweden, SE-114 28

[3]Linköping University, Linköping, Sweden, SE-581 83

e-mail: eline@tpu.ru

Неприродные аминокислоты являются незаменимыми инструментами для конструирования структуры, изучения функции и фармакокинетики пептидов. Тем не менее, прямой стереоселективный доступ к этим мотивам из нативных аминов остаётся ограниченным. Мы представляем подход, основанный на фоторедокс-опосредованной асимметричной C-H функционализации α-аминогрупп в различных аминах. Мы использовали доступные акридиниевые или декавольфраматный катализаторы для получения α-аминорадикалов, которые далее присоединяются к хиральным N-сульфинилиминам. Этот метод позволяет получать различные аминокислоты с высокими выходами и превосходной селективностью. Удаление вспомогательной сульфоаминовой функции, образующейся в результате реакции, происходин с сохранением полной стереохимической целостности.

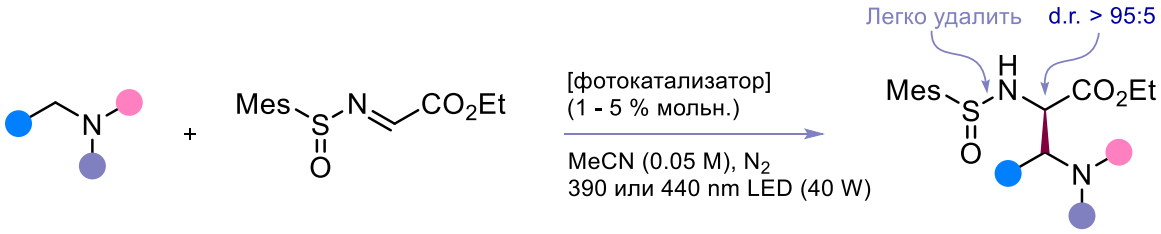


Рис. 1. Общая схема получения аминокислот из аминов

Благодарности

Грант Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2025-439/2.

Сорбенты для поглощения углекислого газа на основе N-модифицированных стекловолокнистых материалов

А.П. Сукнёв[1], Е.В. Ковалёв[2], Б.С. Бальжинимаев[1]
[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090*
[2]*СКТБ «Катализатор», Тихая ул.,1, г. Новосибирск, Россия, 630058*
e-mail: suknev@catalysis.ru

Поиск эффективных способов улавливания углекислого газа учёными всего мира обусловлен ростом влияния на окружающую среду парниковых газов вследствие ускоренной урбанизации и развития промышленности. Известны способы необратимого поглощения CO_2 материалами на основе щелочей, однако разработка селективных и обратимых сорбентов CO_2 с возможностью их регенерации в мягких условиях всё ещё далека от реализации. В данной работе в качестве перспективных регенерируемых сорбентов CO_2 предложены материалы на основе стекловолокон, модифицированных четвертичными аммонийными основаниями.

Исходные стекловолокна непористые, удельная площадь их поверхности невелика (~ 1 $м^2/г$), так что они практически не сорбируют CO_2. Однако их модификация путём гидротермальной обработки сильными органическими основаниями (гидроксидом тетраметиламмония, ТМАГ, и бромидом цетилтриметиламмония, ЦТАБ, в щелочной среде) сильно меняет морфологию их поверхности (рис. 1), где формируется гелеобразная плёнка новой пористой фазы [1, 2]. Согласно данным электронной микроскопии, ЯМР и ИК спектроскопии, разрыв связей Si-O-Si и внедрение катионов ТМА или ЦТА в новообразованную силикатную фазу низкой плотности приводит к формированию в ней большого числа ионных пар $Si\text{-}O^{-}\cdots N^{+}(CH_3)_4$. В результате оптимизации температуры и времени обработки удаётся повысить удельную площадь поверхности стекловолокон на 2 порядка.

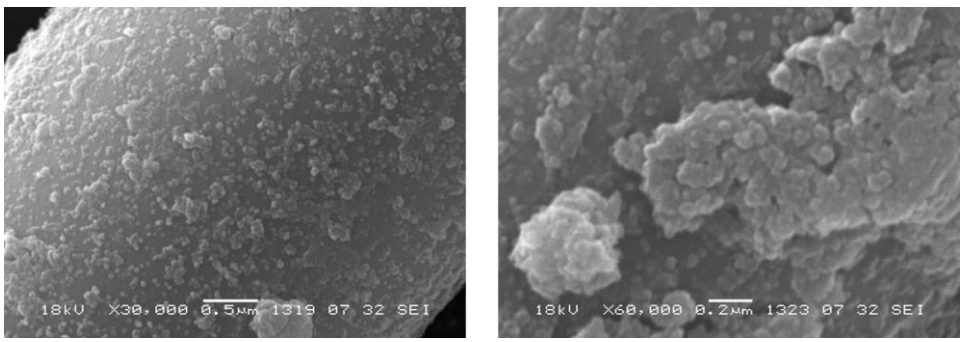


Рис. 1. Снимки СЭМ алюмосиликатного стекловолокна, обработанного ЦТАБ + КОН при 125 °С в течение 20 (А) и 45 ч (Б)

N-модифицированные стекловолокна демонстрируют достаточно хорошую адсорбционную ёмкость по CO_2 (до 5 масс. %), причём модифицирование при помощи ЦТАБ + KOH является более эффективным, чем при помощи ТМАГ. Согласно данным ИКС, CO_2 адсорбируется благодаря образованию карбонатоподобных соединений с анионами кислорода, а также водородных связей метильных групп с ними. Установлено также, что в присутствии паров воды скорость и полнота десорбции CO_2 значительно возрастают (рис. 2). Стимулированная водой десорбция, наблюдавшаяся ранее на этих системах и для другого кислого газа, H_2S [2], может быть обусловлена адсорбцией воды на соседних центрах, ослабляющей водородные связи молекул CO_2. В результате количества адсорбированного и десорбированного CO_2 практически совпадают, что делает N-модифицированные стекловолокна весьма перспективными в качестве регенерируемых сорбентов.

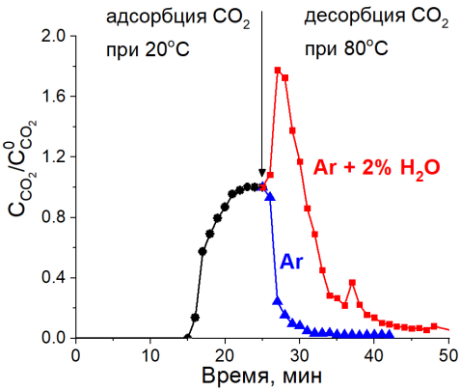


Рис. 2. Стимулированная водой десорбция CO_2 на редкоземельном стекловолокне, обработанном ЦТАБ + KOH при 110 °C в течение 20 ч

Благодарности

Авторы благодарны А.Н. Саланову, Д.Ф. Хабибулину и Е.А. Паукштису за охарактеризование образцов методами СЭМ, ЯМР и ИКС. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-13-20029) и Новосибирской области (Соглашение № 30-2025-000890).

Список литературы

1. Бальжинимаев Б.С. Катализ частицами платины и палладия, стабилизированными в объёме стекловолокнистых материалов // Успехи химии. – 2020. – Т. 89, № 11. – С. 1184–1203.

2. Silicate fiberglasses modified with quaternary ammonium base for natural gas desulfurization / B.S. Bal’zhinimaev, E.V. Kovalyov, A.P. Suknev [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – Vol. 56, is. 37. – P. 10318–10328.

Катализаторы метанирования CO_2 на основе никеля и углеродных нановолокон

А.П. Сукнёв[1], А. Тюрина[2], И.Ф. Аллерборн[1], С.Д. Афонникова[1,2], И.В. Мишаков[1,2], В.С. Деревщиков[1,2]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: suknev@catalysis.ru

Диоксид углерода является парниковым газом и считается ответственным за глобальное потепление. Он образуется в процессах сжигания ископаемого топлива в промышленности и производстве электроэнергии, а также при работе транспорта. Перспективным способом утилизации CO_2 является процесс «Энергия в газ» (англ. «Power to Gas»), заключающийся в использовании солнечной и/или ветровой энергии для разложения воды с получением водорода. В этом случае одним из вариантов хранения возобновляемой энергии является превращение CO_2 в метан с использованием H_2 на никелевых катализаторах [1]. В данной работе для метанирования CO_2 предложены катализаторы на основе никеля, нанесенного на углеродные нановолокна (УНВ).

Катализаторы готовились и испытывались по методике, описанной в [2]. Гранулированные УНВ пропитывались по влагоемкости раствором нитрата никеля с последующей сушкой на воздухе и ступенчатой прокалкой при 300–500 °C в токе аргона для разложения нитрата никеля до оксида. Полученные катализаторы, содержащие 5, 20 и 30 % никеля, были охарактеризованы набором физико-химических методов (текстурные методы, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, РФлС). Каталитическая активность образцов в реакции метанирования CO_2 измерялась в термопрограммируемом режиме на проточной установке в смеси 16,8 % H_2 + 4 % CO_2 + Ar с масс-спектрометрическим анализом реагентов и продуктов на выходе из реактора. Перед испытаниями катализаторы восстанавливались в токе водорода при 350 °C; в качестве образца сравнения использовался коммерческий катализатор НИАП-07, содержащий 28 % никеля.

Из представленных на рисунке 1 зависимостей концентраций метана от температуры видно, что катализаторы Ni/УНВ, содержащие 20 и 30 % никеля, по активности сопоставимы с катализатором НИАП-07, содержащим больше никеля, а в области максимального выхода метана (около 340 °C) даже превосходят его. Из полученных данных были оценены скорости и энергии активации реакции метанирования CO_2 на Ni/УНВ. Следует отметить, что образование метана наблюдается и в

«холостых» опытах (т. е. в отсутствие CO_2), за счёт гидрирования УНВ, однако протекает оно при гораздо более высоких температурах (> 450–500 °C). Похожие результаты были получены и на никелевых катализаторах на углеродных нанотрубках [2], которые оказались ещё более активными по сравнению с Ni/УНВ; выяснение причин этих различий требует дальнейших систематических исследований. В целом же, полученные результаты демонстрируют перспективность катализаторов на основе УНВ для метанирования диоксида углерода.

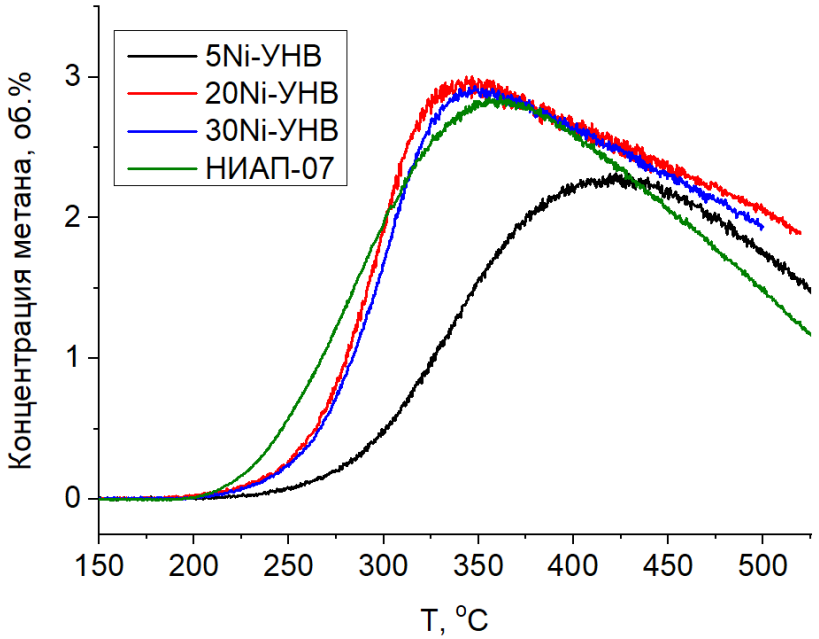


Рис. 1. Температурные зависимости концентраций метана в реакции метанирования CO_2 на катализаторах Ni/УНВ в сравнении с НИАП-07

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-13-20029) и Новосибирской области (Соглашение № 30-2025-000890).

Список литературы

1. Ozturk M. A comprehensive review on power-to-gas with hydrogen options for cleaner applications / M. Ozturk, I. Dincer // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, is. 62. – P. 31511–31522.

2. Катализаторы метанирования CO_2 на основе никеля, оксида церия и углеродных нанотрубок / В.С. Деревщиков, В.Л. Кузнецов, И.Ф. Аллерборн [и др.] // РОСКАТАЛИЗ. V Российский конгресс по катализу: сб. тезисов, Санкт-Петербург, 21–26 апреля 2025 г. – СПб., 2025. – С. 141–142.

Пьезо- и магнитоэлектрические материалы для тканевой инженерии

Р.А. Сурменев, М.А. Сурменева, Р.В. Чернозем, Л.Е. Шлапакова, А.А. Фетисова, Ю.Р. Мухортова

Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

e-mail: rsurmenev@mail.ru; surmenev@tpu.ru

В настоящее время разрабатываются различные типы перспективных биоматериалов для изготовления на их основе имплантатов следующего поколения. Такие имплантаты являются биосовместимыми и способны обеспечивать экзогенные электрические потенциалы, стимулирующие регенерацию определенного типа ткани (кость, нервы, мышцы и т. д.), и при этом соответствующие их биологическим эндогенным аналогам.

Во всем мире проводятся масштабные междисциплинарные исследования возможностей использования различных типов электро- и магнитных и магнитоэлектрических материалов для лечения различных злободневных заболеваний, таких как онкология, нейродегенеративные заболевания, которые в ряде случаев не поддаются лечению традиционными методами.

Также довольно интенсивно исследуется влияние различных внешних физических стимулов (магнитные поля, ультразвук) на механизмы регенерации тканей и адресную доставку, и высвобождение лекарств, биомолекул и т. д. К настоящему времени достигнут определенный прогресс в понимании способов получения и управлении свойствами пьезо- и магнитоэлектрических материалов, однако большинство таких материалов все еще не доступны для клинического использования.

Доклад будет посвящен обзору различных типов биосовместимых пьезоэлектрических и магнитоэлектрических материалов в форме скэффолдов, в том числе с эффектом памяти формы, для стимуляции клеточной активности (пролиферации, дифференцировки и т. д.), а также для регенерации тканей [1–4]. Такие материалы активно применяются для тканевой инженерии при восстановлении костной ткани, периферических нервов, мышц и т. д. Их ключевыми преимуществами является возможность неинвазивной электростимуляции и/или адресная доставка/высвобождение лекарств при воздействии внешнего физического стимула (например, ультразвука, магнитных полей в режимах, безопасных для тканей) [5, 6].

Благодарности

Исследование проведено при финансовой поддержке грантов РНФ № 25-13-20055 (https://rscf.ru/project/25-13-20055/), № 25-13-20058 (https://rscf.ru/project/25-13-20058/) и гранта в форме субсидии, выделяемого Департаментом по научно-технологическому развитию и инновационной деятельности Томской области (Соглашение № 02/7/2025), а также Томского политехнического университета (программа стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»).

Список литературы

1. 3D-printed biodegradable composite poly(lactic acid)-based scaffolds with a shape memory effect for bone tissue engineering / A. bin Firoz, V. Rybakov, A.A. Fetisova [et al.] // Advanced Composites and Hybrid Materials. – 2025. – Vol. 8, is. 1. – P. 95.

2. Novel biocompatible magnetoelectric $MnFe_2O_4$ core@BCZT shell nano-hetero-structures with efficient catalytic performance / R.V. Chernozem, A.O. Urakova, P.V. Chernozem [et al.] // Small. – 2023. – Vol. 19, is. 42. – P. 2302808.

3. Magnetoelectric effect: Principles and applications in biology and medicine – A review / S. Kopyl, R. Surmenev, M. Surmeneva [et al.] // Materials Today Bio. – 2021. – Vol. 12. – P. 100149.

4. Revealing an important role of piezoelectric polymers in nervous-tissue regeneration: A review / L.E. Shlapakova, M.A. Surmeneva, A.L. Kholkin, R.A. Surmenev // Materials Today Bio. – 2024. – Vol. 25. – P. 100950.

5. The Effect of various surface functionalizations of core-shell nanoactuators on magnetoelectrically driven cell growth / P.V. Chernozem, A.V. Romashchenko, O.I. Solovieva [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2025. – Vol. 17, is. 14. – P. 21614−21629.

6. Nose-to-glioblastoma axonal transport of manganese ferrite nanoparticles under the influence of olfactory stimulation / M.B. Sharapova, D.S. Zuev, E.K. Silvanovich [et al.] // ACS Applied Nano Materials. – 2025. – Vol. 8, is. 14. – P. 6930–6942.

Имиды, содержащие один или два цимантренилалкильных фрагмента, – новый класс электрон-акцепторных материалов с изменяемыми свойствами

Л.Н. Телегина, Е.С. Келбышева
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, Россия, 119334
e-mail: popova-ln@mail.ru

Донорно-акцепторные материалы нашли широкое применение в различных областях. Популярность этих соединений связана в первую очередь с возможностью создавать системы с точно заданными свойствами за счет рационального проектирования молекул. Одной из стратегий молекулярного дизайна является химическое модифицирование электроноакцепторной группы, что позволяет изменять электронные свойства всей молекулы [1]. Имиды являются одними из распространённых электроноакцепторов, так как обладают уникальными оптическими и электрохимическими свойствами. Варьирование заместителей у атомов азота имидных фрагментов позволяет точно настраивать их характеристики, в том числе такие, как внутримолекулярный перенос энергии и время жизни возбужденного состояния [2]. Ранее нами было показано, что электроноакцепторный циклопентадиенил марганец трикарбонил (цимантрен) и его производные могут изменять свои электронные, оптические и электрохимические свойства, вступая в фото- и термоиндуцируемый лигандный обмен у атома марганца [3]. Свойства комплексов на основе цимантрена главным образом зависят от природы лигандов, находящихся в координационной сфере марганца.

С целью создания нового класса акцепторных материалов и изучения возможности точной настройки параметров системы был получен широкий ряд имидов, содержащих один или два цимантренильных фрагмента (рис. 1). Детальное изучение их оптических и электрохимических свойств позволило установить влияние природы имидного фрагмента и его модификации на электронные свойства системы. Изучение фотохимических превращений представленных соединений в отсутствие и в присутствии лигандов, способных к координации по атому Mn, показало, что фотолиз протекает через первоначальное образование дикарбонильных хелатных комплексов, которые могут вступать в реакции лигандного обмена. Исследование электрохимических и оптических свойств дикарбонильных комплексов подтвердило сильное влияние лигандного окружения марганца на параметры системы. Также было показано, что свойства полученных комплексов зависят от природы имидного фрагмента.

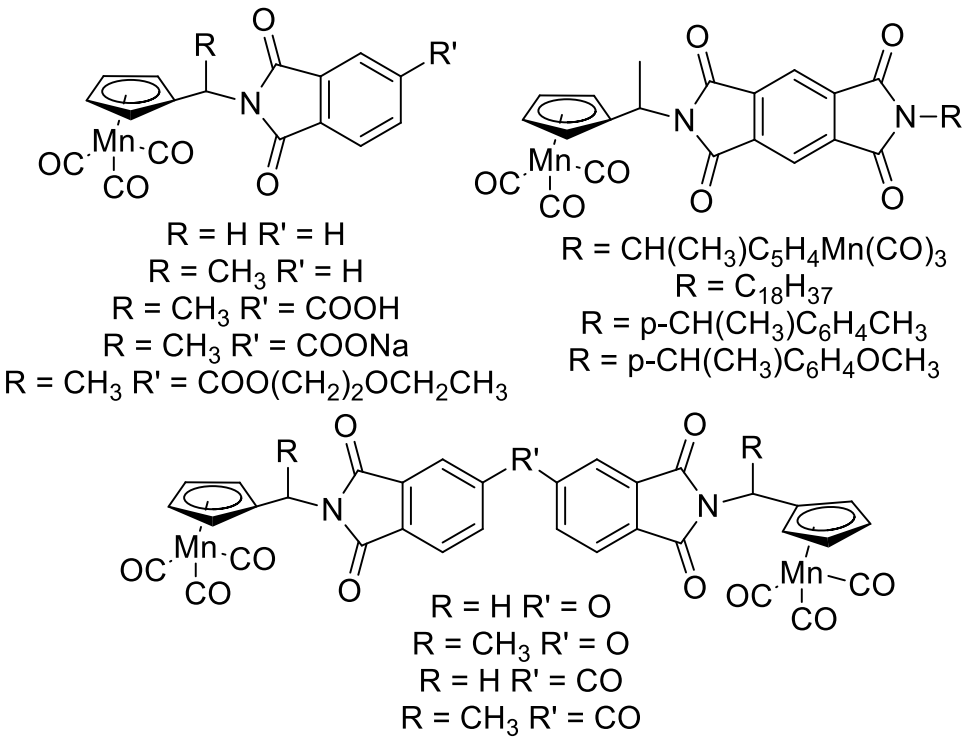


Рис. 1. Имиды, содержащие цимантренилалкильный фрагмент

Таким образом, для точной настройки электронных, оптических и электрохимических свойств имидов, содержащих цимантренилалкильный фрагмент, можно изменять природу как цимантренильного фрагмента, так и имидной группы. Это открывает путь к созданию донорно-акцепторных систем с изменяемыми свойствами *in situ*, которые могут быть использованы в качестве сенсоров и катализаторов, а также для шифрования и хранения информации.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования РФ.

Список литературы

1. A_2-A_1-D-A_1-A_2-type nonfullerene acceptors / A. Tang, P. Cong, T. Dai [et al.] // Advanced Materials. – 2024. – Vol. 36, is. 22. – P. 2300175.

2. Photoinduced cascading charge transfer in perylene bisimide-based triads / H. Loong, J. Zhou, N. Jiang [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2022. – Vol. 126, is. 12. – P. 2441–2448.

3. Dithiolanes and oxathiolanes obtained from cymantrene derivatives: Synthesis and properties / L.N. Telegina, T.V. Strelkova, M.G. Ezernitskaya [et al.] // ChemistrySelect. – 2024. – Vol. 9, is. 46. – P. e202404224.

Тонкие плёнки петропорфиринов для органической электроники

В.В. Травкин[1,2], М.Р. Якубов[2], А.Г. Шатило[2,3]
[1]Институт физики микроструктур РАН, Академическая ул., 7, г. Нижний Новгород, Россия, 603087
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, г. Казань, Россия, 420088
[3]Ивановский государственный химико-технологический университет, пр-т Шереметевский, 7, г. Иваново, Россия, 153000
e-mail: trav@ipmras.ru

Петропорфирины (PPs) – один из аргументов в биогенной теории происхождения ископаемых топлив. Они представляют собой смесь тетрапиррольных комплексов в основном с VO^{2+} и Ni^{2+}, состав которых может заметно отличаться для разных нефтяных месторождений. Тетрапиррольные лиганды PPs подразделяются на три основных типа: Этио-, деоксофиллоэритроэтио (ДФЭП)-, Родо- [1, 2]. Петропорфирины концентрируются в нецелевых остаточных продуктах переработки нефти и могут рассматриваться в качестве основы для создания различных материалов [1]. В данной работе, оценивалась применимость тонкоплёночных материалов на основе VO-PPs для фотоэлектрических преобразователей. Обсуждается связь морфологии, оптических и электрических свойств слоёв VO-PPs с процессом их получения: центрифугированием раствора (SC) и вакуумной сублимацией (VTE). В качестве реперной точки используется синтетический петропорфирин этио-типа VO-EtioP-III [3]. SC-плёнки петропорфиринов состоят из ультратонкого подслоя, с ярко-окрашенными супрамолекулярными образованиями субмикронного размера на его поверхности, тогда как VTE-плёнки однородные и гладкие (r.m.s. шероховатость < 3 нм). Батохромный сдвиг и уширение полос поглощения в электронных спектрах поглощения SC-плёнок VO-PPs относительно раствора значительно слабее, чем у VO-EtioP-III (рис. 1), что указывает на слабое межмолекулярное взаимодействие VO-PPs в твердой фазе. Действительно, независимо от метода получения и толщины, плёнки VO-PPs рентгеноаморфны, в отличие от сильно текстурированных плёнок VO-EtioP-III [3].

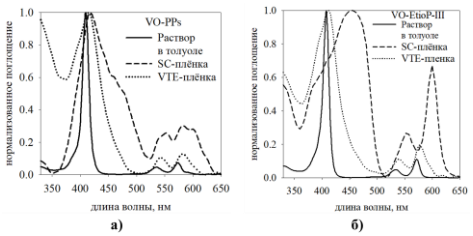
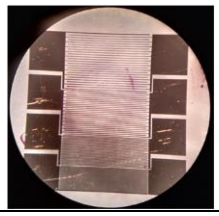


Рис. 1. Электронные спектры растворов в толуоле и плёнок, осаждённых разными методами: VO-PPs (а), VO-EtioP-III (б)

Темновая латеральная проводимость σ^{RT} всегда выше у плёнок VO-EtioP-III, фото образца со встречно-штырьевыми электродами на сапфировой подложке см. в таблице 1. У SC-плёнок VO-PPs обнаружена высокая фотопроводимость при освещении 1солнце, на 2 порядка больше, чем у плёнок VO-EtioP-III полученных этим же методом. Фотопроводимость VTE-плёнок петропорфиринов хорошо коррелирует с полушириной на полувысоте полосы Сорэ $FWHM^{B}$ – рисунок 1, а она выше для VO-EtioP-III (табл. 1).

Таблица 1

Удельная (латеральная) провоимость σ^{RT} плёнок (SC и VTE) петропорфиринов; Полуширина на полувысоте полосы Сорэ в электронных спектрах поглощения $FWHM^{B}$ растворов в толуоле (sol) и плёнок (SC и VTE) петропорфиринов

Образец	–	σ^{RT}, См/см, @10В		$FWHM^{B}$	SC-плёнка «VO-PPs / Cl_6SubPc»:
VO-PPs, 30 нм	SC	В темноте	$2\cdot10^{-9}$	sol: 13 SC: 75 VTE: 40	
		1солнце	$3\cdot10^{-6}$		
	VTE	В темноте	$2\cdot10^{-10}$		
		1солнце	$2\cdot10^{-8}$		
VO-EtioP-III, 30 нм	SC	В темноте	$6\cdot10^{-9}$	sol: 14 SC: 85 VTE: 43	
		1солнце	$4\cdot10^{-8}$		
	VTE	В темноте	$8\cdot10^{-9}$		
		1солнце	$1\cdot10^{-6}$		

Установлено, что темновая проводимость SC-плёнок VO-PPs может быть увеличена в 90 раз, до $2{,}4\cdot10^{-7}$ См/см, при допировании акцептором Cl_6SubPc (80:20 масс. %).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 25-73-20101).

Список литературы

1. Tetrapyrrole macroheterocyclic compounds. Structure-property relationships / T.V. Basova, D.V. Belykh, A.S. Vashurin [et al.] // Journal of Structural Chemistry. – 2023. – Vol. 64, is. 5. – P. 766–852.

2. A comparative analysis of vanadyl porphyrins isolated from resins of heavy oils with high and low vanadium content / M. Yakubov, G. Abilova, E. Tazeeva [et al.] // Processes. – 2021. – Vol. 9, is. 12. – P. 2235.

3. Optical absorption of supramolecular aggregates of vanadyl etioporphyrin-III in solutions and thin films / A.I. Koptyaev, E.D. Rychikhina, Y.A. Zhabanov [et al.] // Supramolecular Materials. – 2024. – Vol. 3. – P. 100075.

Получение циклопентана из дициклопентадиена в совмещенном процессе каталитической реакционной ректификации

М.П. Филина[1], Ф.А. Байгузин[2]

[1]Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия, 634050

[2]ООО «АРСКА ТЕК», ул. Харченко, 13, Санкт-Петербург, Россия, 194100

e-mail: filina@ect-center.com

В условиях современного развития химической промышленности и ужесточающихся экологических требований циклопентан (ЦПАН) приобретает статус одного из ключевых вспенивающих агентов для производства жестких пенополиуретанов с оптимальными теплоизоляционными свойствами и минимальным воздействием на окружающую среду. В России экономически оправданным способом его получения является синтез ЦПАН из дициклопентадиена (ДЦПД) реализуя ключевые стадии: термический крекинг ДЦПД с получением мономерного циклопентадиена (ЦПД) и последующее каталитическое гидрирование ЦПД до ЦПЕН или ЦПАН с разделением продуктов посредством ректификации в совмещенном реакционно-ректификационном аппарате [1]. Катализаторы, использованные в исследованиях: Al-Pd катализатор (Polymax 200) и Ni на кизельгуре.

Реакционно-ректификационные системы [2, 3], с каталитическими системами активно применяются для процессов гидрирования несмотря на то, что один из компонентов не конденсируется в рабочих условиях процесса.

В качестве основной проблемы возникающей при гидрировании ЦПД в ЦПАН следует отметить перегрев слоя катализатора, вследствие значительного тепловыделения при гидрировании приводящего к образованию большого количества паров продуктов реакции, препятствующих поступлению стекающей жидкости внутрь слоя для его охлаждения При столь значительной разнице в тепловом эффекте реакции гидрирования (~ 208,31 кДж/моль) и теплоте парообразования продуктов реакции (~ 27 кДж/моль) отличающихся практически на порядок организовать охлаждение реакционной зоны с зернистым слоем катализатора и подачей парового потока сырья снизу при высокой производительности реакционной зоны не представляется возможным.

Несмотря на вышеизложенное, идея использования теплового эффекта реакции не является нереализуемой, а требует лишь организации потоков внутри реакционно-ректификационной системы.

Одним из способов реорганизации потоков сырья, охлаждающего орошения и продуктов реакции в реакционно-ректификационных аппаратах может являться прямоточная схема движения газообразного сырья

и жидкого орошения (рис. 1). Данный подход с использованием отрицательного теплового эффекта эндотермической реакции, протекающей в каталитическом слое в качестве «дефлегматора» изложен в [4]. Для процесса получения ЦПАН слой катализатора гидрирования используется в качестве «кипятильника» за счет применения встроенных теплообменных поверхностей. Процесс получение циклопентана из дициклопентадиена в совмещенном процессе каталитической реакционной ректификации отработан в пилотном масштабе.

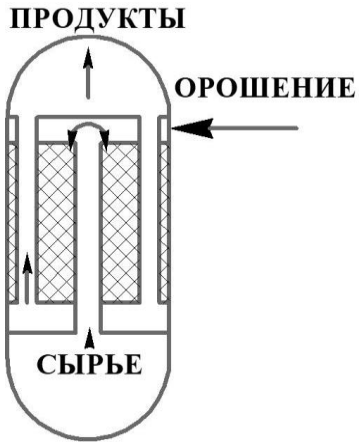


Рис. 1. Реакционно-ректификационная система с прямоточной схемой движения потоков в каталитическом слое

Список литературы

1. Синтез циклопентана из дициклопентадиена в условиях нисходящего прямотока в каталитической зоне реакционно-ректификационного аппарата / Ф.А. Байгузин, Д.А. Бурмистров, С.А. Ирдинкин, М.П. Филина // Катализ в промышленности. – 2018. – Т. 18, № 1. – P. 6–12.

2. Schoenmakers H.G. Reactive distillation process development in the chemical process industries / H.G. Schoenmakers, B. Bessling // Reactive distillation: Status and future directions / eds.: K. Sundmacher, A. Kienle. – Weinheim, 2002. – P. 30–48.

3. Harmsen G.J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification: A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2007. – Vol. 46, is. 9. – P. 774–780.

4. Theoretical description and numerical modelling of dehydration of tert-butanol *via* reactive distillation at concurrent flow of liquid and vapor phases / F.A. Baiguzin, D.A. Burmistrov, V.A. Kuznetsov, M.I. Farakhov // Chemical Engineering Science. – 2019. – Vol. 200. – P. 73–79.

Циклогексанол как донор водорода

А.А. Филиппов, Д.Е. Насохов, В.М. Ануфриева, О.Н. Мартьянов
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: philippov@catalysis.ru

Циклогексанон является ключевым промежуточным продуктом в синтезе полиамидов. Современные промышленные методы производства циклогексанона основаны либо на гидрировании фенола, либо на окислении циклогексана [1]. Оба процесса неизбежно приводят к образованию циклогексанола в качестве побочного продукта, что требует дополнительной стадии окисления для превращения циклического спирта в целевой циклогексанон. В то же время известно, что вторичные спирты, одним из представителей которых является циклогексанол, проявляют превосходную активность в качестве доноров водорода, легко превращаясь в кетоны [2]. Следовательно, превращение циклогексанола в циклогексанон может быть сопряжено с восстановительным превращением фенола и его производных, которые часто используются в качестве модельных молекул, представляющих продукты деполимеризации биомассы. Важно отметить, что фенольные соединения, например гваякол, сами могут быть преобразованы в циклогексанол или циклогексанон в результате восстановительных превращений [3], что потенциально позволяет включать их в схемы синтеза полиамидов.

В докладе будут представлены результаты исследования донорной активности циклогексанола в присутствии никелевых катализаторов, полученных методами осаждения-нанесения и соосаждения в среде сверхкритического CO_2. Высокая активность подобных катализаторов была продемонстрирована в ранее опубликованных работах [4, 5]. В качестве акцепторов были использованы фенольные соединения, такие как гваякол, анизол, 2,3-бензофуран и ванилин. Было показано, что для анизола и гваякола характерна сравнительно низкая конверсия, однако оба субстрата могут частично превращаться в циклогексанол или циклогексанон. В то же время, для ванилина и 2,3-бензофурана также характерен разрыв связей C-O, который приводит к образованию метилгваякола и 2-этилфенола, соответственно.

Значительная часть работы была посвящена изучению конпропорционирования фенола и циклогексанола (рис. 1), в результате которого образуется единственный продукт – циклогексанон [6]. Такой процесс имеет высокий потенциал для практического применения, поскольку фенол, как уже было отмечено выше, часто используется в роли исходного субстрата для получения циклогексанона, а циклогексанол образуется в качестве побочного продукта такого процесса. Отдельное внима-

ние в работе было обращено на оптимизацию условий превращения, в частности, изучалось влияние таких факторов, как содержание никеля в катализаторе, условия активации катализаторов и молярное соотношение циклогексанола к фенолу.

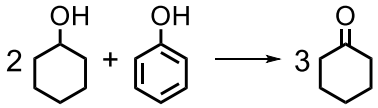


Рис. 1. Конпропорционирование циклогексанола и фенола в циклогексанон

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке РНФ (грант № 24-23-20044, https://rscf.ru/project/24-23-20044/) и Правительства Новосибирской области (грант № р-86).

Список литературы

1. Progress in processes and catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone / J. Gong, S. Hou, Y. Wang, X. Ma // Transactions of Tianjin University. – 2023. – Vol. 29, is. 3. – P. 196–208.

2. Primary alcohols as killers of Ni-based catalysts in transfer hydrogenation / N. Nesterov, A. Philippov, V. Pakharukova [et al.] // Chinese Journal of Catalysis. – 2024. – Vol. 58. – P. 168–179.

3. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived substrates to value-added chemicals on dual-function catalysts: Opportunities and challenges / X. Jin, B. Yin, Q. Xia [et al.] // ChemSusChem. – 2019. – Vol. 12, is. 1. – P. 71–92.

4. Donor activity of sub- and supercritical primary alcohols in catalyst-free and Ni/γ-Al_2O_3 catalyzed transfer hydrogenation of furfural / A.A. Philippov, V.M. Anufrieva, V.P. Pakharukova, O.N. Martyanov // The Journal of Supercritical Fluids. – 2023. – Vol. 193. – P. 105815.

5. High-loaded Ni-based catalysts obtained *via* supercritical antisolvent coprecipitation in transfer hydrogenation of anisole: Influence of the support / A.A. Philippov, N.N. Nesterov, V.P. Pakharukova, O.N. Martyanov // Applied Catalysis A: General. – 2022. – Vol. 643. – P. 118792.

6. Direct synthesis of cyclohexanone *via* transfer hydrogenation of cyclohexanol and phenol over Ni-based catalysts / A.A. Philippov, V.M. Anufrieva, D.E. Nasokhov [et al.] // Fuel. – 2026. – Vol. 404. – P. 136376.

Мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема как платформа для создания многофункциональных наноструктур

Е.М. Шишмакова[1], В.И. Фельдман[2], И.А. Баранова[2], В.М. Рудой[1], О.В. Дементьева[1]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, Россия, 119071

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Колмогорова, 1, Москва, Россия, 119991

e-mail: alena_shishmakova@mail.ru

К числу наиболее актуальных проблем современной медицины относятся рациональное использование лекарственных препаратов и повышение эффективности лечения опасных заболеваний. Перспективным способом решения данных проблем является создание носителей, обеспечивающих направленную доставку и контролируемое высвобождение лекарственных соединений, а также возможность сочетания различных способов терапевтического воздействия [1].

В качестве таких носителей привлекают внимание мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема (МЧК) [2], которые обладают рядом ценных и уникальных свойств, что позволяет использовать их для капсулирования и доставки функциональных соединений различной природы.

В докладе будет рассмотрен новый одностадийный подход к темплатному синтезу МЧК, обеспечивающий высокую емкость контейнера по целевому соединению (до 1 г и более на 1 г SiO_2) [3], а также возможность создания МЧК, содержащих сразу несколько препаратов.

При этом основное внимание будет уделено вопросам, связанным с модификацией кремнеземной матрицы МЧК за счет введения в ее состав реакционноспособных тиольных групп. Это обеспечивает не только мукоадгезивную активность МЧК, но и открывает перспективы для их последующей функционализации.

Показано, что способность тиольных групп вступать в реакцию нитрозирования позволяет создавать МЧК, которые содержат нитрозотиольные группы и могут быть использованы в качестве доноров биологически-активного оксида азота (II), характеризующегося антибактериальным и противораковым действием. Получена количественная информация об устойчивости SNO-групп в функции температуры.

Продемонстрирована возможность создания на основе тиолированных МЧК контрастирующих агентов для флуоресцентной или магнитно-резонансной визуализации опухолей. Установлено, в частности, что МЧК с хемосорбированной на них (за счет реакции тиол-малеимид) додекантетрауксусной кислотой, способной формировать стабильные хелатные комплексы с катионами гадолиния, могут быть использованы в

качестве средств доставки этого металла. Такие структуры могут служить радиосенсибилизаторами при лучевой терапии опухолей.

Синтезированные нами МЧК в перспективе могут обеспечить повышение эффективности лечения опасных заболеваний за счет как сочетанного действия нескольких лекарственных агентов, капсулированных в порах таких частиц и/или введенных в кремнеземную матрицу путем ее последующей модификации, так и комбинирования нескольких видов терапии, в частности, лекарственной и лучевой.

Список литературы

1. Nanotechnology for multimodal synergistic cancer therapy / W. Fan, B. Yung, P. Huang, X. Chen // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117, is. 22. – P. 13566−13638.

2. Multifunctional mesoporous silica nanoparticles as a universal platform for drug delivery / C. Argyo, V. Weiss, C. Bräuchle, T. Bein // Chemistry of Materials. – 2014. – Vol. 26, is. 1. – P. 435–451.

3. SiO_2-наноконтейнеры нового типа. Зачем удалять мицеллы темплата, если они функциональны? / О.В. Дементьева, М.М. Виноградова, Л.В. Фролова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2014. – Т. 76, № 1. – С. 22–27.

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Synthesis of hypervalent iodine salts for the functionalization of carbohydrates

E.A. Amhanokhai, G.V. Bekker, E.V. Stepanova
Tomsk Polytechnic University, Lenina Av., 30, Tomsk, Russia, 634050
e-mail: ae0002@tpu.ru

Herein, we describe our ongoing work on a novel synthesis of hypervalent iodine reagents to enable the functionalization of carbohydrates with electron-donor ligands. Both protected and unprotected iodophenyl-D-glucosides were oxidized to their corresponding hypervalent iodine (III) forms using m-CPBA in the presence of a counter ion, in good to excellent yields. The resulting hypervalent iodine salts were subsequently studied for their reactivity toward various nucleophiles by reductive elimination.

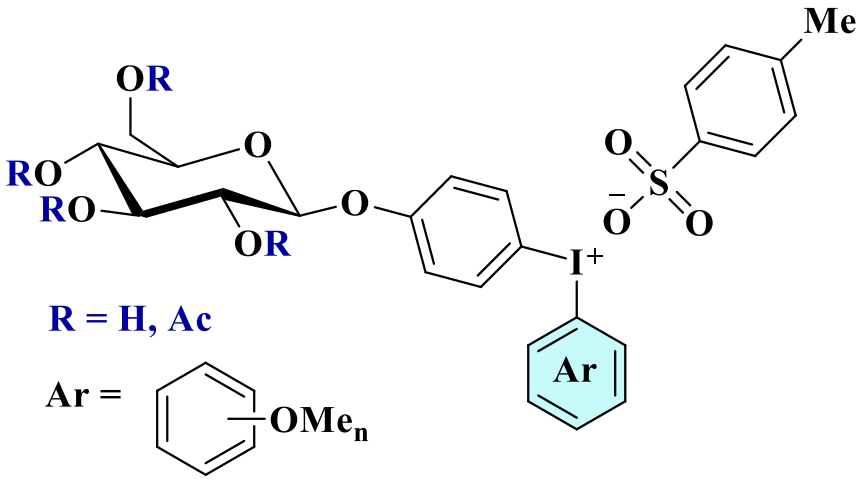


Fig. 1. Typical structure of iodine (III) glycosidic salts

Acknowledgements

Ministry of Education and Science of the Russian Federation Grant № 075-03-2025-439/2.

Рост кристаллов $Na_2W_2O_7$, легированных ионами Tb и Yb, с различной концентрацией низкоградиентным методом Чохральского и их свойства

М.А. Артемьева, В.Д. Григорьева
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: m.artemeva1@g.nsu.ru

Создание новых функциональных материалов на основе искусственных кристаллов является мировой тенденцией. Широкое использование оксидных монокристаллов в медицине, ядерных исследованиях, космических программах и многих других отраслях науки и техники стимулирует и обостряет конкуренцию различных ростовых групп в мире по поиску новых материалов, обладающих характеристиками, отвечающими современным требованиям. Особенно актуальным в наши дни является поиск новых более эффективных материалов, обладающих выдающимися люминесцентными свойствами. Это наглядно иллюстрирует стремительный рост публикаций в международных журналах, посвящённых синтезу, изучению и применению люминесцирующих материалов.

Цель работы заключалась в развитии научных основ получения энергоэффективных оптических материалов, получении легированных монокристаллов $Na_2W_2O_7:Tb^{3+}$ и $Na_2W_2O_7:Yb^{3+}$ низкоградиентным методом Чохральского, исследовании их свойств и влияния допирующих добавок на люминесцентные свойства.

Описание метода выращивания: сырьевой материал загружали в платиновый тигель. Для уменьшения градиента температур над тиглем установили патрубок и теплоизоляцию. Нагревая в герметичной камере, провели твердофазный синтез, при дальнейшем нагревании получили расплав. Выдерживали расплав при температуре выше температуры плавления соли, из расплава которой собирались вырастить кристалл, для гомогенизации и очистки от летучих примесей.

В качестве затравки мы использовали монокристалл высокого качества с минимумом структурных дефектов. Данный монокристалл вырезается в строго определённом кристаллографическом направлении. Перед началом роста затравку прогревали для предотвращения термоудара, затем погружали в расплав и приступали к вытягиванию кристалла, начиная с формирования шейки. Во время формирования шейки понижали температуру. После формирования шейки происходит так называемый выход на диаметр, т. е. «разращивание» монокристалла от размеров шейки до номинального диаметра кристалла. После данной операции диаметр растущего кристалла остаётся постоянным.

Результаты: методом Чохральского с низкими градиентами температур нами были выращены кристаллы $Na_2W_2O_7$, легированные ионами Tb и Yb, с различной концентрацией легирующих добавок. Люминесценция данных кристаллов наблюдалась уже при комнатной температуре. Интенсивность люминесценции значительно возрастала с увеличением концентрации тербия до 1 %. Дальнейшее легирование было затруднено из-за появления структурных дефектов.

Заключение: данные кристаллы показали многообещающие оптические свойства, что делает их перспективным материалом для применения в качестве оптических материалов. Люминесценция при комнатной температуре позволяет использовать данные кристаллы в тех случаях, когда охлаждение до низких температур, при которых люминесцирует большинство кристаллов, затруднено или невозможно. Легирование позволило добиться большего квантового выхода при менее низких температурах по сравнению с нелегированным $Na_2W_2O_7$.

Синтез и структура кристаллов полимолибдатов цезия – потенциальных фотонных материалов

Е.Д. Базанова[1,2]

[1]Новосибирский государственный технический университет, пр-т Карла Маркса, 20, г. Новосибирск, Россия, 630073

[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: ekaterina18ed05v123@mail.ru

Кристаллы молибдата представляют как научный, так и практический интерес в качестве фотонных материалов благодаря разнообразию люминесцентных свойств. Так же молибдаты щелочных катионов используются для регистрации безнейтринного двойного бета-распада (0ν2β-распада), позволяющему вычислить разницу энергий этих двух процессов и из нее рассчитать энергию нейтрино.

Образцы порошков $Cs_2Mo_5O_{16}$ и $Cs_2Mo_7O_{22}$ были получены путем спекания в муфельной печи стехиометрических смесей Cs_2CO_3 химического класса и дополнительно очищенного MoO_3 в соответствии с реакциями (1), (2). Состав полученных соединений подтвержден методом РФА.

$$Cs_2CO_3 + 5MoO_3 = Cs_2Mo_5O_{16} + CO_2\uparrow \quad (1)$$

$$Cs_2CO_3 + 7MoO_3 = Cs_2Mo_7O_{22} + CO_2\uparrow \quad (2)$$

Кристаллы $Cs_2Mo_5O_{16}$, $Cs_2Mo_7O_{22}$ были выращены на установке LTG Cz методом спонтанной кристаллизации на платиновый затравкодержатель из расплавов $Cs_2Mo_5O_{16}$ + 2 % Cs_2O (1) и $Cs_2Mo_7O_{22}$ + 2 % Cs_2O (2). В ходе работы получены две морфологические формы: игольчатая и пластинчатая. Состав полученных кристаллов подтвержден рентгеноструктурным анализом. Игольчатый образец соответствует $Cs_2Mo_7O_{22}$, пластинчатый – $Cs_2Mo_5O_{16}$. В ходе кристаллизации из расплавов (1) и (2) изначально формировались кристаллы $Cs_2Mo_7O_{22}$. Однако, из расплава (1) по мере снижения температуры начали образовываться кристаллы $Cs_2Mo_5O_{16}$. Наблюдаемый эффект свидетельствует о том, что соединение $Cs_2Mo_7O_{22}$ является более стабильным в широком диапазоне температур, чем $Cs_2Mo_5O_{16}$.

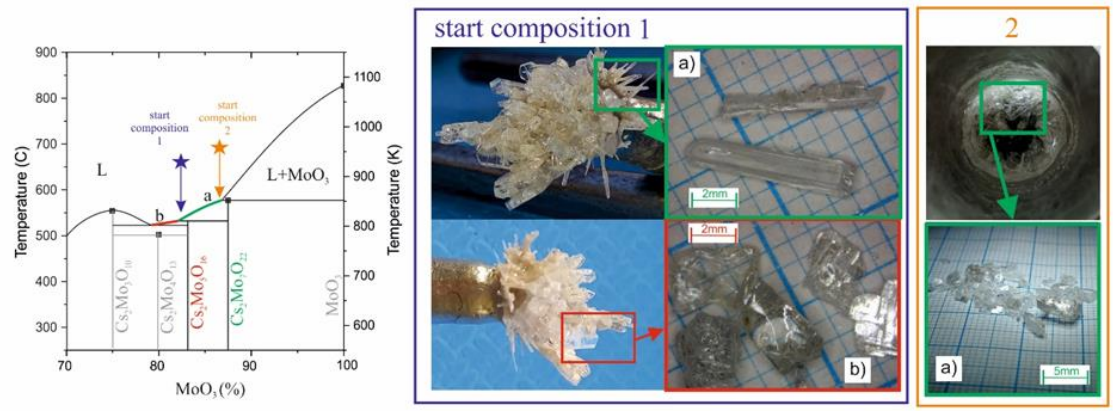


Рис. 1. Фазовая диаграмма Cs_2O-MoO_3 (слева), игольчатые кристаллы $Cs_2Mo_7O_{22}$ (а), уплощенные кристаллы $Cs_2Mo_5O_{16}$ (б)

На рисунке 2 показаны спектры фотолюминесценции соединений $Cs_2Mo_5O_{16}$ и $Cs_2Mo_7O_{22}$ при возбуждении 350 нм, измеренные при 300 К и 80 К.

Полученные данные могут быть использованы в качестве основы для дальнейшего изучения сцинтилляционных свойств $Cs_2Mo_5O_{16}$ и $Cs_2Mo_7O_{22}$ и разработки новых эффективных материалов для детектирования ионизирующего излучения.

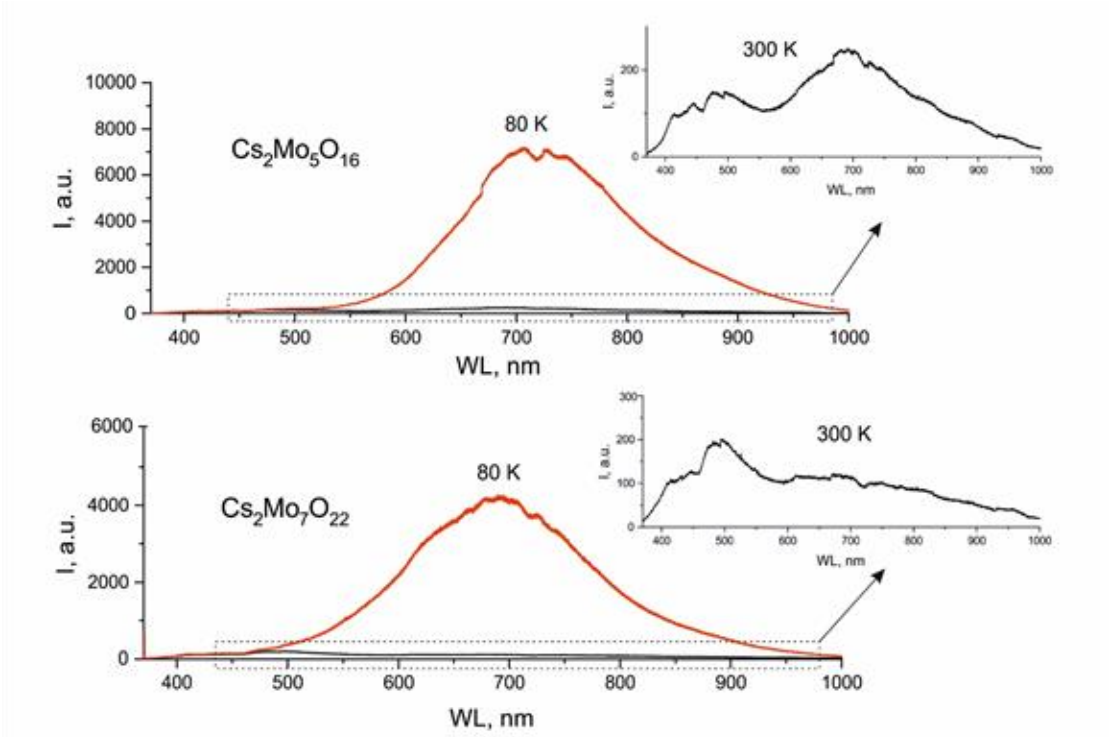


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции $Cs_2Mo_5O_{16}$ и $Cs_2Mo_7O_{22}$ при возбуждении на длине волны 350 нм при температурах T = 300 K и T = 80 K

Синтез, строение и биологическая активность координационных соединений цинка с производными 3-арилиден-1-пирролина

Д.О. Блинов[1], О.В. Зверева[2], А.Д. Волошина[3], Б.Ф. Гарифуллин[3], Е.Н. Зорина-Тихонова[1], Ю.К. Воронина[1], И.Л. Еременко[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, Россия, 119991

[2]Высшая школа экономики, ул. Мясницкая, 20, Москва, Россия, 101000

[3]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, г. Казань, Россия, 420088

e-mail: daniil.blinou@igic.ras.ru

Координационные соединения переходных металлов с органическими лигандами, обладающими биологической активностью, представляют интерес для исследователей как потенциальная основа новых лекарственных средств, в том числе обладающих кооперативным эффектом. Это связано с достаточной легкостью управления строением, и, как следствие, свойствами комплексов, основанным на комбинировании неорганических и органических фрагментов и варьировании их соотношений.

В данной работе представлены данные о синтезе комплексов цинка с производными 3-арилиден-1-пирролина $[Zn(L\text{-}X)_2(CH_3COO)_2]$ и $[Zn(L\text{-}X)_2(CF_3COO)_2]$, образованных за счет координации атомом цинка по два аниона и два N-донорных лиганда. Исследование полученных соединений методами ИК-спектроскопии и РФА показало их чистоту, что позволило изучить их *in vitro* цитотоксичность в отношении некоторых опухолевых и нормальной клеточных линий (M-Hela клон 11 (эпителиоидная карцинома шейки матки, сублиния Hela, клон M-Hela), HuTu 80 (клеточная линия аденокарциномы двенадцатиперстной кишки человека), и культура нормальных клеток лёгких (Wi38)). Все изученные соединения показали умеренную цитотоксичность, лучший показатель у трифторацетатного комплекса с метокси- замещенным арилиденпирролином – IC50 равно 42,6 ± 4,8 по отношению к HuTu 80, что в два раза больше значения препарата сравнения Арглабин. При этом все соединения оказались практически не токсичны по отношению к нормальным клеткам.

С целью расширения понимания механизма цитотоксичности исследованных соединений проведен молекулярный докинг. В качестве мишени была выбрана трехмерная кристаллическая структура домена киназы EGFR Полученные энергии взаимодействия комплексов с белком находятся в узком интервале и составляют 8,0–8,4 ккал/моль для всех исследованных соединений. В целом, полученные значения хорошо коррелируют с экспериментально полученными данными.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00374).

Моделирование размещение катионов в структуре цеолитов FAU на основе их химического состава

М.Е. Бобков[1,2], А.Д. Иванов[1,2], А.И. Ульянкина[1,3], И.В. Гренев[1,2]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия, 630090

[3]Омский государственный технический университет, пр-т Мира, 11, г. Омск, Россия, 644050

e-mail: greneviv@catalysis.ru

Цеолиты топологии FAU благодаря своей высокой гидротермальной стабильности, возможности варьирования отношения Si/Al в широком диапазоне и высокой способности к катионному обмену широко используются для задач разделения, адсорбции и катализа. Синтез цеолитов топологии FAU не требует присутствия структурообразующих молекул темплата, что делает эти материалы привлекательными для индустриального использования из-за их низкой себестоимости. Адсорбционные и диффузионные свойства таких материалов в значительной степени определяются катионным составом, что открывает перспективы для целенаправленной модификации химического состава цеолитов под конкретные процессы газоразделения. По этой причине разработка моделей, способных предсказывать расположение катионов в структуре цеолита на основе его химического состава, является промежуточным шагом, позволяющим связать химический состав и адсорбционные свойства цеолитов. Таким образом цель настоящей работы заключается в создании быстродействующей суррогатной модели, позволяющей прогнозировать размещение катионов в структуре цеолита на основе известного химического состава.

В первую очередь в работе была создана референсная литературная экспериментальная база данных с информацией о структуре 108 дегидратированных форм цеолитов типа FAU. Предложен количественный критерий для оценки применимости моделей для предсказания заселенности катионных позиций известных референсных структур цеолитов. Для создания обучающего набора данных использовался реплично-обменный метод Монте-Карло моделирования канонического ансамбля. Продемонстрировано, что наилучшего совпадения между расчетными и экспериментальными заселенностями катионных позиций референсного набора структур цеолитов удалось добиться путем использования вариативной модели структуры каркаса цеолита со случайным распределением Al и расширенной модели силового поля CCFF. Предложен набор дескрипторов, который позволил перейти от данных по химическому

составу цеолитных адсорбентов к их численному параметрическому заданию. Так как суррогатные модели не ограничены набором констант силового поля, данные модели позволяют предсказывать заселённости катионных позиций цеолитов для широкого набора типов катионов. Предсказательная способность предиктивной суррогатной модели была продемонстрирована на наборе структур цеолитов типа FAU из референсной базы данных.

Полученная суррогатная модель может быть использована для генерации исходных структур катионных цеолитов типа FAU в рамках проведения *in silico* скринингов пористых материалов для процессов очистки, разделения или аккумулирования. Одно из возможных применений предложенной суррогатной модели заключается в исследовании закономерностей влияния примесных катионов различного типа на изменение размещения катионов доминирующего типа в структуре цеолита, что может быть крайне полезно при выборе исходного сырья для промышленного синтеза цеолитов с топологией FAU.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 24-71-10096.

Разработка метода синтеза гетарилтриазенов с 3,3-динитроазетидиновым фрагментом

К.М. Большаков, Д.Д. Дегтярёв, А.Д. Шуваев, Л.Л. Ферштат
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
e-mail: bolshakov.konstantyn@yandex.ru

В настоящее время азотсодержащие гетероциклические соединения, содержащие гетероатомные линкеры, привлекают значительный интерес при поиске новых высокоэффективных энергетических материалов. По сравнению с углеродсодержащими мостиками молекулы, содержащие ряд связей N-N или N=N, могут получить дополнительный прирост энергии за счёт высоких положительных энтальпий образования данных связей. В последние годы внимание многих исследователей приковано к различным 5- и 6-членным гетероциклам в качестве фрагментов подобных азосочленённых структур [1]. Однако одной из малоизученных субъединиц с точки зрения синтеза вышеупомянутых энергоёмких бигетероциклических соединений остаётся 4-членный 3,3-динитроазетидин, при этом другие известные высокоэнергетические производные нитроазетидинов показывают отличную термическую стабильность и устойчивость к механическим воздействиям [2].

Ранее в нашей лаборатории были получены и исследованы гибридные энергоёмкие материалы, содержащие 3,3-динитроазетидиновый фрагмент и фуроксановый цикл, соединённые карбонильным мостиком [3]. Ключевым субстратом в синтезе подобных энергоёмких структур является сам 3,3-динитроазетидин, который доступен по следующей синтетической схеме (рис. 1).

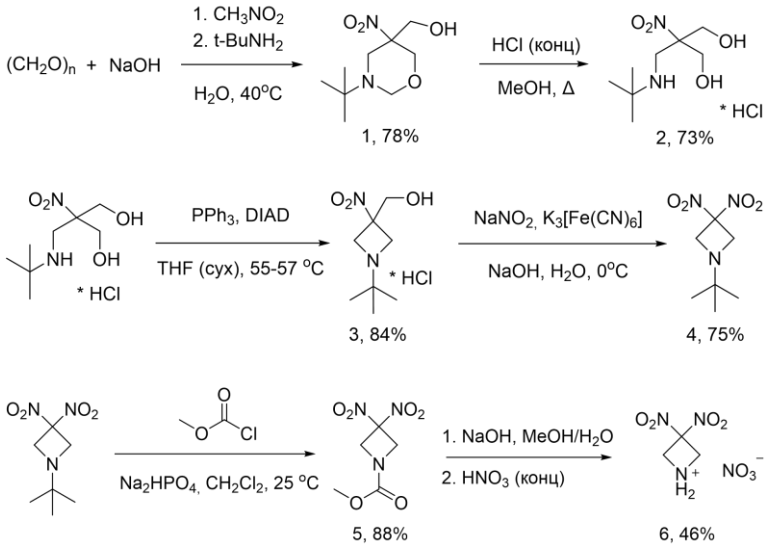


Рис. 1. Синтез 3,3-динитроазетидина

В данной работе был впервые разработан метод синтеза 1-гетарилдиазенил-3,3-динитроазетидинов на основе диазотирования доступных аминогетаренов (5-аминотетразола, 3-амино-1,2,4-триазола, диаминофуразана, 3-азидо-4-аминофуразана) с последующим *in situ* азосочетанием образующихся диазониевых солей с 3,3-динитроазетидином (рис. 2).

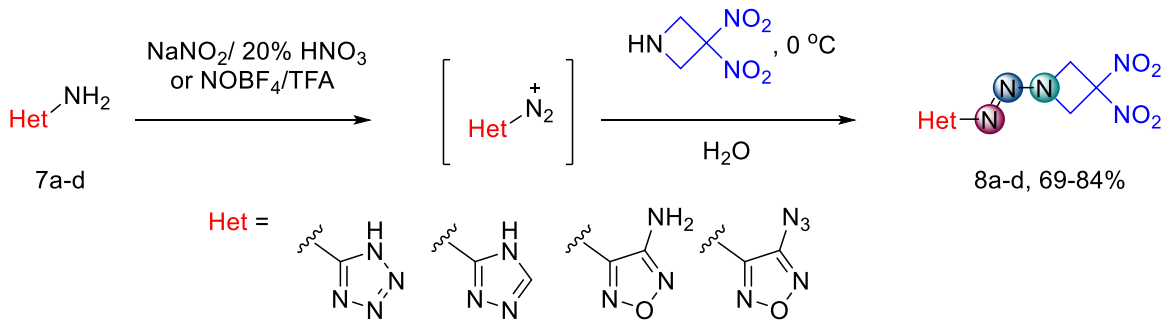


Рис. 2. Синтез 1-гетарилдиазенил-3,3-динитроазетидинов

Синтезированные производные динитроазетидина относятся к термостойким энергонасыщенным структурам со значениями температур начала разложения до 190 °C. Интересно отметить, что чувствительность полученных материалов к механическим воздействиям в значительной мере зависит от природы ароматического гетероцикла: например, чувствительность производного тетразола к трению (FS: 60 Н) оказалась практически в 4 раза выше таковой для 1,2,4-триазольного аналога (FS: 230 Н). Таким образом, разработанный метод открывает доступ к получению новых энергоёмких материалов с широким диапазоном физико-химических свойств.

Список литературы

1. Qu Y. Azo-linked high-nitrogen energetic materials / Y. Qu, S.P. Babailov // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – Vol. 6, is. 5. – P. 1915–1940.

2. Hiskey M.A. Preparation of 1-substituted-3,3-dinitroazetidines / M.A. Hiskey, M.C. Johnson, D.E. Chavez // Journal of Energetic Materials. – 1999. – Vol. 17, is. 2–3. – P. 233–252.

3. Renaissance of dinitroazetidine: Novel hybrid energetic boosters and oxidizers / E.S. Zhilin, I.V. Ananyev, A.N. Pivkina, L.L. Fershtat // Dalton Transactions. – 2022. – Vol. 51, is. 37. – P. 14088–14096.

Влияние нековалентных взаимодействий на агрегацию литийорганических соединений: Квантово-химическое исследование

В.А. Верхов, Е.Ю. Тупикина

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504

e-mail: valeriiverhov@mail.ru

Литийорганические соединения являются важнейшими реагентами в органическом синтезе, широко применяемыми при создании фармацевтических субстратов и функциональных материалов [1, 2]. Их высокая реакционная способность обусловлена выраженной нуклеофильностью и склонностью к металлированию. Степень агрегации литийорганических соединений (мономерные, димерные и олигомерные формы) существенно влияет на селективность и выход реакций с их участием [3]. Точное предсказание структуры и устойчивости агрегатов требует комплексного многоуровневого квантово-химического подхода.

В данной работе разработан интегрированный квантово-химический подход для системного исследования литийорганических агрегатов (MeLi, PhLi, *t*-BuLi). Методика включает три основных этапа:

1. Сканирование потенциальной поверхности взаимодействия атома лития и нуклеофильных центров с использованием оригинального алгоритма на Python и квантово-химическим моделированием на уровне теории B3LYP-D3/6-311++G(d,p). Этот этап позволил выявить ключевые паттерны в структурах ассоциатов рассмотренных литийорганических соединений (рис. 1).

2. Поиск устойчивых конформеров с применением алгоритма GOAT и последующей оптимизацией на PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVPD, обеспечивающей высокую точность геометрии и энергии.

3. Верификация полученных структур с помощью *ab initio* молекулярной динамики (CP2K, PBE-D3/TZV2P), позволяющей оценить стабильность и поведение агрегатов в динамических условиях.

Применение многоуровневого подхода позволило с высокой точностью охарактеризовать широкий спектр структур литийорганических соединений с различной степенью агрегации. Анализ выявил значимую роль нековалентных взаимодействий, включая σ-дырочные и π-взаимодействия, в формировании агрегатов. Полученные данные открывают перспективы для управления селективностью реакций и оптимизации синтеза функциональных молекул с использованием литийорганических реагентов.

Представленная методика является эффективным инструментом для глубокого понимания и предсказания поведения литийорганических соединений в различных агрегатных состояниях, что важно для разработки новых синтетических стратегий и повышения эффективности химических процессов.

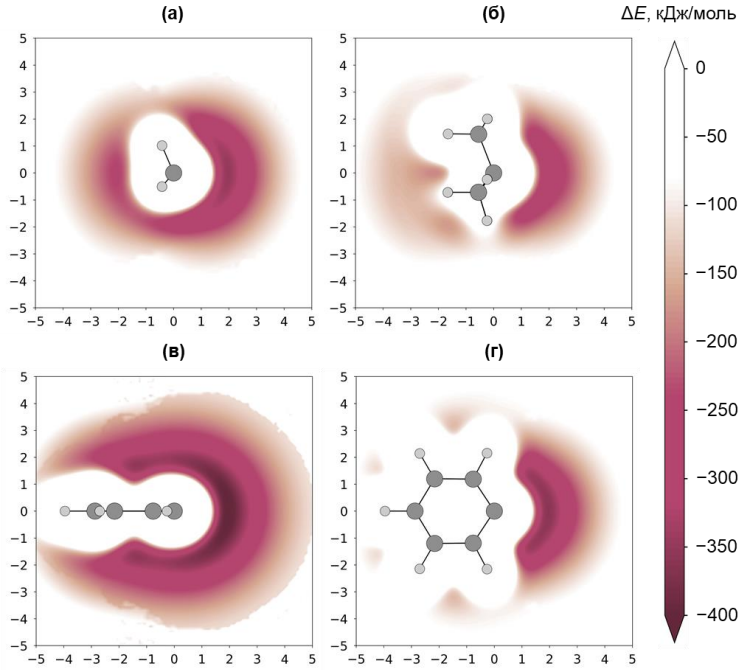


Рис. 1. Сканирование области взаимодействия атома лития с группой: метильной (а); трет-бутильной (б) и фенильной (в, г). B3LYP-D3/6-311++g(d,p)

Благодарности

Исследования проводились с использованием вычислительных ресурсов, предоставленных «Центром вычислительных ресурсов НИЦ «Курчатовский институт» (https://www.jscc.ru/) и «Вычислительным центром СПбГУ» (http://cc.spbu.ru/).

Список литературы

1. Kim H. A catalyst-free amination of functional organolithium reagents by flow chemistry / H. Kim, Y. Yonekura, J.-i. Yoshida // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – Vol. 57, is. 15. – P. 4063–4066.

2. Kondo K. Mechanochemical activation of metallic lithium for the generation and application of organolithium compounds in air / K. Kondo, K. Kubota, H. Ito // Nature Synthesis. – 2025. – Vol. 4. – P. 744–753.

3. Amino-organolithium compounds and their aggregation for the synthesis of amino-organoaluminium compounds / A. Bodach, J. Ortmeyer, B. Herrmann, M. Felderhoff // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – Vol. 2021, is. 23. – P. 2248–2256.

Полиморфные модификации пентагалогенидов 4d- и 5d-металлов: Роль магнитной анизотропии и галогенных связей в формировании дальнего магнитного порядка

А.А. Воробьёва[1,2], А.И. Болталин[2], Т.М. Васильчикова[2], К.А. Лысенко[2], А.Н. Васильев[2], О.С. Волкова[2]

[1]*Высшая школа экономики, ул. Мясницкая, 20, Москва, Россия, 101000*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Колмогорова, 1, Москва, Россия, 119991*
email: vorobyova.anna9@mail.ru

В современной физике конденсированного состояния большой интерес представляет изучение свойств Ван-дер-Ваальсовых магнетиков. Реализация дальнего ферромагнитного порядка в двумерных Ван-дер-Ваальсовых соединениях в сочетании с их богатыми электронными и оптическими свойствами может привести к появлению новых практически значимых приложений. Согласно теореме Мермина-Вагнера двумерные изотропные гейзенберговские спиновые системы не могут перейти в магнитоупорядоченную фазу при конечной температуре, однако магнитная анизотропия может противостоять тепловым флуктуациям, таким образом представители групп 4d- и 5d-металлов являются перспективными в плане поиска двумерных упорядоченных систем. Пентагалогениды 4d-5d металлов состава $MHal_5$ (M = Nb, Ta, Mo и др.; Hal = Br, Cl) известны довольно давно, однако кристаллическая структура большинства представителей семейства и, в особенности, свойства таких соединений до сегодняшнего дня остаются малоизученными. Кристаллическая структура ряда пентагалогенидов изотипна и содержит изолированные димеры $\{[Hal_4M](\mu\text{-}Hal)_2[MHal_4]\}$, связанные между собой галогенными связями с образованием трехмерного каркаса. На примере $MoCl_5$ показано, что пентагалогениды указанного строения склонны к образованию большого количества полиморфных модификаций [1, 2].

В настоящей работе представлен синтез, исследование кристаллической структуры, термодинамических и резонансных свойств полиморфных модификаций WCl_5, WBr_5, $ReCl_5$, $MoCl_5$, а также ряда замещенных по металлу и галогену соединений данного семейства. Расчеты на основе первых принципов позволили оценить параметры обменного взаимодействия для исследуемых соединений.

В измерениях намагниченности полиморфов бромида вольфрама (V) и хлорида молибдена (V) установлено формирование ферромагнитно упорядоченных состояний, что проявляется как Бриллюэновский рост приведенной намагниченности и масштабированием полевых зависимостей намагниченности по методу Белова-Аррота. Полиморфные модификации хлорида вольфрама (V) и рения (V) демонстрируют образование

антиферромагнитно упорядоченных состояний, наблюдаемых в магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токе и в удельной теплоемкости [3].

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-12-00028.

Список литературы

1. Beck J. Three new polymorphic forms of molybdenum pentachloride / J. Beck, F. Wolf // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering, and Materials. – 1997. – Vol. B53, is. 6. – P. 895–903.

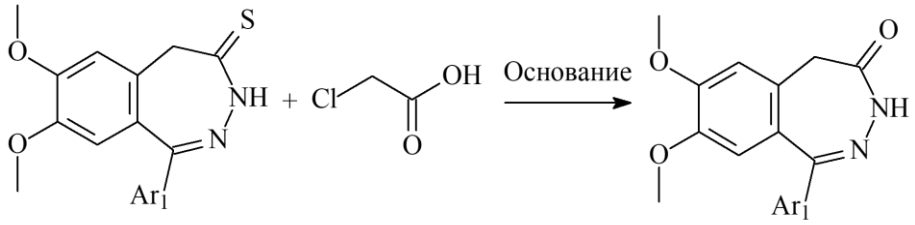
2. Ferromagnetic spin-1/2 dimers with strong anisotropy in $MoCl_5$ / M.A. McGuire, T. Pandey, S. Mu, D.S. Parker // Chemistry of Materials. – 2019. – Vol. 31, is. 8. – P. 2952–2959.

3. Anisotropy of exchange interactions in honeycomb ladder compound $ReCl_5$ / A.A. Vorobyova, A.I. Boltalin, D.M. Tsymbarenko [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2025. – Vol. 332. – P. 130215.

S-алкилирование 7,8-диметокси-1-арил-3,5-дигидро-4*H*-2,3-бензодиазепин-4-тионов

В.Ю. Попов, Н.В. Глиняная, М.А. Орлов
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, ул. Розы Люксембург, 70, г. Донецк, Россия, 283048
e-mail: nvg83@mail.ru

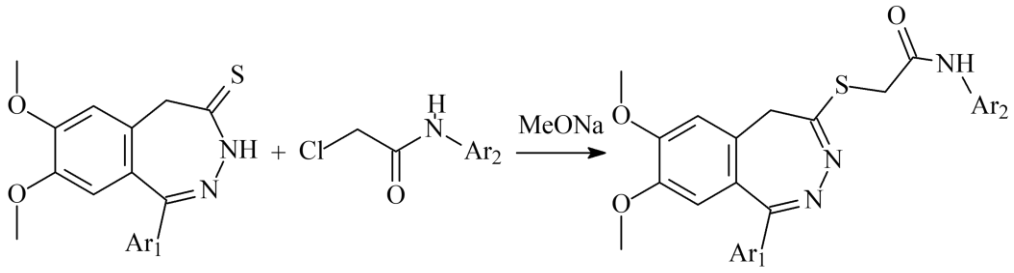
2,3-Бензодиазепины представляют собой класс гетероциклических соединений, которые неконкурентно взаимодействуют с глутаматными AMPA-рецепторами. Такие вещества вызывают большой интерес, проявляя фармакологическое действие при острых и хронических нейродегенеративных заболеваниях, таких как ишемия и эпилепсия. В статьях [1, 2] описывается синтез неконкурентных антагонистов AMPA-рецепторов производных 2,3-бензодиазепина – 1-арил-3,5-дигидро-4H-2,3-бензодиазепин-4-онов и 1-арил-3,5-дигидро-4*H*-2,3-бензодиазепин-4-тионов и приводится оценка их противосудорожных свойств. С целью модификации структуры и введения функциональных групп в 2,3-бензодиазепиновый фрагмент нами были проведены реакции 7,8-диметокси-1-арил-3,5-дигидро-4*H*-2,3-бензодиазепин-4-тионов **1a–e** с хлоруксусной кислотой и хлорацетанилидами **3a–e**. Было показано, что взаимодействие тионов **1a–e** с хлоруксусной кислотой в присутствии оснований вместо ожидаемых продуктов алкилирования приводит к образованию соответствующих 7,8-диметокси-1-арил-3,5-дигидро-4*H*-2,3-бензодиазепин-4-онов **2a–e** с высокими выходами. Схема реакции представлена на рисунке 1. Предполагается, что образующиеся в ходе реакции сульфанилуксусные кислоты неустойчивы, и в щелочной среде легко подвергаются гидролизу, приводя к образованию **2a–e**. Показано, что тионы **1** относительно устойчивы к щелочному гидролизу, так при кипячении бензодиазепин-4-тионов **1** в отсутствии хлоруксусной кислотой в течение 3-х часов с избытком метилата натрия, карбоната натрия либо гидроксида натрия образуются диазепиноны **2** с выходом менее 20 %. При реакции **1a–e** с хлорацетанилидами **3a–e** образуются ((1-арил-7,8-диметокси-5*H*-2,3-бензодиазепин-4-ил)сульфанил))-*N*-(арил)ацетамиды **4a–e**. Схема реакции представлена на рисунке 2. Строение полученных продуктов **2a–e** и **4a–e** доказано методами ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, элементного анализа. Для тионов **1a–e** в спектрах ^{13}C ЯМР характерным является наличие сигнала C=S группы в области 193,5–194,9 м. д., а для S-алкилированных производных **4a–e** наблюдается смещение сигнала C-S в область 164,3–165,6 м. д.



1a-e **2a-e**

1,2 a Ar_1 = *o*-Cl-C_6H_4; **b** Ar_1 = *м*-Cl-C_6H_4; **c** Ar_1 = *n*-Cl-C_6H_4; **d** Ar_1 = *n*-CH_3-C_6H_4; **e** Ar_1 = *n*-Br-C_6H_4

Рис. 1. Взаимодействие 7,8-диметокси-1-арил-3,5-дигидро-4Н-2,3-бензодиазепин-4-тионов ***1a–e*** *с хлоруксусной кислотой*



1a-e **3a-e** **4a-e**

1 a Ar_1 = *o*-Cl-C_6H_4; **b** Ar_1 = *м*-Cl-C_6H_4; **c** Ar_1 = *n*-Cl-C_6H_4; **d** Ar_1 = *n*-CH_3-C_6H_4; **e** Ar_1 = *n*-Br-C_6H_4; **3** Ar_2 = **a** *n*-OCH_3-C_6H_4; **b** Ar_2 = *n*-F-C_6H_4; **c** Ar_2 = *n*-Cl-C_6H_4; **d** Ar_2 = *n*-CH_3-C_6H_4; **e** Ar_2 = C_6H_5; **4 a** Ar_1 = *o*-Cl-C_6H_4, Ar_2 = *n*-F-C_6H_4; **b** Ar_1 = *м*-Cl-C_6H_4, Ar_2 = *n*-OCH_3-C_6H_4; **c** Ar_1 = *n*-Cl-C_6H_4, Ar_2 = *n*-CH_3-C_6H_4; **d** Ar_1 = *n*-CH_3-C_6H_4, *n*-Cl-C_6H_4; **e** Ar_1 = *n*-Br-C_6H_4, Ar_2 = C_6H_5

Рис. 2. Взаимодействие 7,8-диметокси-1-арил-3,5-дигидро-4Н-2,3-бензодиазепин-4-тионов ***1a–e*** *с хлорацетанилидами* ***3a–e***

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, бюджетная тема «Конденсированные гетероциклы – перспективные лиганды AMPA и TAAR рецепторов: Синтез, структурная модификация и свойства», № FRES-2023-0003».

Список литературы

1. 1-Aryl-3,5-dihydro-4*H*-2,3-benzodiazepin-4-ones: Novel AMPA receptor antagonists / A. Chimirri, G. De Sarro, A. De Sarro [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 1997. – Vol. 40, is. 8. – P. 1258–1269.

2. Design and development of 2,3-benzodiazepine (CFM) noncompetitive AMPA receptor antagonists / R. Gitto, M. Zappalà, G. De Sarro, A. Chimirri // Il Farmaco. – 2002. – Vol. 57, is. 2. – P. 129–134.

Фотохимический синтез золотосодержащих наночастиц

Н.Б. Егоров[1], С.Ф. Гончарова[1], Е.С. Клюшова[1], Е.М. Глебов[2], В.В. Семионова[2], Ю.А. Беликов[2]

[1]Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

[2]Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: sfg1@tpu.ru

Для лечения некоторых форм рака используют наночастицы золота (Au), сульфида золота (Au_2S), и их гибридных структур (Au-Au_2S), которые под действием ближнего инфракрасного излучения эффективно нагреваются, благодаря чему могут убивать раковые клетки [1–3]. В связи с этим актуальным является поиск прекурсоров и изучение реакций с их участием для синтеза таких золотосодержащих наночастиц.

В нашей работе для синтеза наночастиц Au, Au_2S и Au-Au_2S мы выбрали водные растворы дитиосульфатоаурата (I) натрия ($Na_3[Au(S_2O_3)_2]$). Данное соединение применяется в медицине под названием санокризин для лечения туберкулеза, артрита и как противовоспалительное средство [4]. $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ является весьма устойчивым соединением. По разным оценкам константа устойчивости $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ в водных растворах находится в пределах от 10^{24} до 10^{26} [5]. Однако при УФ-облучении водных растворов $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ происходит его распад с образованием золотосодержащих соединений, состав которых до настоящего времени подробно не изучался.

Для облучения использовали эксимерные лампы KrBr (λ_{max} = 207 нм), KrCl (λ_{max} = 222 нм) и XeBr (λ_{max} = 283 нм), а также ртутную лампу низкого давления (λ_{max} = 254нм). Исследования показали, что из перечисленных источников УФ-излучения при использовании эксимерной лампы KrCl в фотолите спектрофотометрическим методом регистрируется наибольшая концентрация продуктов фотолиза.

Рентгенофазовый анализ показал, что при УФ-облучении водных растворов $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ вначале образуется аморфный Au_2S, затем смесь Au-Au_2S и при продолжительном облучении Au. Их последовательный синтез может происходить по уравнениям:

$$2Na_3[Au(S_2O_3)_2] + 4H_2O + 6O_2 \xrightarrow{h\vartheta} Au_2S + 3Na_2SO_4 + 4H_2SO_4 \qquad (1)$$

$$Au_2S + H_2O + 1{,}5O_2 \xrightarrow{h\vartheta} Au + H_2SO_4 \qquad (2)$$

Наличие ионов водорода и сульфат-ионов в продуктах фотолиза подтверждено pH-метрией и ИК-спектроскопией.

По данным электронной микроскопии образующиеся частицы Au_2S имеют размер от 2 до 5 нм, а частицы Au от 5 до 10 нм. Все разновидности золотосодержащих частиц являются сферическими. Образующиеся золи являются устойчивыми во времени и сохраняют свои оптические свойства в течение нескольких суток.

Таким образом, мы впервые показываем, что фотоактивное комплексное соединение $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ может быть использовано для синтеза как простых, так и гибридных золотосодержащих наночастиц, перспективных в терапии онкологических заболеваний.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 25-23-00296.

Список литературы

1. Золотые наночастицы: Синтез, свойства, биомедицинское применение / Л.А. Дыкман, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев, Н.Г. Хлебцов. – М. : Наука, 2008. – 319 с.

2. Nanoparticles for photothermal therapies / D. Jaque, L.M. Maestro, B. del Rosal [et al.] // Nanoscale. – 2014. – Vol. 6, is. 16. – P. 9494–9530.

3. Марченков Н.С. Наночастицы золота и их применение для тераностики заболеваний человека / Н.С. Марченков, Н.В. Марченко // Медицинская физика. – 2014. – Т. 4, № 64. – С. 64–77.

4. Gold-old drug with new potentials / G. Faa, C. Gerosa, D. Fanni [et al.] // Current Medicinal Chemistry. – 2018. – Vol. 25, № 1. – P. 75–84.

5. Stezeryanskii E. Determination of the stability constants of gold (I) thiosulfate complexes by differential UV spectroscopy / E. Stezeryanskii, O. Vyunov, A. Omelchuk // Journal of Solution Chemistry. – 2015. – Vol. 44, is. 8. – P. 1749–1755.

Фосфиновые лиганды на основе имидазола с «гибким стерическим объёмом» в реакциях кросс-сочетания C-N и C-O

Н.О. Гребенников[1,2], Д.О. Прима[2], А.С. Сильверстов[1,2], В.П. Анаников[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Колмогорова, 1, Москва, Россия, 119991

[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991

e-mail: grebennikov1902@yandex.ru

В последние годы большое внимание привлекают палладий-катализируемые реакции арилирования ароматических аминов, фенолов и спиртов. Разработка эффективных катализаторов для данных реакций является актуальной задачей, особенно в случае использования деактивированных субстратов. В рамках данной работы мы успешно применили концепцию «гибкого стерического объёма» [1] по отношению к фосфиновым лигандам на основе имидазола, что привело к созданию новых лигандов L_1–L_3 (рис. 1, А). Суть данной концепции – введение в лиганд стерически объёмных заместителей, обладающих определёнными конформационными свободами, что позволяет лиганду «подстраиваться» к субстрату.

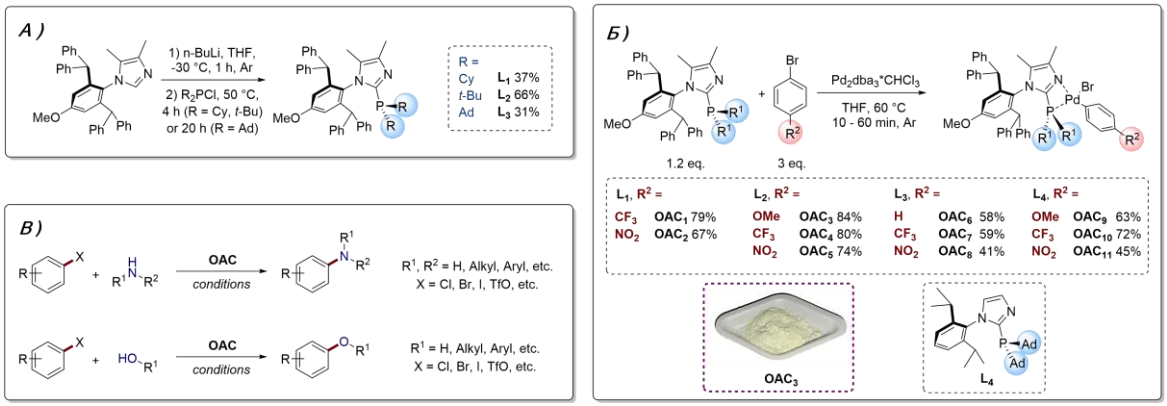


Рис. 1. Получение лигандов L_1–L_3 на основе имидазола с «гибким стерическим объёмом» (А). Получение комплексов окислительного присоединения OAC_1–OAC_{11} с использованием новой методики (Б). Использование полученных комплексов в качестве пре-катализаторов в реакциях C-N, C-O кросс-сочетаний (В)

Для лигандов L_1–L_3 была разработана универсальная методика получения палладиевых комплексов окислительного присоединения L-Pd(Br)Ar (рис. 1, Б), которые возможно использовать как наиболее эффективные пре-катализаторы в рассматриваемых реакциях (рис. 1, В). Всего было получено и охарактеризовано 11 новых комплексов. Отмечается высочайшая стабильность данных комплексов при длительном хранении, например, комплекс OAC_3 хранился более 2,5 мес. в открытой

таре на воздухе и свету при комнатной температуре без каких-либо изменений по ^{1}H ЯМР.

Исследована каталитическая активность данных комплексов в реакциях C-N, C-O кросс-сочетаний. Так, для реакций C-N кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига (24 примера) и арилирования спиртов (22 примера) наилучшим оказался комплекс OAC_3, а для реакций арилирования фенолов – комплексы OAC_6 и OAC_9 (12 примеров).

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-43-02042.

Список литературы

1. IBiox[(-)-menthyl]: A sterically demanding chiral NHC ligand / S. Würtz, C. Lohre, R. Fröhlich [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Vol. 131, is. 24. – P. 8344–8345.

Кристаллизация сложных полимолибдатов лития и натрия в условиях низких градиентов температуры

В.Д. Григорьева[1,2], Л.А. Балян[1,2]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: grigoryeva@niic.nsc.ru

Представляемая работа посвящена поиску новых перспективных сцинтилляционных материалов для экспериментов в области физики редких событий, в частности, для проектов по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада. Такие проекты предъявляют жесткие требования не только к оптическому качеству кристаллов-сцинтилляторов, но и к их собственному радиационному фону. Большинство двухвалентных катионов содержат радиоактивные изотопы, более того, из-за малых ионных радиусов Li^+ и Na^+, коэффициент вхождения ионов урана и тория в их позиции ниже, что в совокупности позволяет добиться на один-два порядка более низких показателей радиационного фона в соединениях молибдатов легких щелочных катионов [1].

Говоря о сцинтилляционных кристаллах, следующим важным показателем становится размер. Поскольку сцинтилляция – это объемный эффект, для практического применения размер кристалла должен быть не менее цилиндра 40 × 40 мм^3. Для решения этой задачи в ИНХ СО РАН (Новосибирск) был разработан и продолжает развиваться низкоградиентный метод Чохральского (LTG Cz). Более того, особенностью LTG Cz является переход от нормального к послойному механизму роста и проявлению огранки на фронте кристаллизации, что позволяет изучить морфологические особенности кристаллических соединений, их анизотропию и связь состав-структура-свойства в макро-масштабе.

В литературе представлено несколько вариантов фазовых диаграмм Na_2O-MoO_3, в которых приводятся соединения Na_2MoO_4, $Na_2Mo_2O_7$, $Na_2Mo_4O_{13}$ (невозможно получить из-за полиморфного фазового перехода), а также в некоторых работах $Na_4Mo_9O_{29}$, $Na_6Mo_{10}O_{33}$, $Na_6Mo_{11}O_{36}$ [2, 3]. Интересно отметить, что в литературе пространственная группа $Na_6Mo_{11}O_{36}$ указана, как триклинная P-*1*, данные РФА и РСтА, полученные на выращенных методом LTG Cz кристаллах $Na_6Mo_{11}O_{36}$, показали моноклинную группу C*2/c*.



Рис. 1. Монокристаллы $Na_6Mo_{11}O_{36}$, выращенные методом LTG Cz

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 25-73-00328.

Список литературы

1. Search for new molybdenum-based crystal scintillators for the neutrino-less double beta decay search experiment / H.J. Kim, I.R. Pandey, A. Khan [et al.] // Crystal Research and Technology. – 2019. – Vol. 54, is. 11. – P. 1900079.

2. Gatehouse B.M. The crystal structure of a sodium molybdenum oxide, $Na_6Mo_{10}O_{33}$, containing cross-linked chains of octahedra and square pyramids / B.M. Gatehouse, C.E. Jenkins, B.K. Miskin // Journal of Solid State Chemistry. – 1983. – Vol. 46, is. 3. – P. 269–274.

3. Thermal and X-ray diffraction studies on Na_2MoO_4, $Na_2Mo_2O_7$ and $Na_2Mo_4O_{13}$ / K.D.S. Mudher, M. Keskar, K. Krishnan, V. Venugopal // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 396, is. 1–2. – P. 275–279.

Энантиоселективное циклопропанирование стиролов, катализируемое хиральным фталоцианинатом рутения: Роль слабых нековалентных взаимодействий

А.А. Дмитриенко[1,2], А.П. Кройтор[1,4], А.Г. Мартынов[1], Ю.Г. Горбунова[1,3], А.Ю. Цивадзе[1], А.Б. Сорокин[4]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, Россия, 119071

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Колмогорова, 1, Москва, Россия, 119991

[3]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, Россия, 119991

[4]Institute of research on catalysis and the environment of Lyon, French National Center for Scientific Research, Av. Albert Einstein, 2, Villeurbanne Cedex, Villeurbanne, France, 69626

e-mail: das200261@gmail.com

Металлокомплексы фталоцианинов (MPc) представляют собой макрогетероциклические соединения, широко применяемые в качестве катализаторов для внедрения малых молекул в связи C=C, C-H и N-H [1–3]. Однако в асимметрическом катализе их использование остаётся ограниченным: известны лишь единичные примеры подобных реакций, демонстрирующие сравнительно низкую стереоселективность [4]. Это связано с тем, что каталитический центр в MPc пространственно удалён от положений во фталоцианиновом лиганде, доступных для модификации хиральными группами, что существенно затрудняет создание эффективной асимметрической индукции.

В настоящей работе на примере реакции производных стирола с трет-бутилдиазоацетатом мы показали, что для обеспечения энантиоселективного циклопропанирования не требуется пространственная сближенность каталитического центра с хиральными заместителями в молекуле катализатора MPc. Нами был синтезирован стерически ненагруженный фталоцианинат рутения **(R)-PcRuCO**, содержащий хиральные (R)-бинафтольные заместители, удалённые от каталитического центра более чем на 6 Å. Применение всего 0,02 мол. % этого катализатора позволило получить 18 замещённых циклопропанов с энантиомерными избытками до 83 % и диастереомерными соотношениями до 499:1 (рис. 1).

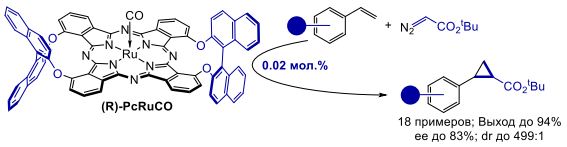


*Рис. 1. Строение комплекса **(R)-PcRuCO** и катализируемая им реакция циклопропанирования*

Квантово-механическое моделирование механизма реакции с использованием метода r^{2}SCAN-3c позволило с высокой точностью воспроизвести экспериментально наблюдаемые показатели стереоселективности. Использование методов NCI-RDG и QTAIM для анализа нековалентных взаимодействий в переходных состояниях, ведущих к образованию циклопропанов с различными конфигурациями, позволило выявить ключевую роль слабых CH···π-взаимодействий между молекулами субстрата и катализатора в реализации стереоселективного циклопропанирования (рис. 2).

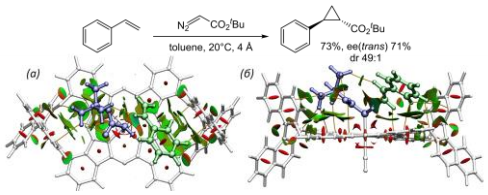


Рис. 2. Визуализация нековалентных взаимодействий в переходном состоянии, приводящему к трет-бутил (1S,2S)-2-фенилциклопропан-1-карбоксилату как основному продукту реакции – вид сверху (а), вид сбоку (б)

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-13-00332.

Список литературы

1. Sorokin A.B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113, is. 10. – P. 8152–8191.

2. Manganese-catalysed benzylic C(*sp*^{3})-H amination for late-stage functionalization / J.R. Clark, K. Feng, A. Sookezian, M.C. White // Nature Chemistry. – 2018. – Vol. 10, is. 6. – P. 583–591.

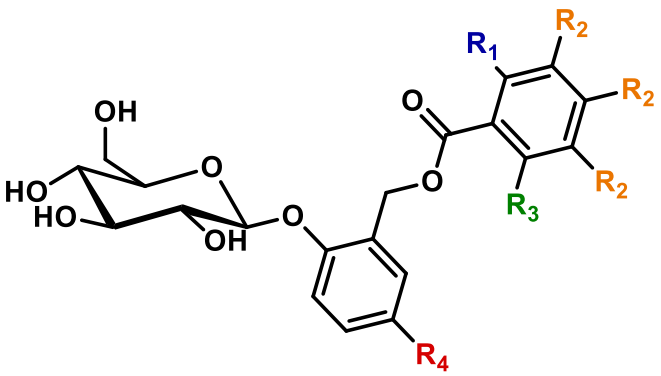
3. Substitution pattern in ruthenium octa-n-butoxyphthalocyanine complexes influence their reactivity in N-H carbene insertions / A.P. Kroitor, A.A. Dmitrienko, A.G. Martynov [et al.] // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2023. – Vol. 21, is. 1. – P. 69–74.

4. Picket-fence ruthenium (II) phthalocyaninates bearing (*1R,2S,5R*)-menthoxy groups as prototype of chiral catalysts / A.P. Kroitor, A.A. Sinelshchikova, M.S. Grigoriev [et al.] // Dyes and Pigments. – 2024. – Vol. 222. – P. 111830.

Синтез молекул семейства куркулигозидов

И.А. Дорошенко, Н.А. Пеннер, С.Д. Раздобурдин, Е.В. Степанова
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: Iad9@tpu.ru

Куркулиго орхидеевидное (*Curculigo orchioides* Gaertn) произрастает на территории стран Индии и Китая [1]. Корни и листья этого растения использовались для изготовления различных мазей и настоев в китайской народной медицине, а также Аюрведе [2]. Полученные лекарства применялись для лечения многих восполительных заболеваний, артрита, ожогов, [3] а также иммуномодуляторов [4]. При исследовании состава экстракта растительного сырья куркулиго орхидеевидное оказалось, что основным компонентом является куркулигозид А, но также в составе присутствуют и другие молекулы рода куркулигозидов – B, C, D и т. д., однако, в гораздо меньшем количестве [4]. На данный момент растение находится на грани исчезновения, в виду сложностей его культивации и произрастания в природе. В данной работе мы предлагаем первый синтетический способ получения природных молекул семейства куркулигозидов.



Curculigoside A: R_1 = OMe, R_2 = H, R_3 = OMe, R_4 = OH

Curculigoside B: R_1 = OH, R_2 = H, R_3 = OMe, R_4 = OH

Curculigoside G: R_1 = OMe, R_2 = H, R_3 = OMe, R_4 = H

Curculigoside V: R_1 = H, R_2 = OH, R_3 = H, R_4 = H

Curculigoside W: R_1 = OH, R_2 = H, R_3 = OMe, R_4 = H

Рис. 1. Полученные молекулы семейства куркулигозидов

Благодарности

Грант Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2025-439/2.

Список литературы

1. Antiosteoporotic activity of phenolic compounds from *Curculigo orchioides* / L. Jiao, D.-P. Cao, L.-P. Qin [et al.] // Phytomedicine. – 2009. – Vol. 16, is. 9. – P. 874–881.

2. *Curculigo orchioides*: The black gold with numerous health benefits / N.S. Chauhan, V. Sharma, M. Thakur, V.K. Dixit // Journal of Chinese Integrative Medicine. – 2010. – Vol. 8, is. 7. – P. 613–623.

3. *Curculigo orchioides* Gaertn.: An overview of its effects on human health / S. Kushalan, A.S. Khyahrii, S. Kini, S. Hegde // Journal of Health and Allied Sciences NU. – 2023. – Vol. 13, is. 02. – P. 153–160.

4. Medicinal plants of genus *Curculigo*: Traditional uses and a phytochemical and ethnopharmacological review / Y. Nie, X. Dong, Y. He [et al.] // Journal of Ethnopharmacology. – 2013. – Vol. 147, is. 3. – P. 547–563.

Исследование криогеля N-карбоксиэтилхитозана, сшитого глутаровым альдегидом, в качестве системы доставки биоудобрений

А.А. Дранников[1,2], М.Е. Савенко[2], А.А. Пронченко[2], А.А. Агеева[2], А.В. Пестов[3], Е.А. Литвинова[2,4]

[1]Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

[2]Новосибирский государственный технический университет, пр-т Карла Маркса, 20, г. Новосибирск, Россия, 630073

[3]Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 22/20, г. Екатеринбург, Россия, 620137

[4]Самаркандский государственный университет им. Шарофа Рашидова, Университетский б-р, 15, г. Самарканд, Узбекистан, 140104

e-mail: aad12@tpu.ru

Хитозан и его производные широко применяют для доставки биологически активных компонентов в различных отраслях техники. Его биоразлагаемость, биосовместимость и способность образовывать трехмерные структуры с развитой поверхностью позволяют оказывать значительное влияние на рост растений [1].

В агрохимии хитозан используют для создания систем контролируемой доставки удобрений, снижая риски снижения их эффективности вследствие вымывания или испарения, что особенно важно для азотных удобрений, которые быстро разлагаются в почве. В настоящее время активно ведутся разработки биополимеров хитозана, сформированные в виде гидро-, ксеро- и криогелей за счет дериватизации и/или сшивки способны организовать системы доставки, регулируемые посредством изменения параметров окружающей среды [2].

Целью настоящей работы является исследование криогеля N-карбоксиэтилхитозана, сшитого глутаровым альдегидом, в качестве системы доставки биоудобрений в виде гуминовых кислот и аминокислот растительного происхождения.

Криогель получали по методике, описанной в [3]. Процесс состоял из двух стадий: 1) карбоксиэтилирование хитозана для получения производного со степень функционализации $1 \pm 0{,}01$ путем реакции 150 г хитозана со степенью замещения 85 % (ОАО «Хитополимер», Россия) в 600 мл 20 % водного раствора акриловой кислоты (Марка П, ООО «СИБУР», Россия) в течение 24 часов при 70 °C. 2) сшивка 1 г (4,15 ммоль) натриевой соли N-карбоксиэтилхитозана, полученной на предыдущей стадии, гомогенизировали в 20 мл воды и выдерживали, к реакционной смеси добавляли 0,17 мл 25 % водного раствора глутарового альдегида, дополнительно гомогенизировали и выдерживали 120 ч

при –19 °С. Полученный образец промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы.

Загрузку криогелей проводили посредством набухания криогеля в растворах гуминовых кислот и аминокислот, зависимость данного параметра от условий процесса представлена на рисунке 1.

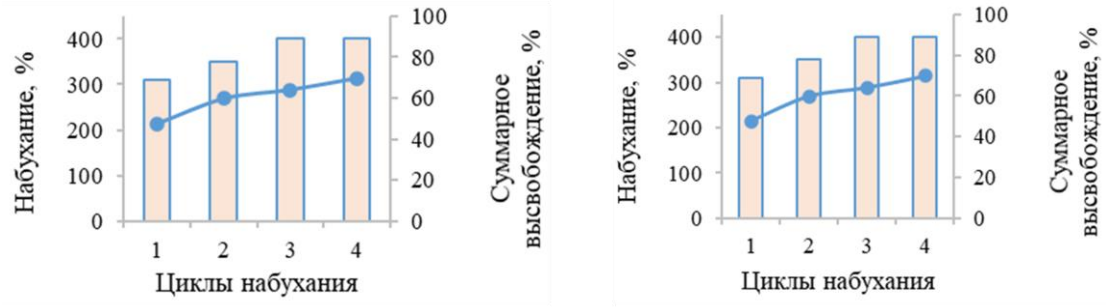


Рис. 1. Кривые высвобождения: гуминовых кислот (А), аминокислот (Б)

В результате последующего исследования высвобождения было установлено, что загрузка компонентов в криогель способствует замедленному высвобождению компонентов, достигая значений от 50 до 70 % (рис. 1), что позволяет использовать разработанное соединение в качестве системы доставки биоудобрений с пролонгированным высвобождением.

Благодарности

Работа была выполнена в рамках Соглашения о предоставлении гранта в форме субсидий из областного бюджета Новосибирской области в соответствии с п. 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса РФ от 26.10.2023 № 00000054069959982351217 22/№ МЛ-3, заключенным между Министерством науки и инновационной политики Новосибирской области и НГТУ (проект Сиббионоц).

Список литературы

1. Chitosan derivatives as carriers for drug delivery and biomedical applications / S. Manna, A. Seth, P. Gupta [et al.] // ACS Biomaterials Science & Engineering. – 2023. – Vol. 9, is. 5. – P. 2181–2202.

2. Mutlaq M.S. Controlled delivery system for NPK agrochemical release from chitosan copolymer hydrogels / M.S. Mutlaq, F.H. Jabrail // American Journal of Applied Sciences. – 2022. – Vol. 19. – P. 84–92.

3. Cytotoxicity and degradation resistance of cryo- and hydrogels based on carboxyethylchitosan at different pH values / E. Blinova, A. Korel, E. Zemlyakova [et al.] // Gels. – 2024. – Vol. 10, is. 4. – P. 272.

Углеродные магнитные адсорбенты

А.А. Звеков, А.В. Каленский, А.В. Иванов, К.А. Корчуганова, С.А. Яковлев
Кемеровский государственный университет, ул. Красная, 6, г. Кемерово, Россия, 650000
e-mail: aazvekov@yandex.ru

Создание магнитных сорбционных материалов – одно из важных направлений развития технологии отчистки воды. К концу предыдущего десятилетия уже были разработаны магнитные материалы на основе полимеров и гуматов, некоторый прогресс достигнут и в создании магнитных активированных углей. Развитие в последнем направлении пока сдерживается следующими факторами:

1) преимущественным использованием магнетита в качестве магнитной составляющей, главным недостатком которого является окисление кислородом воздуха при нагревании до гематита;

2) сложность закрепления магнитной составляющей на пористой углеродной матрице, часто требующая дополнительной обработки поверхности, и, как следствие, удорожание технологии возможного производства;

3) преимущественным направлением на получение порошкообразных материалов, а не гранулированных, легче поддающихся регенерации.

В докладе будут изложены основные достижения нашей лаборатории в направлении получения магнитных углеродных адсорбентов на основе коммерческих активированных углей.

Разработан способ получения порошкообразного магнитного активированного угля с оригинальным нанесением магнетита [1, 2]. Жидкостные способы получения магнетита, как правило, требуют инертной атмосферы и тонкого контроля pH среды, что делает их неудобными для получения магнитных углеродных адсорбентов. Оригинальная идея заключалась в использовании реакции разложения оксалата железа (II), нанесенного на углеродную матрицу, в известных условиях приводящая к магнетиту. Условия разложения в атмосфере продуктов достигались применением уплотнения из фольги для отсекания воздушной атмосферы. Далее продукт промывали водой и этанолом, фильтровали и сушили. Получены и исследованы образцы на основе активированных углей БАУ-А и АГ-3. Показано, что адсорбция насыщенных паров бензола при нанесении магнетита снижается на 8 и 26 % соответственно, а метиленового синего на 32 и 6 % соответственно. Фенол эффективно адсорбируется как БАУ-А, так и магнитным активированным углем на его основе, при этом предельная адсорбция снижается на 26 % в случае магнитного адсорбента.

Предложен способ получения гранулированных активированных углей из измельченного БАУ-А и феррита меди в качестве магнитной

составляющей. Феррит меди был получен методом соосаждения гидроксидов из щелочного раствора с последующим прокаливанием осадка. Фенол-формальдегидная смола использовалась в качестве связующего. Получены цилиндрические гранулы методом прессования, которые после формования подвергались тепловой обработке при 120 °С для отверждения смолы. Гранулы достаточно механически стойкие, не распадаются в воде. Достигнутый уровень адсорбции бензола после 12 часовой выдержки в атмосфере насыщенных паров составила 80 мг/г, что сопоставимо с требованиями ГОСТ к адсорбции толуола для рекуперационных активированных углей [3].

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 25-23-00436 (https://rscf.ru/project/25-23-00436/).

Список литературы

1. Получение магнитных углеродных материалов при разложении солей железа, нанесенных на пористую углеродную матрицу / А.В. Каленский, А.А. Звеков, А.Н. Попова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, № 4. – С. 491–495.

2. The adsorption performance of porous activated carbons prepared from iron (II) precursors precipitated on the porous carbon matrix thermolysis / A. Kalenskii, A. Ivanov, D. Sevostyanov [et al.] // Magnetochemistry. – 2023. – Vol. 9, is. 6. – P. 151.

3. ГОСТ 8703-74. Уголь активный рекуперационный. Технические условия : госстандарт СССР : дата введения 1976-01-01. – М. : ИПК Издательство стандартов, 1998. – 8 с.

Определение распределения пор по размерам из изотерм адсорбции с помощью методов машинного обучения

А.Д. Иванов[1], И.В. Гренев[2]

[1]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: greneviv@catalysis.ru

Одним из ключевых подходов к определению удельной поверхности и размеров пор в материаловедении является интерпретация данных адсорбции интернах газов. Существуют методы, позволяющие извлекать из изотерм адсорбции такие важные характеристики как удельная поверхность, пористость, распределение пор по размерам.

Один из распространенных методов анализа – разложение экспериментальной изотермы адсорбции на набор теоретических локальных изотерм. Локальные изотермы рассчитываются для пор различного размера с заданной геометрией и химией поверхности, при помощи методов теории функционала плотности (DFT) или Монте-Карло. Классический подход обеспечивает расчёт распределения пор в широком диапазоне размеров, охватывающем как микропоры, так и мезопоры. Разложение исходной изотермы на набор локальных изотерм является математически некорректной задачей и вынуждает использовать регуляризацию для обеспечения физически осмысленных результатов. С одной стороны, применение регуляризации стабилизируют решение, сглаживая распределение пор и убирая нефизичные выбросы или шумы. С другой стороны, регуляризация «размывает» вид распределения пор по размерам и снижает детализацию решения обратной задачи. Также регуляризация может искусственно симметризовать пики, в то время как реальные распределения могут быть как симметричными, так и несимметричными. Поэтому выбор алгоритма регуляризации и степень его влияния является критическим фактором, определяющим конечный результат получаемого распределения пор по размерам.

В рамках настоящего исследования разработан метод машинного обучения для анализа изотерм адсорбции и последующего расчёта распределения пор по размерам. Ключевыми преимуществами подхода являются устранение потребности в ручном подборе параметров регуляризации и возможность адаптации под специфическую морфологию пористой структуры. Мы предлагаем использовать нейронные сети для определения распределения пор по размерам по изотерме адсорбции. Для обучения нейросети целесообразно использовать комбинированный набор, состоящий как из синтетических, так и реальных данных, это

позволяет учесть особенности экспериментальных изотерм и улучшить качество предсказаний распределений пор по размерам. На первом этапе при помощи экспериментальных изотерм адсорбции обучается автоэнкодер. Он позволяет снизить размерность представления адсорбционных данных и учесть особенности эксперимента. Далее генерируется набор распределений пор по размерам, параметризованный аналитическими функциями. Выбор конкретного типа функций (симметричные или несимметричные) и правил генерации модельных распределений позволяет учитывать особенности пористой структуры различных классов пористых материалов. Затем на основе полученных распределений пор по размерам, путем решения прямой задачи, генерируются синтетические изотермы адсорбции. В конечном итоге на основе сгенерированного набора производится обучение нейросети для определения распределений пор по размерам.

Валидация качества распределений пор по размерам, получаемых с помощью предложенных моделей, проводилась на основе адсорбционных данных материалов, геометрия пористого пространства которых была известна из независимых методов. На основе сравнения распределений, получаемых с помощью моделей, и реальной геометрии пористого пространства референсных материалов была показана принципиальная возможность использования вышеописанной методики. Показано, что подход, основанный на применении машинном обучении, позволяет определять распределения пор по размерам по экспериментальной изотерме адсорбции.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № FWUR-2024-0034).

Влияние π-стэкинга на кристаллическую упаковку и геометрию координационной сферы иона металла в магнитоактивных комплексах Ln(III) на основе бис-хелатных N_2O_2-донорных (тиа)каликс[4]аренов

А.А. Иова[1,2], Ю.В. Стрельникова[2], А.С. Овсянников[1], С.Е. Соловьева[1,2], И.С. Антипин[1,2]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, г. Казань, Россия, 420088

[2]Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 29/1, г. Казань, Россия, 420008

e-mail: aa.iova@mail.ru

Комплексы на основе лантанидов (III), благодаря частично заполненной 4f-электронной оболочке, способны обладать уникальными свойствами, позволяющими использовать их в разработке новых носителей информации, магнитных кулеров, а также в качестве противоопухолевых, антибактериальных препаратов и катализаторов [1–3].

Для получения новых комплексов Ln(III), потенциально проявляющих настраиваемые магнитные свойства (например, молекулярный магнетизм (SMM)), можно использовать 1,3-дизамещённые производные (тиа)каликс[4]аренов, функционализированные N,O-донорными хелатными фрагментами [4]. Макроциклическая платформа (тиа)каликс[4]аренов в конфигурации «*конус*» определяет высокую степень предорганизации структуры лиганда, а варьирование природы мостиковых атомов и длины алкандиильного спейсера позволяет тонко настраивать степень искажения координационных сфер ионов металлов, контролируя тем самым его магнитные свойства [5].

В данной работе продемонстрирован рациональный подход в синтезе новых магнитоактивных комплексов Ln(III) (Ln = Dy, Er), с использованием 1,3-дизамещённых производных (тиа)каликс[4]аренов, содержащих *n*-Br/*n*-NO_2/*n*-azoPh группы в структуре координирующего N_2O_2-донорного фрагмента (рис. 1) [6]. Показано, что степень искажения координационной сферы ионов лантанидов (III) в полученных комплексах зависит не только от структуры лиганда, но также определяется способностью молекул комплексов вступать в нековалентные π-стэкинг взаимодействия.

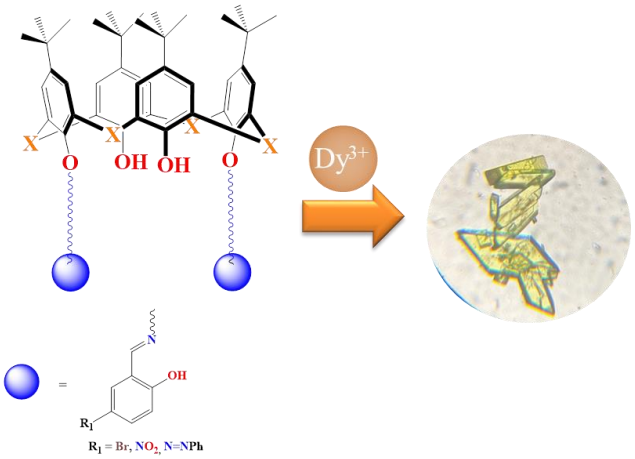


Рис. 1. Синтез комплексов на основе полученных лигандов с катионами Dy(III)

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-73-10139.

Список литературы

1. Woodruff D.N. Lanthanide single-molecule magnets / D.N. Woodruff, R.E.P. Winpenny, R.A. Layfield // Chemical Reviews. – 2013. – Vol. 113, is. 7. – P. 5110–5148.

2. Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity / M.T. Kaczmarek, M. Zabiszak, M. Nowak, R. Jastrzab // Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – Vol. 370. – P. 42–54.

3. Chiral lanthanide complexes: Coordination chemistry, spectroscopy, and catalysis / S.D. Bennett, B.A. Core, M.P. Blake [et al.] // Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43, is. 15. – P. 5871–5885.

4. First evidencing of guest-induced spin transition for dinuclear Fe(III) complex supported by calix[4]arene Schiff base ligand / I.V. Strelnikova, A.S. Ovsyannikov, A.V. Pyataev [et al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2025. – Vol. 28, is. 3. – P. e202400581.

5. Effect of ligand field tuning on the SMM behavior for three related alkoxide-bridged dysprosium dimers / Y. Peng, V. Mereacre, A. Baniodeh [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 55, is. 1. – P. 68–74.

6. New mononuclear Dy(III) complex based on a calix[4]arene ligand with two appended salicylideneamine groups decorated with azophenyl fragments: Synthesis, crystalline assembly and slow magnetic relaxation behavior / I.V. Strelnikova, A.A. Iova, A.S. Ovsyannikov [et al.] // Dalton Transactions. – 2025. – Vol. 54, is. 24. – P. 9584–9593.

Исследование октахлорзамещенных фталоцианинов металлов как активных слоев для хеморезистивных сенсоров аммиака

Т.А. Камдина[1,2], Д.В. Бонегардт[1], Д.Д. Клямер[1]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: t.kamdina@g.nsu.ru

Фталоцианины представляют собой класс макроциклических соединений, обладающих уникальными физико-химическими свойствами благодаря своей 18 π-электронной ароматической системе [1]. Эти соединения структурно схожи с природными порфиринами, но отличаются высокой термостабильностью, химической инертностью и фотостабильностью. Их свойства могут быть дополнительно модифицированы за счет введения различных металлов в центральную полость макроцикла или функционализации периферийных позиций. Это делает фталоцианины металлов (ФМ) перспективными материалами для широкого спектра применений, включая органическую электронику, фотоэлектрические устройства и медицинские технологии.

В последние десятилетия ФМ нашли применение в качестве органических полупроводников в фотоэлектрических элементах (OPVCs), полевых транзисторах (OFETs) и органических светодиодах (OLEDs) [2]. Одним из наиболее перспективных направлений является применение ФМ в качестве активных материалов для хеморезистивных сенсоров, особенно для детектирования токсичных газов, таких как аммиак (NH_3) и сероводород (H_2S) [3].

В представленной работе проведен синтез комплексов фталоцианинов металлов $MPcCl_8$ (M = Co, Zn, VO) и впервые установлены их кристаллические структуры. Все полученные комплексы были охарактеризованы при помощи элементного анализа, колебательной (ИК- и КР-) спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, РФА и РСА, подтверждены их химический состав и чистота. Получены тонкие пленки октахлорзамещенных фталоцианинов металлов методами вакуумного термического осаждения из газовой фазы и центрифугирования растворов ФМ в дихлорметане. Исследованы физико-химические свойства синтезированных соединений и их пленочных структур. Пленки на основе полученных материалов были изучены в качестве активных слоев хеморезистивных сенсоров для детектирования аммиака (рис. 1, а). Проведено исследование влияния природы центрального атома металла в фталоцианиновом макроцикле на величину сенсорного отклика (рис. 1, б) на аммиак в широком диапазоне концентраций.

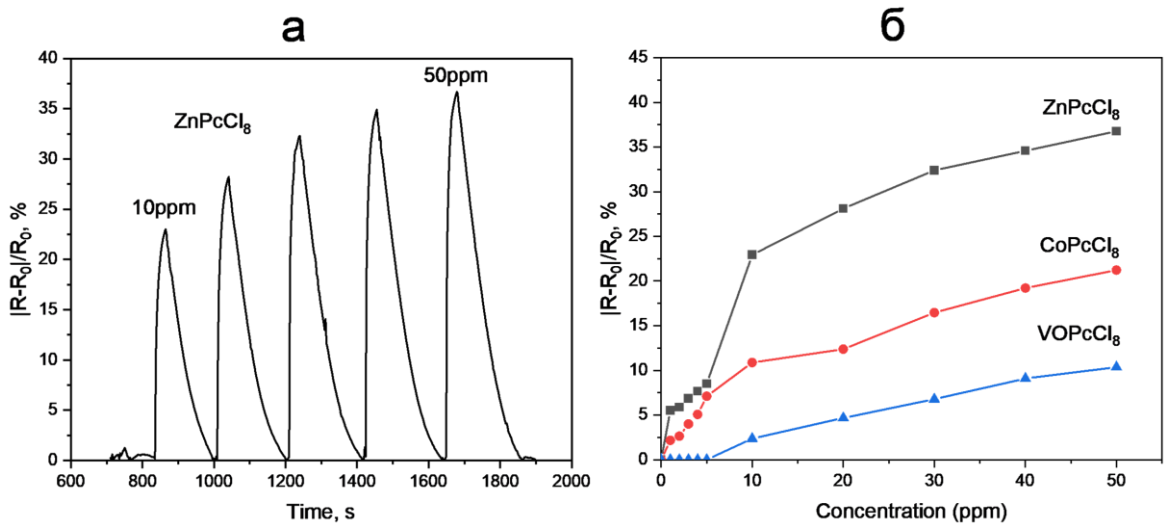


Рис. 1. Сенсорный отклик пленки $ZnPcCl_8$ на аммиак (а); Сравнительный график сенсорных откликов $MPcCl_8$ на аммиак (б)

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-73-00134.

Список литературы

1. Reddy K.R.V. Synthesis, spectral, magnetic and thermal studies on symmetrically substituted metal (II) 1,3,8,10,15,17,22,24-octachlorophthalocyanines / K.R.V. Reddy, J. Keshavayya, J. Seetharamappa // Dyes and Pigments. – 2003. – Vol. 59, is. 3. – P. 237–244.

2. Peumans P. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films / P. Peumans, S. Uchida, S.R. Forrest // Nature. – 2003. – Vol. 425, is. 6954. – P. 158–162.

3. Fluorination *vs*. Chlorination: Effect on the sensor response of tetrasubstituted zinc phthalocyanine films to ammonia / D. Bonegardt, D. Klyamer, A. Sukhikh [et al.] // Chemosensors. – 2021. – Vol. 9, is. 6. – P. 137.

Разработка корреляционных уравнений для количественной оценки геометрии и прочности водородных связей OHO, NHN и OHN с учётом квантовой делокализации мостикового протона

М.В. Капланский, П.М. Толстой, Е.Ю. Тупикина
Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504
e-mail: mark2402@mail.ru

Контроль структуры и функциональности супрамолекулярных систем достигается за счёт управления нековалентными взаимодействиями, среди которых ключевую роль играют водородные связи. Функциональные характеристики водородных связей в значительной степени определяются их энергетическими и геометрическими параметрами. Диагностика этих свойств может осуществляться спектральными методами, такими как ^{1}H ЯМР, с использованием корреляционных уравнений типа «спектр-геометрия» и «спектр-энергия» [1]. Подобные уравнения часто строятся на основе квантово-химических расчётов, в которых часто игнорируются квантовые ядерные эффекты. Получающиеся корреляционные уравнения не учитывают квантовую делокализацию протона, что делает их ограничено применимыми на практике. Актуальность настоящей работы заключается в разработке новых корреляционных уравнений, в которых квантовые свойства мостикового протона учитываются явно.

Целью данного исследования является разработка корреляционных уравнений, связывающих протонный химический сдвиг δ^{1}H с геометрией и энергией водородных связей с учётом квантовой делокализации мостикового протона. Новизна работы заключается в явном учёте квантовых ядерных эффектов и энергии нулевых колебаний протона.

Оптимизация геометрии со стандартными критериями сходимости и расчет колебательных частот модельных комплексов выполнены с использованием пакета Gaussian16 (версия C.01) [2] на уровне теории PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVPD. Полученные геометрии комплексов относятся к энергетическим минимумам, что проверено по отсутствию мнимых частот. Константы экранирования рассчитаны на уровне PW6B95/pcseg-2 и преобразованы в химические сдвиги относительно тетраметилсилана.

Квантовые ядерные эффекты протона учитывались путём численного решения трёхмерного стационарного уравнения Шрёдингера (1). Потенциал движения протона определялся путём сканирования поверхности потенциальной энергии вдоль декартовых координат протона на уровне теории PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVPD.

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi, \quad (1)$$

где ψ – волновая функция протона; E – энергия колебательного движения протона; V – потенциал движения протона; ∇^2 – оператор Лапласа; m – масса протона, принятая равной 1836 в системе атомных единиц.

Среднее значение δ^1H определялось по уравнению (2).

$$\langle\delta^1\mathrm{H}\rangle = \iiint \psi^2\delta^1\mathrm{H}dxdydz. \quad (2)$$

Разработанные корреляционные уравнения, учитывающие квантовые ядерные эффекты, позволяют по экспериментальным значениям δ^1H достоверно оценивать средние геометрические параметры водородных мостиков, включая общую длину связи и асимметрию положения протона, а также энергию комплекса с учётом нулевых колебаний и ангармоничности.

Благодарности

Выражаем благодарность ресурсному центру СПбГУ «Вычислительный центр» (http://www.cc.spbu.ru/) за предоставленные ресурсы.

Список литературы

1. Tolstoy P.M. IR and NMR spectral diagnostics of hydrogen bond energy and geometry / P.M. Tolstoy, E.Y. Tupikina // Spectroscopy and computation of hydrogen-bonded systems / eds.: M.J. Wójcik, Y. Ozaki. – Weinheim, 2023. – P. 345–407.

2. Gaussian 16 Revision C. 01 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel [et al.] // Gaussian Inc. Wallingford CT. – 2016. – Vol. 1. – 572 p.

Взаимосвязь структуры и каталитической активности дибензогалолиевых солей

О. Киселев[1], Н.С. Солдатова[1], П.С. Постников[1,2]

[1]Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

[2]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: ovk36@tpu.ru

В последнее время, дибензогалолиевые соли привлекаю все большее внимание как кислоты Льюиса для катализа [1–3]. В ряде работ было показано, что в зависимости от структуры доноры галогенной связи обладают разной Льюисовской кислотностью [3–5]. Стремление увеличить активность катализатора побуждает ученых модифицировать структуру введением дополнительных катионных центров, что сопряжено с понижением растворимости и как следствие необходимостью использования дорогостоящих ненуклеофильных анионов типа BAr^F_4. Однако, систематического исследования влияния структуры галолиевых солей на их каталитическую активность все ещё не проводилось.

В этой работе мы исследуем влияние структуры катиона и аниона на каталитическую активность соли, на модельной реакции присоединения по Михаэлю. Было показано, что в ряду галогенов хлоролиевая соль проявляет большую активность. Однако мы остановились на иодолиевых солях, ввиду их синтетической доступности. Введение в структуру катиона электронно-акцепторных CF_3 групп повышает Льюисовскую кислотность соли. Анион также оказывает влияние на каталитическую активность, использование менее координирующего аниона повышает активность катализатора. Среди представленного ряда солей, наибольшей активностью обладают иодолиевые соли с NTf_2^- и BF_4^- анионами и двумя CF_3 группами в структуре катиона. Таким образом мы показали, что использование ненуклеофильных анионов типа NTf_2^- и электронно-акцепторных CF_3 групп позволяет повысить каталитическую активность, без значительного повышения стоимости катализатора.

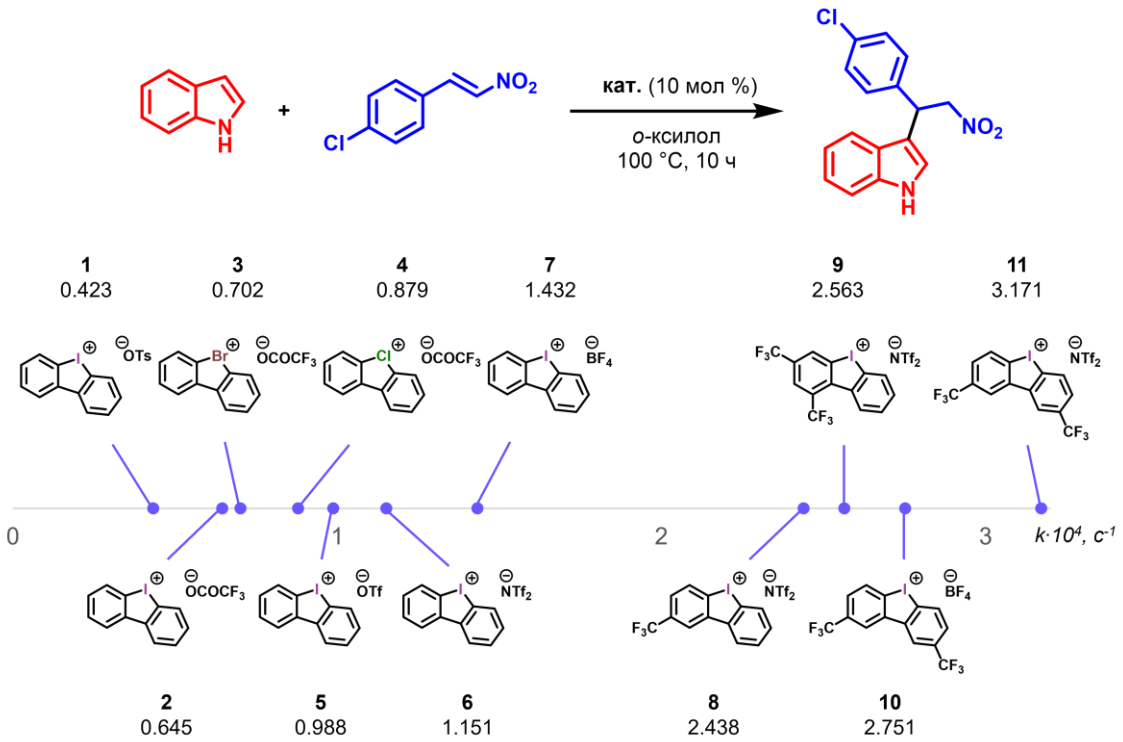


Рис. 1. Исследование каталитической активности ряда солей

Благодарности

Исследование было проведено благодаря финансовой поддержке гранта РНФ (№ 23-73-10091).

Список литературы

1. Recent progress in cyclic aryliodonium chemistry: Syntheses and applications / X. Peng, A. Rahim, W. Peng [et al.] // Chemical Reviews. – 2023. – Vol. 123, is. 4. – P. 1364–1416.

2. Asymmetric counteranion-directed halogen bonding catalysis / D.L. Reinhard, A. Iniutina, S. Reese [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2025. – Vol. 147, is. 10. – P. 8107–8112.

3. Iodine (III) derivatives as halogen bonding organocatalysts / F. Heinen, E. Engelage, A. Dreger [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – Vol. 57, is. 14. – P. 3830–3833.

4. Halogen bonding: The σ-hole: Proceedings of «Modeling interactions in biomolecules II», Prague, September 5th–9th, 2005 / T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer // Journal of Molecular Modeling. – 2007. – Vol. 13, is. 2. – P. 291–296.

5. Activation of a metal-halogen bond by halogen bonding / J. Wolf, F. Huber, N. Erochok [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – Vol. 59, is. 38. – P. 16496–16500.

Синтез двузарядных иодониевых катионов и их структура

Е.В. Князева, Н.С. Солдатова, П.С. Постников
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: evk115@tpu.ru

В органическом синтезе соединения поливалентных галогенов служат эффективной и селективной альтернативой катализаторам на основе тяжелых металлов. Это делает их привлекательными для использования как в промышленности, так и лабораторной практике.

Диарилиодониевые соли являются яркими представителями соединений поливалентного иода. Современные исследования выделяют их применение в качестве доноров галогенных связей (ГС) как одно из наиболее перспективных направлений [1].

Важно отметить, что количество научных публикаций, в которых соединения поливалентного иода выступают в качестве строительных блоков, является значительным [2]. Тем не менее, двузарядные иодониевые катионы остаются слабо изученными, что обуславливает актуальность разработки синтетических стратегий получения таких солей.

В рамках нашего исследования нами удалось разработать группу методов получения бис(иодониевых) солей. Однореакторный метод А применим для хорошо растворимых субстратов. Однако для субстратов с низкой растворимостью требуется выделение реагента Козера и проведение реакции в среде дихлорметана с добавлением трифторуксусной кислоты и трифторметансульфокислоты.

Исследования субстратов с различной длиной линкера показали, что метод А оптимален для хорошо растворимых субстратов, обеспечивая высокие выходы. Метод Б продемонстрировал широкую применимость для различных структур дииодоаренов, особенно для стерически затруднённых и электронно-дефицитных соединений.

В случае электронно-избыточных реагентов требуется более мягкий подход из-за возможного окисления реагентов. В связи с этим были разработаны методы В и Г. Метод В позволяет получать соли прямым арилированием реагента Козера. Однако для метода Г необходима добавка уксусной кислоты для повышения растворимости промежуточных соединений. Таким образом, согласно разработанным синтетическим стратегиям нами были получены более 20 новых двузарядных иодониевых катионов [3].

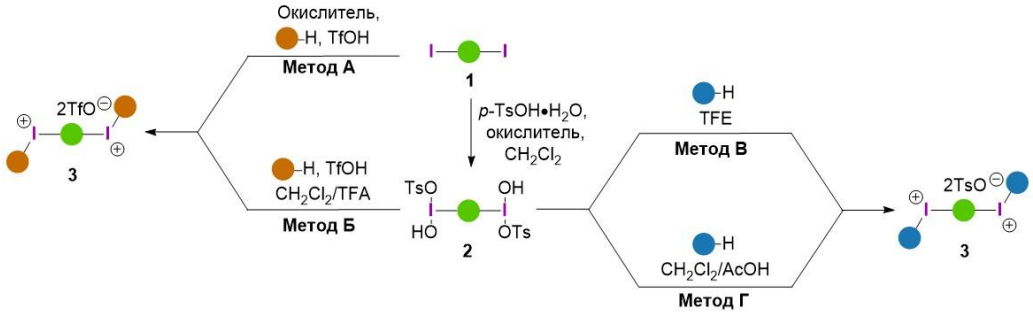


Рис. 1. Синтетическая схема получения бис(иодониевых) солей

Выходы всех полученных соединений варьируются от умеренных до количественных (24–99 %). Анализ кристаллических структур выявил одномерные супрамолекулярные цепочки, собранные из гетеротетрамерных мотивов, соединенных фениленовыми или бифенильными мостиками между иодониевыми центрами, что демонстрирует ценность бис(иодониевых) солей в кристаллохимическом дизайне и супрамолекулярной химии.

Благодарности

Исследование было проведено благодаря финансовой поддержке гранта РНФ (№ 23-73-10091).

Список литературы

1. Zwitterionic iodonium species afford halogen bond-based porous organic frameworks / N.S. Soldatova, P.S. Postnikov, D.M. Ivanov [et al.] // Chemical Science. – 2022. – Vol. 13, is. 19. – P. 5650–5658.

2. Halogen bond-involving self-assembly of iodonium carboxylates: Adding a dimension to supramolecular architecture / A.D. Radzhabov, A.I. Ledneva, N.S. Soldatova [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24, is. 19. – P. 14642.

3. Strategic synthesis and supramolecular organization of arylenebis(aryliodonium) salts // ChemRxiv. – [S. l.], 2025. – URL: https://clck.ru/3NBJ8h/ (access date: 18.07.2025).

Исследование реакции гомолитического разрыва связи C-N в алкилвердазилах

Е.С. Ковальская[1], А.Е. Курцевич[2], Д.Е. Воткина[1], Р.Р. Валиев[2], П.С. Постников[1], П.В. Петунин[1]

[1]Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

[2]Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия, 634050

e-mail: esk42@tpu.ru

В настоящее время актуальной задачей в сфере борьбы с онкологическими заболеваниями является разработка методов кислородонезависимой фотодинамической терапии. Перспективными данном направлении показали себя фотоактивные агенты, способные к генерации активных радикалов без участия кислорода [1]. В этом контексте нами предлагаются соединения – алкилвердазилы, – активация светом которых приводит к высвобождению стабильного вердазильного и высокоактивного алкильного радикалов. Ранее нами уже был продемонстрирован высокий потенциал данных соединений [2], однако дальнейшее развитие данной концепции требует дополнительных исследований для достижения необходимых для фотосенсибилизаторов для ФДТ свойств, прежде всего, возможности активации в области фототерапевтического окна и биодоступности. Для решения этих задач было проведено детальное исследование реакции гомолиза алкилвердазилов.

В недавних работах было продемонстрировано, что ценным методом, позволяющим получить уникальные данные о фотохимическом процессе, является его исследование при разных длинах волн [3]. Использование такого подхода по отношению к ряду алкилвердазилов разной структуры позволило определить эффективные длины волн для данных соединений, а также выявило специфичные закономерности, для объяснения которых были привлечены квантово-химические расчеты. Таким образом, было выяснено, что ключевой стадией гомолиза алкилвердазилов является генерация состояния с разделенными зарядами: в возбужденном состоянии один электрон должен находиться на вердазильной части, а второй – на алкильной части.

Кроме того, было изучено влияние на протекание гомолиза некоторых функциональных групп и сделаны выводы об оптимальных методах конъюгации. Также оказалось, что значительно повлиять на ход реакции способна мощность облучения. Помимо этого, была обнаружена корреляция силы осциллятора перехода в основное возбужденное состояние с константами скорости гомолиза.

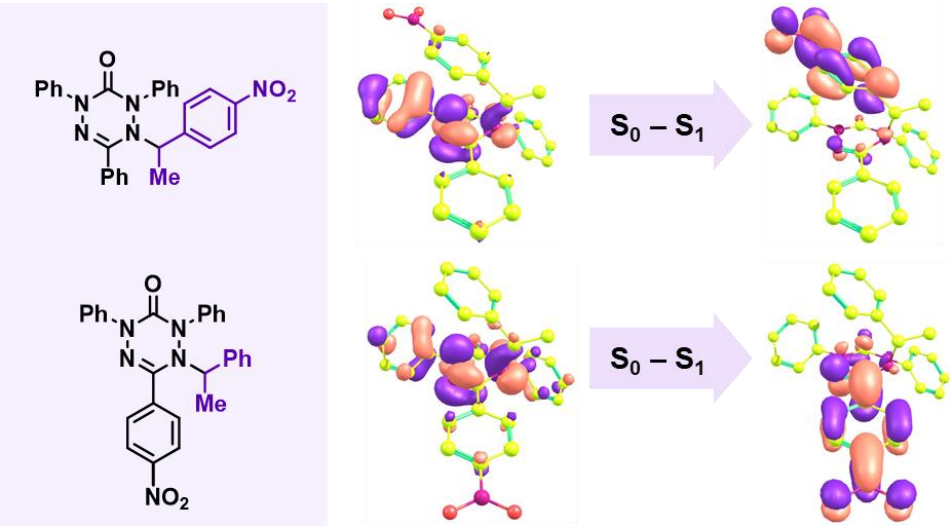


Рис. 1. Визуализации NTOs алкилвердазилов

Таким образом, данные параметры – состояние с разделенными зарядами и сила осциллятора, позволяют прогнозировать эффективность гомолиза алкилвердазилов посредством расчетов и могут стать эффективным инструментом для дальнейшей оптимизации структуры алкилвердазилов как противораковых препаратов.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-73-10026 (https://rscf.ru/project/24-73-10026/).

Список литературы

1. Photochemical generation of the 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) radical from caged nitroxides by near-infrared two-photon irradiation and its cytocidal effect on lung cancer cells / A. Yamada, M. Abe, Y. Nishimura [et al.] // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2019. – Vol. 15, is. 1. – P. 863–873.

2. Sweetened alkylated verdazyls effectively kill cancer cells under light irradiation / D.E. Votkina, A.A. Abramov, E.S. Kovalskaya [et al.] // ChemMedChem. – 2023. – Vol. 18, is. 11. – P. e202300026.

3. Photochemical action plots reveal red-shifted wavelength-dependent photoproduct distributions / J.A. Carroll, F. Pashley-Johnson, H. Frisch, C. Barner-Kowollik // Chemistry – A European Journal. – 2024. – Vol. 30, is. 23. – P. e202304174.

Гликозилированные алкоксиамины – новые агенты противораковой терапии

Ю.А. Колесникова, Д.Д. Эськова, А.А. Абрамов, Е.В. Плотников, Е.В. Степанова, П.В. Петунин, П.С. Постников

Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

e-mail: yak35@tpu.ru

Развитие химиотерапевтического подхода в лечении онкологических заболеваний позволило снизить количество летальных исходов и сделало течение болезни более контролируемым. Тем не менее, несмотря на большое разнообразие противораковых препаратов, проблема низкого химиотерапевтического индекса остается одной из наиболее актуальных для данного метода терапии [1]. Одним из подходов к увеличению селективности является использование молекул-предшественников, которые не оказывают цитотоксического эффекта в нативной форме. Одним из классов таких молекул являются алкоксиамины – прекурсоры активных алкильных радикалов – которые уже зарекомендовали себя как перспективные агенты противораковой терапии. Гомолиз лабильной связи C-ON алкоксиаминов сопровождается высвобождением короткоживущих алкильных радикалов, которые подобно активным формам кислорода (АФК) провоцируют окислительный стресс и запускают механизм клеточной гибели [2]. Активация субстрата и последующее высвобождение цитостатика происходит в результате изменений условий клеточной среды. В частности, конъюгаты алкоксиаминов с пептидными последовательностями показали возможность ферментативной активации реакции гомолиза в результате протеолитической активности ферментов [3].

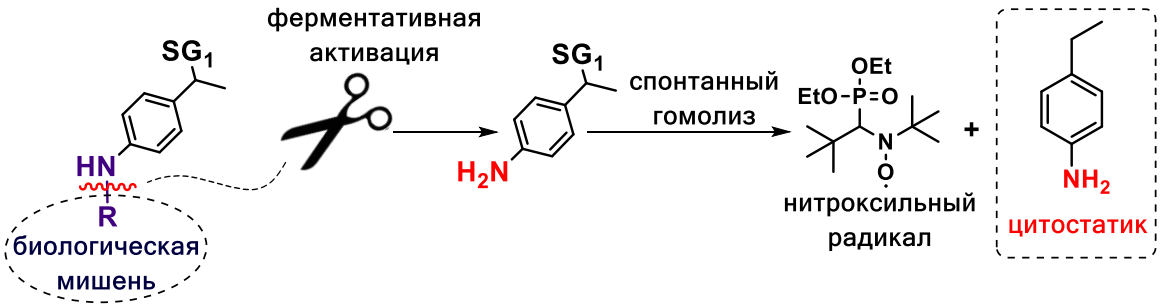


Рис. 1. Ферментативная активация гомолиза конъюгатов на основе алкоксиаминов

Метаболические особенности опухолевой ткани характеризуются усиленным гликолизом, который связан с повышенной пролиферативной

активностью раковых клеток. Это создает высокий энергетический спрос и, как следствие, потребность в эффективном транспорте углеводов [4].

По этой причине мы предлагаем концепцию конъюгатов алкоксиаминов со специфичными сахарами, активация которых происходит в результате активности гликозилгидролаз – ферментов, расщепляющих гликозидные связи. Сахарный остаток в структуре вещества обеспечит не только селективное высвобождение цитостатика, но также избирательность поглощения субстрата раковыми клетками ввиду их ускоренного метаболизма.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 24-73-10026 (https://rscf.ru/project/24-73-10026/).

Список литературы

1. Selective cancer therapy by extracellular activation of a highly potent glycosidic duocarmycin analogue / K.-C. Chen, K. Schmuck, L.F. Tietze, S.R. Roffler // Molecular Pharmaceutics. – 2013. – Vol. 10, is. 5. – P. 1773–1782.

2. Conditional generation of free radicals by selective activation of alkoxyamines: Towards more effective and less toxic targeting of brain tumors / P. Piris, D. Buric, T. Yamasaki [et al.] // Chemical Science. – 2023. – Vol. 14, is. 29. – P. 7988–7998.

3. Peptide-based bioconjugates and therapeutics for targeted anticancer therapy / S.-B. Yang, N. Banik, B. Han [et al.] // Pharmaceutics. – 2022. – Vol. 14, is. 7. – P. 1378.

4. Wang Y. Metabolic features of cancer cells / Y. Wang, Y. Xia, Z. Lu // Cancer Communications. – 2018. – Vol. 38, is. 1. – P. 65.

Роль симметрии кристаллических структур при оценке термодинамических свойств методами машинного обучения

А.В. Кравцов[1], Р.А. Еремин[1], И.С. Хумонен[1], С.А. Буденный[1,2]
[1]Институт искусственного интеллекта AIRI,
Пресненская наб., 6, стр. 2, Москва, Россия, 123112
[2]Sber AI, Кутузовский пр-т, 32/3, стр. А, Москва, Россия, 121170
e-mail: krautsou@airi.net

В последнее десятилетие теоретическое материаловедение переживает одну из ключевых тенденций – сочетание традиционных методов моделирования, таких как теория функционала плотности (DFT), с методами машинного обучения (ML), опирающимися на наборы данных. ML-модели широко применяются для поиска новых кристаллических структур и молекулярных соединений, предсказания свойств материалов по их структуре. Среди них графовые нейронные сети (GNN) особенно популярны благодаря своей эффективности в ряде приложений. В настоящее время доступно множество баз данных, созданных методами вычислительной химии, например, AflowLib, Materials Project. Однако решение специфичных проблем, например, изучение влияния легирующих добавок на стабильность фаз, часто требует дополнительных объемов данных, отражающих специфику изучаемых областей. Учитывая высокие затраты применения DFT, встает задача отбора структур для обучения ML-моделей, обеспечивающих высокую точность предсказаний.

Этот доклад посвящен подходам к отбору структур из композиционно-конфигурационных пространств (CCS) разупорядоченных систем, обеспечивающим эффективный с точки зрения размеров обучающей выборки процесс обучения GNN в конкретной области материалов.

Один из примеров – это материалы на основе перовскитов галогенидов свинца, используемые в оптоэлектронике. Фаза γ-$CsPbI_3$ характеризуется такими свойствами, как наличие прямой запрещенной зоны и высокой подвижности заряда. Основное препятствие к практическому использованию – его нестабильность: при комнатной температуре γ-$CsPbI_3$ переходит в метастабильную неперовскитную фазу δ-$CsPbI_3$, с неприемлемыми для приложений параметрами. Один из способов стабилизации γ-фазы – замена части ионов Pb^{2+} на Cd^{2+}/Zn^{2+} и I^- на Br^-.

Подход к решению основан на комбинации метода DFT и GNN для оценки энергии образования кристаллов. Для построения обучающей выборки использована физическая эвристика – пространственная симметрия кристаллических структур. Исследование охватывает полное CCS двух фаз $CsPbI_3$, каждая из которых включает порядка 3 млн различных комбинаций замещений Pb/Cd/Zn и I/Br. Расчеты методом DFT были выполнены лишь для ограниченного числа структур (1162 шт.).

Создан ряд наборов обучающих данных, различающиеся долей низко- и высокосимметричных структур, на которых обучили модели Allegro. Полученные модели обеспечили ошибку предсказания энергии образования менее 11 мэВ/атом.

Анализ результатов показывает, что состав обучающей выборки по типу симметрии входящих структур существенно влияет на точность предсказаний: использование низкосимметричных структур значительно ухудшает прогнозы модели. Таким образом, оптимальное сочетание симметрий кристаллических структур в обучающем наборе позволяет повысить точность предсказания моделей машинного обучения [1].

Другой пример, демонстрирующий отбор обучающей выборки на основе симметрии структур, – это определение оптимального переходного металла и его концентрации для модификации высшего борида вольфрама, представляющего практический интерес с точки зрения механических свойств. Используя результаты расчетов DFT всего лишь ≈ 200 структур, удалось получить модели с ошибкой предсказания на тестовой выборке менее 3 мэВ/атом и предсказать термодинамические свойства 375 тыс. структур, установить металлы-заместители и диапазон их концентраций, способные образовывать устойчивые системы W-Me-B. Этот результат подтвержден экспериментально. Для системы W-Ta-B проведены успешные эксперименты по синтезу и оценке механических свойств в широком диапазоне предсказанных составов. Изучение соответствующего CCS с использованием информации о пространственной симметрии кристаллических структур позволило исследовать потенциально новые материалы именно в той области пространства поиска, где случайная выборка обучающих наборов структур статистически маловероятно привела бы к аналогичным результатам [2].

Приведенные примеры ясно демонстрируют, что корреляции в ряду состав-структура-свойство быть независимо установлены современными моделями искусственного интеллекта, открывая перспективы для масштабирования предложенного подхода в рамках концепции «один ко многим», часто используемой в материаловедении.

Список литературы

1. Impact of crystal structure symmetry in training datasets on GNN-based energy assessments for chemically disordered $CsPbI_3$ / A.V. Krautsou, I.S. Humonen, V.D. Lazarev [et al.] // Scientific Reports. – 2025. – Vol. 15, is. 1. – P. 8856.

2. Discovery of chemically modified higher tungsten boride by means of hybrid GNN/DFT approach / N.A. Matsokin, R.A. Eremin, A.A. Kuznetsova [et al.] // npj Computational Materials. – 2025. – Vol. 11, is. 1. – P. 163.

Структурный дизайн новых композиционных материалов водородной энергетики на основе гидрида магния с наномодификаторами

В.Н. Кудияров, М.А. Кругляков, Р.С. Лаптев, Р.Р. Эльман, Н. Курдюмов, А. Кенжиев

Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

e-mail: kudiyarov@tpu.ru

Композиционные материалы, основным компонентом которых является гидрид магния (содержит 7,66 масс. % H_2), являются крайне перспективными в виду различных факторов: массовое содержание по водороду, скорость поглощения/выделения водорода, циклическая стабильность, температура выхода и т. п. Улучшение этих характеристик является наиважнейшим фактором в производстве мобильных источников хранения водорода, а также его безопасной и удобной транспортировки. Улучшение характеристик взаимодействия водорода с магнием преимущественно связано с уменьшением его дисперсности и добавления катализаторов. Главные недостатки гидрида магния (высокая температура сорбции/десорбции, низкая кинетика процессов, малое количество циклов сорбции/десорбции) решают с применением комплексного подхода, объединяя в себе измельчение в планетарной шаровой мельнице с различными катализаторами. Они включают в себя углеродные нано размерные структуры, переходные металлы, металлорганические каркасные структуры и т. д.

За последние десятилетия были исследованы различные материалы и способы оптимизации экспериментальных параметров для уменьшения влияния негативных факторов на термодинамические свойства материалов-накопителей. Как было упомянуто выше, исследователи зачастую используют различного рода катализаторы для модификации поверхности. Они играют роль ингибиторов агломерации частиц, также способных снизить эксплуатационные температуры, повысить теплопроводность или улучшить циклическую стабильность. Настоящий тезис демонстрирует новые композиционные материалы на основе MgH_2 с применением одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), металлорганических каркасных структур (МОКС) MIL-101 (Cr), наноразмерных порошков алюминия и никеля (нано -Al, -Ni), полученных методом электрического взрыва проводников. Для каждого из них описаны основные структурные и термодинамические характеристики, в частности методом позитронной аннигиляционной спектрометрии (ПАС).

Улучшение характеристик гидрида магния в общем случае напрямую связано с синергетическим эффектом, который состоит в снижении

дисперности размалываемых материалов, при этом удельная площадь поверхности значительно увеличивается; улучшении взаимодействия водорода с поверхностью материалов вследствие размола оксидной пленки и увеличения диффузионных каналов для проникновения водорода в процессах поглощения/выделения; положительном изменении циклической стабильности за счет ингибирования агломерации частиц; инжиниринга дефектной структуры, которая служит центрами зарождения и формирования фаз в присутствии водорода; каталитическом эффекте, состоящем в ослаблении связей металл-водород в окрестностях атомов катализатора; также образования интерметаллических соединений, выступающих в качестве «водородного насоса», принцип действия которого проявляется в ускоренной диффузии водорода в объем материала за счет изменения кристаллической решетки, а именно ее объемного расширения и увеличения микродеформаций. Улучшение всех перечисленных выше характеристик носит более выраженный характер в следующей последовательности: 1) в композите с ОУНТ основной механизм влияния вносит дефектная структура материала, слабый каталитический эффект; 2) MgH_2-MIL-101 (Cr) – каталитический эффект; 3) развитая сеть поверхностных и объемных дефектов в совокупности с каталитическим эффектом от добавления нано-Al позволяет значительнее снизить энергию активации десорбции; 4) из представленных материалов, наиболее эффективным выступает MgH_2 с добавлением никеля, произведенным методом электрического взрыва проводников (наноNi). Ярко выраженный каталитический эффект (снижение на 77 %), более развитая дефектная структура и образование интерметаллического соединения Mg_2NiH_4, выступающего в роли «водородного насоса».

Будущее направление деятельности нашего научного коллектива обращено к дизайну композиционных материалов на основе гидрида магния с добавлением одного и более эффективных катализаторов для всестороннего улучшения водородных характеристик материалов-накопителей. Улучшение термодинамических, структурных и кинетических свойств данных материалов является одной из наиболее актуальных и интересных задач в сфере водородной энергетики, в частности материалов-накопителей водорода, применяемых для хранения и транспортировки водорода в качестве энергоносителя.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука» (научный проект № FSWW-2023-0005).

Разработка новых эффективных хемосенсоров на полимерной основе для обнаружения токсичных загрязнений

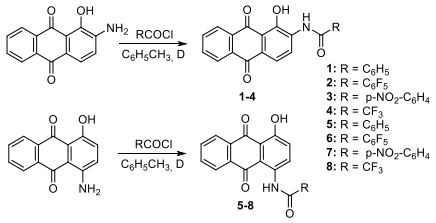
А.А. Кудреватых[1], Т.П. Мартьянов[2], М.А. Мудрых[1], М.Э. Мусаев[1], М.Ю. Митина[1], Л.С. Клименко[1]

[1]Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, г. Ханты-Мансийск, Россия, 6280011

[2]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-т Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, Россия, 142432

e-mail: a_kudrevatih@ugrasu.ru

Соединения цианида применяются в промышленности для органического синтеза, производства пластмасс, извлечения драгоценных металлов из руд и гальванопокрытия [1]. Высокая токсичность цианида и широкое применение в различных отраслях промышленности требуют создания быстрого и эффективного тестера для его обнаружения. Оптические химические сенсоры привлекают внимание благодаря простоте изготовления, высокой чувствительности и селективности, а также низкой стоимости. Их чувствительные элементы содержат красители-реагенты, закрепленные в органических либо неорганических матрицах. Антрахиноны часто используются как хемосенсоры благодаря своей доступности, яркой окраске и легкости структурной модификации [2]. Нами синтезирована серия производных 1-гидроксиантрахинона, содержащих заместители в положении 2 (**1–4**) и в положении 4 (**5–8**), разработаны полимерные материалы для экспресс-определения токсичных соединении и летучих аминов.



Реакцию с *п*-нитробензоилхлоридом или пентафторбензоилхлоридом проводили в толуоле при кипячении с обратным холодильником в течение 1 ч. Реакцию с ангидридом трифторуксусной кислоты проводили при комнатной температуре в течение 30 минут с добавлением 1 мл пиридина. Все полученные соединения были получены с высоким выходом (> 85 %) и охарактеризованы спектральными методами анализа. Эффективность взаимодействия CN^- с красителями исследовали методом спектрофотометрического титрования (СФТ) в смеси MeCN:H_2O (95:5).

Ранее [3] мы разработали эффективный хемосенсор **1** на цианид-ионы и амины. При контакте сенсора **1** с цианид-ионом раствор мгновенно меняет окраску с жёлтой на насыщенный красно-фиолетовый цвет ($\Delta\lambda$ = 98 нм). Соединения **2**–**8** также показали хорошие отклики при взаимодействии с цианид- и фторид-ионами. Так, например, при взаимодействии сенсора **5** с фторид-анионом наблюдается изменение цвета раствора с желтого на ярко-синий (рис. 1).

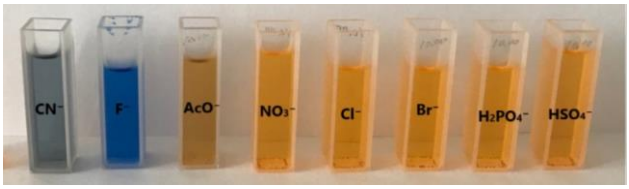


*Рис. 1. Растворы сенсора **5** при добавлении анионов ТБА*

Определены константы устойчивости ассоциатов, пределы обнаружения, а также предложен вероятный механизм взаимодействия исследуемых сенсоров с аналитами. На основе синтезированных соединений получены полимерные матрицы, содержащие в своем составе сенсор, ацетат целлюлозы, цетилтриметиламмонийбромид и пластификатор, такой как ДБС методом spin-coating. Толщина сенсорной пленки составила 5,25 мкм при скорости вращения 1000 об/мин. Сенсорные пленки изменяют свой цвет в зависимости интенсивность окраски полимерной сенсорной пленки дают отчетливое изменение цвета при контакте с аналитом в зависимости от его концентрации в растворе. Полученные новые эффективные полимерные сенсоры перспективны для экспресс-обнаружения токсичных ионов и летучих аминов.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 25-23-20126 (https://rscf.ru/project/25-23-20126/).

Список литературы

1. Eisler R. Cyanide hazards to plants and animals from gold mining and related water issues / R. Eisler, S.N. Wiemeyer // Reviews of environmental contamination and toxicology / eds.: G.W. Ware. – New York, 2004. – Vol. 183. – P. 21–54.

2. Ghosh A. Anthraquinones as versatile colorimetric reagent for anions / A. Ghosh, D.A. Jose, R. Kaushik // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Vol. 229. – P. 545–560.

3. Selective colorimetric sensor for cyanide anion based on 1-hydroxyanthraquinone / T.P. Martyanov, A.A. Kudrevatykh, E.N. Ushakov [et al.] // Tetrahedron. – 2021. – Vol. 93. – P. 132312.

Влияние тионирования на свойства триплетных состояний периленбисимида: Взгляд через призму ВР ЭПР-спектроскопии

И.В. Курганский[1], С. Чэнь[2], Ч. Чжуан[3], Ю. Хэ[4], Н. Рехмат[2], З. Махмуд[2], Ц. Чжао[2], М.В. Федин[1], Л. Ло[3], Д. Эскудеро[4], Б. Дик[5]

[1]Институт «Международный томографический центр» СО РАН, ул. Институтская, 3А, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Dalian University of Technology, Linggong Road, 2, Dalian, China, 116024

[3]Huazhong University of Science and Technology, Luoyu Road, 1037, Wuhan, China, 430074

[4]Katholieke Universiteit Leuven, Oude Markt, 13, Leuven, Belgium, 3000

[5]Universität Regensburg, Universitätsstr, 31, Regensburg, Germany, 93053

e-mail: kurgansky@tomo.nsc.ru

Тионирование карбонильных групп значительно увеличивает эффективность интеркомбинационной конверсии (ИКК) в органических хромофорах. С его помощью можно увеличить квантовый выход синглетного кислорода (Φ_Δ, косвенная мера эффективности ИКК) до 90 % [1, 2]. Однако увеличение числа тионированных карбонильных групп, например, в периленбисимиде ведёт не к увеличению, а наоборот, к снижению Φ_Δ [2].

В представленной работе нами с коллегами была детально изучена ИКК в производных периленбисимида с тионированием от одной до трёх карбонильных групп [3]. Причём изучались как нейтральные молекулы, так и их анионы. Комплекс методов, задействованных в исследовании, включал в себя передовые оптические, квантовохимические подходы и ЭПР-спектроскопию с временным разрешением (ВР ЭПР).

В результате мы показали, что уменьшение Φ_Δ с увеличением числа атомов серы в периленбисимиде связано с уменьшением времени жизни его триплетного состояния. В частности, методом ВР ЭПР-спектроскопии было экспериментально подтверждено, что тиокарбонильные группы вносят вклад в триплетные состояния молекул. Кроме того, было определено соотношение скоростей гибели триплетных подуровней.

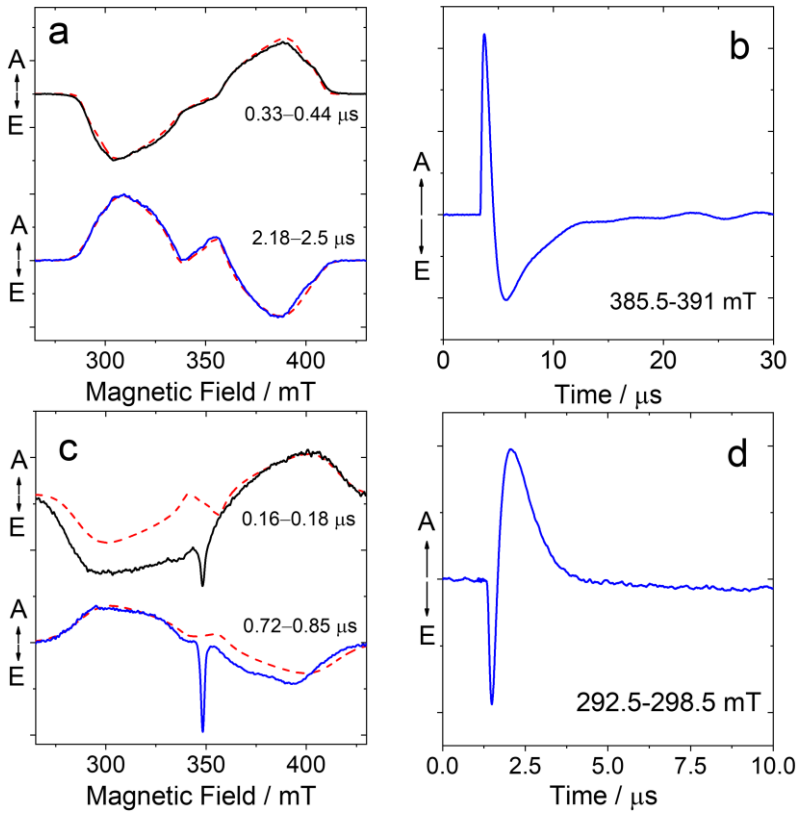


Рис. 1. Эволюции формы линии (a, c) и временные профили (b, d) ВР ЭПР-спектров периленбисимида с 1-й (сверху) и 3-мя (снизу) тиокарбонильными группами

Благодарности

Работа поддержана грантом РНФ № 25-23-00545.

Список литературы

1. A facile design of thio-perylenediimides with controllable fluorescent, photodynamic and photothermal effects towards cancer theranostics / C. Liu, C. Ji, Z. Fan [et al.] // Chemical Communications. – 2021. – Vol. 57, is. 97. – P. 13126–13129.

2. Visible-light-driven triplet sensitization of polycyclic aromatic hydrocarbons using thionated perinones / J.R. Palmer, K.A. Wells, J.E. Yarnell [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 11, is. 13. – P. 5092–5099.

3. Thionated perylenebisimides as heavy-atom-free triplet photosensitizers: Intersystem crossing, electron spin dynamics, and application in photodynamic therapy / X. Chen, I.V. Kurganskii, Z. Zhuang [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2025. – Vol. 64, is. 26. – P. e202500718.

Гибридные функциональные материалы из вторичного полиэтилентерефталата и металл-органических каркасов для электроники

Е.А. Курцевич, Д.А. Коголев, М.И. Фаткуллин
Научный руководитель – д-р хим. наук, профессор, П.С. Постников
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: eak123@tpu.ru

Стабильно растущее количество пластиковых отходов создаёт нагрузку на окружающую среду. Наиболее распространённым видом пластика является полиэтилентерефталат (ПЭТ), представляющий собой поликонденсат терефталевой кислоты и этиленгликоля. ПЭТ обладает уникальными свойствами и активно применяется при изготовлении различных товаров, что требует развития методов его переработки. Одним из актуальных методов функционализации поверхности полимерных материалов является лазер-опосредованная карбонизация металл-органических каркасов (МОК) на поверхности полимеров с образованием графеноподобных структур (ГПС) [1, 2].

В данном исследовании нами оценивалась перспектива применения карбонизованных материалов из ПЭТ и МОК Ni-BDC и UiO-66 для электроники (рис. 1).

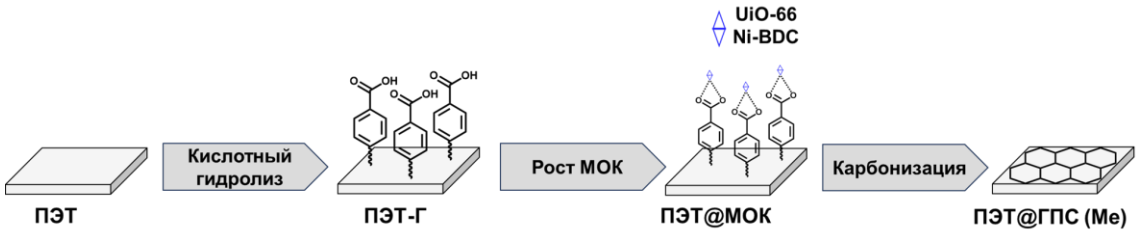


Рис. 1. Схема лазер-опосредованной карбонизации МОК на поверхности ПЭТ

Полученные гибридные функциональные материалы ПЭТ@ГПС (Me) анализировались методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДС), спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), УФ-видимой спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФэС) (рис. 2).

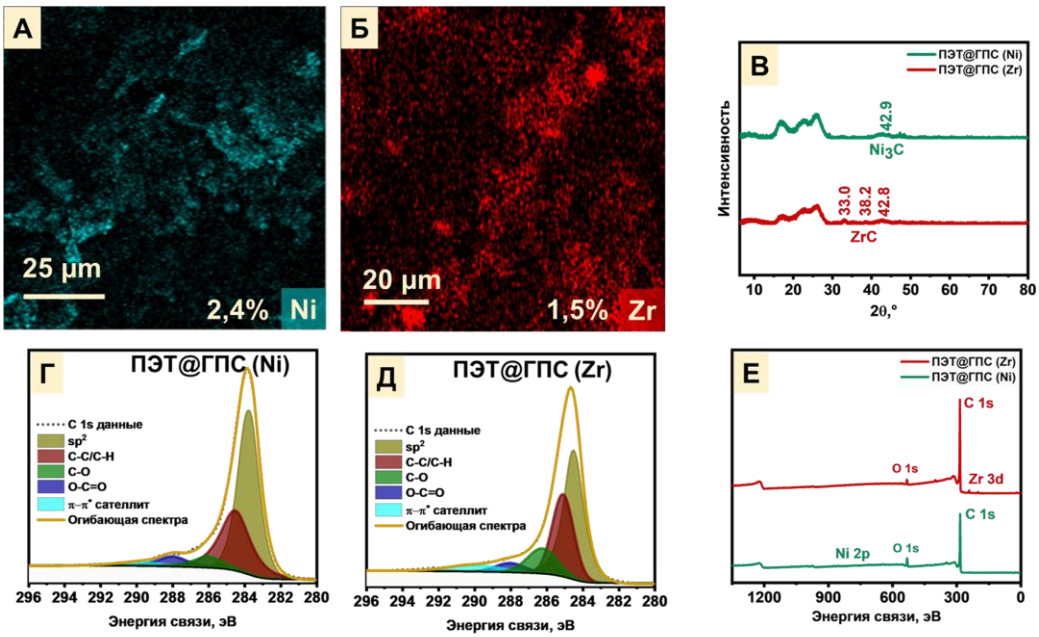


Рис. 2. Исследование гибридных функциональных материалов ПЭТ@ГПС (Me) физико-химическими методами анализа: СЭМ-ЭДС ПЭТ@ГПС (Ni) (А), ПЭТ@ГПС (Zr) (Б); РФА (В). РФэС: C 1s область для ПЭТ@ГПС (Ni) (Г), C 1s область для ПЭТ@ГПС (Zr) (Д), обзорный спектр материалов (Е)

Разработанный метод функциональной переработки вторичного ПЭТ посредством лазер-опосредованной карбонизации МОК на его поверхности позволяет получать гибридные функциональные материалы ПЭТ@ГПС (Me) с внедрёнными в графеноподобный слой частицами карбидов металлов используемых МОК, что делает их перспективными для электроники.

Список литературы

1. Waste PET upcycling to conductive carbon-based composite through laser-assisted carbonization of UiO-66 / D. Kogolev, O. Semyonov, N. Metalnikova [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2023. – Vol. 11, is. 3. – P. 1108–1115.

2. Laser-induced carbonization of Ni-BDC layer on PET: Functional upcycling of polymer wastes towards bend resistive sensor / D. Kogolev, E. Kurtsevich, M. Fatkullin [et al.] // Materials Today Communications. – 2024. – Vol. 39. – P. 108843.

Особенности надмолекулярной структуры солей барбитуровой и 2-тиобарбитуровой кислот с имидазолом

А.П. Лакеев[1,2], Т.С. Сухих[3]
Научный руководитель – канд. хим. наук, доцент, Н.М. Коротченко
[1]Научно-исследовательский институт фармакологии и регенеративной медицины им. Е.Д. Гольдберга, Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН, пр-т Ленина, 3, г. Томск, Россия, 634028
[2]Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия, 634050
[3]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: lakeevs@mail.ru

Барбитураты, в частности барбитуровая (H_2BA) и 2-тиобарбитуровая (H_2TBA) кислоты (рис. 1), уже на протяжении нескольких десятилетий находят применение в кристаллохимическом дизайне различных супрамолекулярных архитектур с потенциально полезными свойствами [1–3]. Прежде всего, это обусловлено их активным участием в реализации разнообразных нековалентных взаимодействий, главным образом водородных связей (ВС). Так, однозарядные анионные формы данных кислот $H(T)BA^-$ содержат два возможных донора (две группы >NH) и пять акцепторов (два атома N и три атома O или два атома N, два атома O и один атом S) ВС. При этом в качестве второго компонента в составе молекулярных барбитуратных комплексов, как правило, выступает органическое основание (фенантролин, бипиридин, лидокаин и др.) [2]. В данном исследовании в роли такого компонента был выбран имидазол (Im), что и определило цель настоящей работы – получение барбитурата и 2-тиобарбитурата имидазолия, установление и изучение особенностей их кристаллической структуры и супрамолекулярной организации.

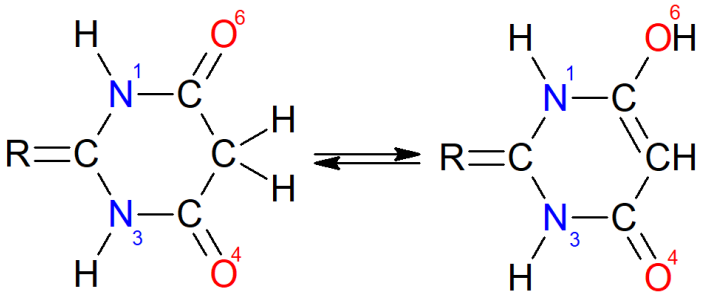


Рис. 1. Структурные формулы кетонной (слева) и енольной (справа) форм барбитуровой (R = O) и 2-тиобарбитуровой (R = S) кислот с нумерацией атомов

Получение монокристаллов вышеназванных солей, пригодных для рентгеноструктурного анализа (РСА), проводили посредством медленного испарения водных растворов, содержащих соответствующие компоненты, как описано в работе [2]. В результате спустя одну или две недели были выделены бледно-оранжевые блочные или бежевые игольчатые кристаллы HIm^+HBA^- (**1**) или HIm^+HTBA^- (**3**) соответственно. Кроме того, испарение капли насыщенного водного раствора **1** на предметном стекле (комнатная температура), предварительно обработанном вазелином, приводило к формированию бледно-желтых блочных кристаллов другого полиморфа HIm^+HBA^- (**2**) [2]. Соединения **1**–**3** были охарактеризованы посредством РСА, элементного CHNS анализа, рентгенофазового и синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии, а также с помощью спектрофотометрии в УФ-области (водные растворы).

Согласно результатам РСА монокристаллов, во всех случаях анионы $H(T)BA^-$ формируют посредством ВС N-H···$O^{4/6}$ бесконечные ленты. Катионы HIm^+, в свою очередь, соединяют эти ленты с помощью ВС N_{Im}-H···$O^{4/6}$ в мотив 2*D*-слоя. Следует отметить, что в структурах **1** (*C*2/*m*, *Z'* = 2) и **2** (*P*-1, *Z'* = 4) расположение соседних анионов HBA^- не является компланарным (величины двугранных углов составляют 7,0 и 11,0° для **1** и 13,0 и 16,6° для **2**), что может быть связано с их специфической кристаллической упаковкой с катионами HIm^+. Кроме того, геометрические характеристики ВС для **2** отличаются от таковых, наблюдаемых в кристаллических структурах других барбитуратов, депонированных к настоящему времени в Кембриджский банк структурных данных. Различия между структурами двух полиморфных модификаций **1** и **2**, а также их сравнительный анализ со структурой **3** ($P2_1/m$, *Z'* = 1) детально описаны в работе [2].

Список литературы

1. Barbituric acids as a useful tool for the construction of coordination and supramolecular compounds / K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, A.M. Maharramov [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. – 2014. – Vol. 265. – P. 1–37.

2. Salts of barbituric and 2-thiobarbituric acids with imidazole: Polymorphism, supramolecular structure, thermal stability and water solubility / A.P. Lakeev, T.S. Sukhikh, I.A. Kurzina [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 47, is. 47. – P. 21790–21803.

3. Лесников М.К. Синтез, структура и свойства комплексов *s*- и 3*d*-металлов с барбитуровыми кислотами : дис. ... канд. хим. наук / М.К. Лесников. – Новосибирск, 2019. – 160 с.

Перспективные прекурсоры радиофармацевтических лекарственных препаратов

А.В. Люляев

Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

e-mail: avl55@tpu.ru

Иодониевые соли являются перспективными предшественниками ряда лекарственных препаратов от дибензооксепинов, используемых в качестве жаропонижающих, антипсихотических и гипертензивных лекарственных средств [1–3], до радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП), являющихся меченными аналогами простых молекул, используемых организмом в ряде метаболитических путей [4].

Прогресс в химии иодониевых солей, являющихся предшественниками (или прекурсорами) РФЛП являются диарилиодониевые соли на основе гексафторфосфатов с длинными алкоксильными защитными группами [5], однако выделение таких солей сопряжено с длительным процессом колоночной хроматографии и их фотолитической деструкцией.

Ключевой целью в изучаемом направлении остаётся получение устойчивых прекурсоров РФЛП строения 1–4, расширение их перечня и их модификация с целью снижения скорости выделения конечного продукта.

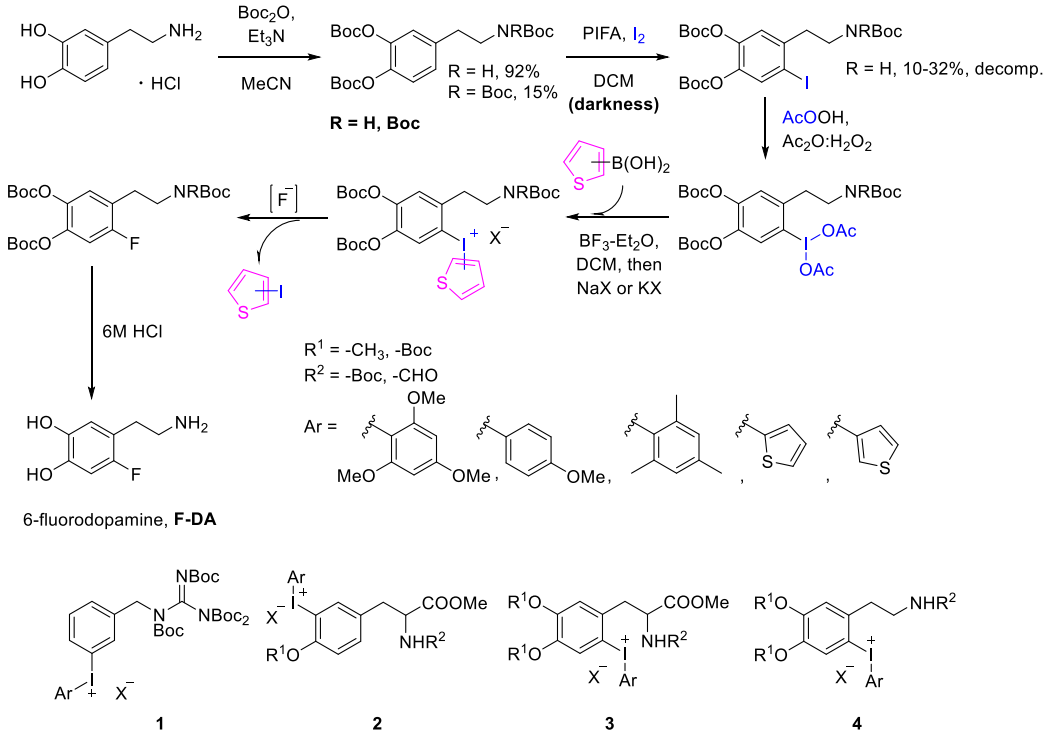


Рис. 1. Путь синтеза 6-фтордофамина и исследуемые иодониевые прекурсоры РФЛП

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-73-20031-П под руководством Юсубова Мехман Сулейман оглы.

Список литературы

1. Synthesis of 2-*N*,*N*-dimethylaminomethyl-2,3,3a,12b-tetrahydrodibenzo-[*b*,*f*]furo[2,3-*d*]oxepin derivatives as potential anxiolytic agents / A.A. Trabanco, J.M. Alonso, J.I. Andrés [et al.] // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 2004. – Vol. 52, is. 2. – P. 262–265.

2. Tricyclics with analgesic and antidepressant activity. 1. [[(Alkylamino)ethyl]thio]dibenz[b,f]oxepins and 10,11-dihydro derivatives / H.H. Ong, J.A. Profitt, V.B. Anderson [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 1980. – Vol. 23, is. 5. – P. 494–501.

3. An orally active anti-apoptotic molecule (CGP 3466B) preserves mitochondria and enhances survival in an animal model of motoneuron disease / Y. Sagot, N. Toni, D. Perrelet [et al.] // British Journal of Pharmacology. – 2000. – Vol. 131, is. 4. – P. 721–728.

4. Radiolabeled (4-fluoro-3-iodobenzyl) guanidine improves imaging and targeted radionuclide therapy of norepinephrine transporter-expressing tumors / A. Yamaguchi, H. Hanaoka, T. Higuchi, Y. Tsushima // The Journal of Nuclear Medicine. – 2018. – Vol. 59, is. 5. – P. 815–821.

5. A mild and general one-pot synthesis of densely functionalized diaryliodonium salts / L. Qin, B. Hu, K.D. Neumann [et al.] // European Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Vol. 2015, is. 27. – P. 5919–5924.

Применение релятивистских методов многоконфигурационной квантовой химии для описания магнитных свойств комплексов Yb(III) с органическими радикалами

С.В. Мальцева, Д.Е. Горбунов, Н.П. Грицан
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: lana.maltseva04@gmail.com

В последние годы возрастает роль направленного поиска новых молекулярных магнитных материалов, перспективных в области микроэлектроники и спинтроники. Большое внимание уделяется, в частности, одномолекулярным магнитам (ОММ), среди которых можно выделить комплексы лантанидов с радикалами [1].

В данной работе теоретически исследованы электронная структура и магнитные свойства комплекса иттербия (Yb^{III}) с органическим тиадиимидным анион-радикалом с использованием релятивистских многоконфигурационных методов квантовой химии. На начальном этапе методом SA-CASSCF была рассчитана структура и свойства энергетических уровней, которая была уточнена при учете динамической электронной корреляции методом NEVPT2. Скалярные релятивистские эффекты учтены при использовании гамильтонианов ZORA, DKH, X2C. Спин-орбитальное взаимодействие учтено вне рамок теории возмущения методом SOC-QDPT. Результаты проведенных расчетов были использованы для вычисления молекулярной магнитной восприимчивости (χ) данного комплекса, измеренной ранее экспериментально и имеющей характерный вид с максимумом при $T_{макс}$ = 280 К и $\chi_{макс}$ = 0,006 см^3/моль [2].

Анализ результатов расчетов показывает, что температурная зависимость χ определяется заселенностью четырех нижних магнитных подуровней, которые возникают из-за обменного взаимодействия нижнего крамерсова дублета катиона иттербия с радикалом. При этом учитывается как изотропное, так и асимметричное обменное взаимодействие.

Все используемые гамильтонианы при расчетах методом SA-CASSCF приводят к одинаковому виду зависимости χ(T) с $T_{макс}$ = 30 K (χ_{max} = 0,416 см^3/моль). Учет динамической корреляции с использованием гамильтонианов ZORA или DKH2 приводит к $T_{макс}$ = 67 K, χ_{max} = 0,018 см^3/моль, а для гамильтониана X2C $T_{макс}$ = 73 K, $\chi_{макс}$ = 0,017 см^3/моль. Таким образом, было достигнуто качественное, но не количественное согласование расчета с экспериментом, наилучшее приближение получено с гамильтонианом X2C с учетом динамической корреляции и расширенным базисом для Yb.

Благодарности

Авторы благодарят РНФ (проект № 22-13-00077) за финансовую поддержку.

Список литературы

1. Benelly C. Introduction to molecular magnetism: From transition metals to lanthanides / C. Benelly, D. Gatteschi. – Weinheim : Wiley-VCH, 2015. – 520 p.

2. The first lanthanide complexes with a redox-active sulfur diimide ligand: Synthesis and characterization of [$LnCp^*_2(RN=)_2S$], Ln = Sm, Eu, Yb; R = $SiMe_3$ / S.V. Klementyeva, N.P. Gritsan, M.M. Khusniyarov [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2017. – Vol. 23, is. 6. – P. 1278–1290.

Синтез и характеристика Ga-допированных наноструктур как платформы для комбинированной терапии рака

А.М. Маматова, А.И. Бакшеев, Р.В. Чернозем
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: amm25@tpu.ru

Введение: распространение онкологических заболеваний представляет собой серьёзную проблему в современной медицине. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), в 2022 году рак стал причиной смерти около 10 миллионов людей во всём мире [1]. Такая статистика обуславливает необходимость разработки новых высокоэффективных материалов и методов диагностирования и лечения рака. Согласно исследованиям, эффективным может оказаться метод терапии, основанный на взаимодействии раковых клеток с ионами трехвалентного галлия [2]. Наиболее широко применяемыми соединениями галлия в клинической практике являются нитрат, мальтолат и хлорид [3], которые вводятся внутривенно в форме солевых растворов. Однако данный подход обладает существенными ограничениями, включая выраженную нефротоксичность нитрата галлия, способную приводить к острой или хронической почечной недостаточности. Кроме того, эффективность транспорта ионов галлия значительно снижается при повышенной концентрации ионов железа в плазме крови. В связи с этим, перспективным направлением представляется разработка систем направленной доставки на основе наночастиц (НЧ) магнетита, допированных ионами галлия. Таким образом, целью настоящей работы является синтез НЧ магнетита, допированных галлием, и исследование влияния параметров синтеза на их функциональные характеристики для создания перспективных функциональных материалов, применимых в тераностике онкологических заболеваний.

Материалы и методы: НЧ магнетита, допированные галлием, были синтезированы сольвотермальным методом. При проведении синтеза, навески солей $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $Ga_2(SO_4)_3$ растворяли в этиленгликоле с добавлением $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ для стабилизации электрического заряда. Полученная смесь перемешивалась на магнитной мешалке при до образования гомогенного коричневого раствора, после чего раствор был перелит в автоклав, где происходило формирование наночастиц в течение 20 часов. Температура синтеза варьировалась между значениями 200, 220 и 240 °C с целью определения оптимального режима синтеза. Структура и фазовый состав НЧ были исследованы с помощью рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Для измерения намагниченности был использован вибрационный метод.

Результаты: при всех температурах синтеза формируется шпинельная структура магнетита, допированного галлием. При 220 °С наблюдается наименьшее содержание побочных продуктов, а также самое высокое значение намагниченности – 51 эме/г.

Заключение: в результате проведенных исследований установлены закономерности формирования НЧ магнетита, допированного галлием, сольвотермальным методом. Доказано наличие у полученных образцов магнитных свойств, а также выявлено, что наименьшее формирование побочных фаз и наилучшие магнитные свойства проявляются при температуре синтеза 220 °С.

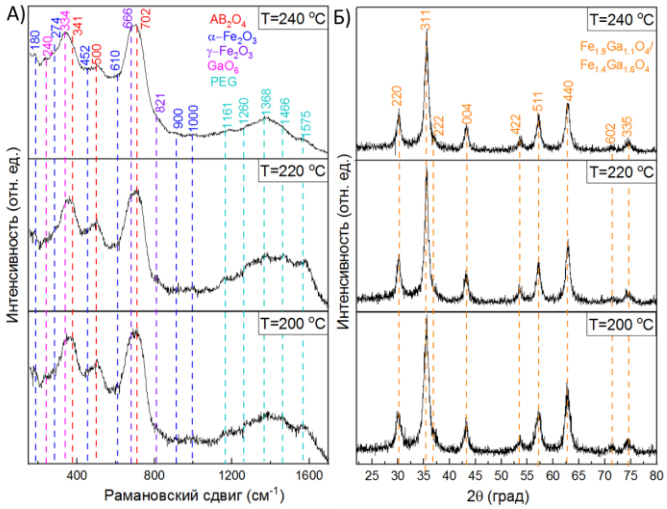


Рис. 1. КРС-спектры (А) и дифрактограммы (Б) образцов НЧ FGO, полученных сольвотермальным методом при температурах синтеза 200 °С, 220 °С и 240 °С

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-15-2021-588 от 01.06.2021), а также гранта РНФ № 24-43-00171.

Список литературы

1. Global cancer statistics 2022: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries / F. Bray, M. Laversanne, H. Sung [et al.] // CA: A Cancer Journal for Clinicians. – 2024. – Vol. 74, is. 3. – P. 229–263.

2. Jakupec M.A. Gallium in cancer treatment / M.A. Jakupec, B.K. Keppler // Current Topics in Medicinal Chemistry. – 2004. – Vol. 4, is. 15. – P. 1575–1583.

3. Peng X.-X. Gallium (III) complexes in cancer chemotherapy / X.-X. Peng, S. Gao, J.-L. Zhang // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 2022, is. 6. – P. e202100953.

Новые материалы на основе полимеров с перестраиваемой матрицей

Е.Э. Манапова
Научный руководитель – канд. хим. наук, доцент, А.А. Троян
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: 2865735@gmail.com

В современном материаловедении развивается новый класс полимеров – витримеры, представляющие собой полимеры с уникальными свойствами, обусловленными перестраиваемой сетчатой структурой. Эти материалы сочетают в себе прочность и долговечность традиционных реактопластов с возможностью повторного формирования, самовосстановления и переработки благодаря динамическим химическим связям [1].

Эпоксидные витримеры на основе новых биоосновных отвердителей с введением катализаторов, обеспечивающих реакцию переэтерификации, демонстрируют улучшенные механические характеристики и высокую термостабильность. Акцент на разработку новых составов эпоксидных витримеров открывает широкие возможности для создания умных, экологичных и многофункциональных полимерных систем, востребованных в авиастроении, электронике и других высокотехнологичных отраслях. Это направление становится особенно актуальным в контексте растущих требований к устойчивости и возможности вторичной переработки полимеров.

Целью исследования является получение новых «умных» материалов с перестраиваемой полимерной матрицей, которые обладают эффектом памяти формы, способны к самовосстановлению и переработке.

В работе для получения эпоксидных витримеров использовали ДГЭБА (диглицидиловый эфир бисфенола А) в качестве мономера, а также дикарбоновые кислоты и их ангидриды в качестве сшивающих агентов реакций отверждения. Для ускорения и обеспечения возможности протекания реакций переэтерификации использовали катализатор межцепного обмена на основе солей металлов. Для получения эпоксидных витримеров все компоненты поочередно вносили в реакционную ёмкость, затем нагревали при 100 °С в течение 10 минут. Полученную смесь отверждали в муфельной печи при 120–200 °С в течение 1,5–4 часов. Изменяя состав и условия реакции, можно получить материалы с различными свойствами – от высокопрочных до высокоэластичных.

Полученные эпоксидные витримеры анализировали методом ИК-спектроскопии: исчезновение полосы поглощения при 915 $см^{-1}$ указывает на полное расходование эпоксидной группы, содержащейся в исходном

мономере, а появление новых полос на спектре при 3422 $см^{-1}$ и 1733 $см^{-1}$ связано с образованием гидроксильных и карбонильных групп [2].

Самозаживление материала обеспечивается протеканием реакции переэтерификации, активируемой при температуре выше температуры витримеризации, при которой сложноэфирные и гидроксильные группы с катализатором обмениваются связями, достигая динамического равновесия.

Было установлено, что использование отвердителей с разной длиной углеродного линкера изменяет свойства полимерной матрицы витримера: с увеличением длины линкера повышается подвижность и эластичность материала, что расширяет область применения эпоксидных витримеров, например, в защитных покрытиях и гибкой электронике.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность доцентам Томского политехнического университета А.А. Троян и Л.С. Сорока.

Список литературы

1. Catalytic control of the vitrimer glass transition / M. Capelot, M.M. Unterlass, F. Tournilhac, L. Leibler // ACS Macro Letters. – 2012. – Vol. 1, is. 7. – P. 789–792.

2. Liu W. Catalyst selection, creep, and stress relaxation in high-performance epoxy vitrimers / W. Liu, D.F. Schmidt, E. Reynaud // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – Vol. 56, is. 10. – P. 2667–2672.

Искусственный перикард из политетрафторэтилена (ПТФЭ) изготовленный методом электроформования: Исследование местной реакции тканей при имплантации

Е.Ю. Мельник[1], Ш.Д. Ахмедов[2], В.А. Луговский[2], И.В. Степанов[2], М.А. Ионова[2], Б.Н. Козлов[2], В.М. Бузник[3], Е.Н. Больбасов[1]

[1]Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

[2]Научно-исследовательский институт кардиологии, Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН, ул. Киевская, 111А, г. Томск, Россия, 634012

[3]Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия, 634050

e-mail: eym13@tpu.ru

Искусственный перикард, изготовленный из политетрафторэтилена методом электроформования, представляет собой перспективный материал для использования в сердечно-сосудистой хирургии, особенно при необходимости повторных операций на сердце. Одним из ключевых факторов, определяющих возможность его клинического применения, является его структура [1, 2]. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования, направленного на изучение влияния структуры искусственного перикарда, изготовленного методом электроформования, на местную реакцию тканей после имплантации. Проведенные морфологические и гистологические исследования показали, что образец со сферической структурой вызывает наименьшую воспалительную реакцию по сравнению с коммерчески доступным продуктом компании Gore® и образцом с волокнистой структурой, изготовленным методом электрофомования, что свидетельствует о его потенциальных преимуществах в минимизации воспалительного эффекта и улучшении биосовместимости. Полученные данные подчеркивают важность оптимизации структуры искусственного перикарда для повышения его функциональных характеристик и снижения риска осложнений после имплантации, что открывает новые перспективы для его применения в клинической практике.

Список литературы

1. *In vitro* and *in vivo* evaluation of electrospun cellulose acetate/gelatin/hydroxyapatite nanocomposite mats for wound dressing applications / H. Samadian, M. Salehi, S. Farzamfar [et al.] // Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology. – 2018. – Vol. 46, is. sup1. – P. 964–974.

2. Pham Q.P. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review / Q.P. Pham, U. Sharma, A.G. Mikos // Tissue Engineering. – 2006. – Vol. 12, № 5. – P. 1197–1211.

Псевдоциклические иодониевые соли в фоторедокс-катализируемой реакции формального [n+1]-циклоприсоединения изонитрилов

Н.М. Метальникова, Н.С. Антонкин, П.С. Постников
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: nmm12@tpu.ru

Диарилиодониевые соли являются соединениями, наиболее часто выступающими в роли высокореакционно способных арилирующих агентов [1]. Более того, они эффективно применяются в многокомпонентных реакциях и каскадных реакциях арилирования/циклизации [2].

Сравнительно недавно в нашей научной группе был разработан метод арилирования изонитрилов с помощью иодониевых солей с последующим присоединением воды [3]. Данное превращение позволяет образовывать амидный фрагмент через образование C-C связи в условиях фоторедокс-катализа с использованием как симметричных, так и несимметричных иодониевых солей (рис. 1, А).

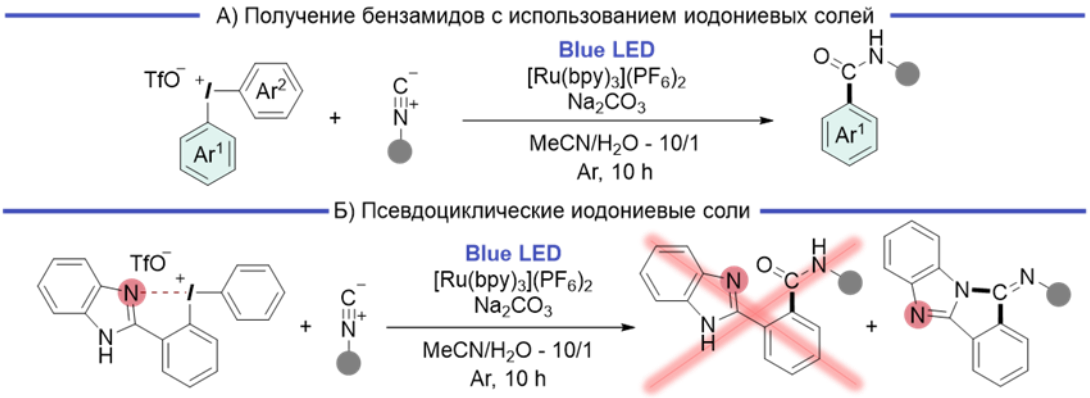


Рис. 1. А – Синтез бензамидов в условиях фоторедокс-катализа; Б – Синтез с псевдоциклической иодониевой солью

Среди несимметричных иодониевых солей особый интерес представляют псевдоциклические производные. Благодаря лучшей растворимости и более высокой термостабильности они обладают значительным потенциалом применения в органическим синтезе [4]. Однако их реакционная способность в условиях фоторедокс-катализа оставалась неисследованной. В ходе проведённых экспериментов с *N*-координированной диарилиодониевой солью оказалось, что подобные соли демонстрируют уникальную реакционную способность и вместо амида образуется продукт реакции формального [4+1]-циклоприсоединения (рис. 1, Б). Подобная реакционная способность является редкой для линейных иодониевых солей. Опубликовано лишь несколько примеров [4+2]-циклоприсоединения при нагреве и

в присутствие солей меди [5, 6], а [4+1]-циклоприсоединения с участием диарилиодониевых солей и вовсе неизвестны.

Таким образом, нами разработан метод формального [n+1]-циклоприсоединения с использованием *N*-координированных диарилиодониевых солей, который открывает перспективы для синтеза широкого ряда гетероциклических соединений (рис. 2).

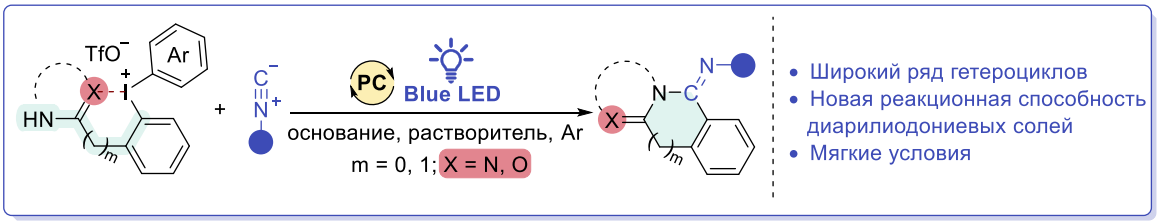


Рис. 2. Реакция формального [n+1]-циклоприсоединения

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-73-20031-П).

Список литературы

1. Fañanás-Mastral M. Copper-catalyzed arylation with diaryliodonium salts // Synthesis. – 2017. – Vol. 49, is. 09. – P. 1905–1930.

2. Pan C. Diaryliodonium salts enabled arylation, arylocyclization, and aryl-migration / C. Pan, L. Wang, J. Han // The Chemical Record. – 2023. – Vol. 23, is. 10. – P. e202300138.

3. Photoredox-catalyzed arylation of isonitriles by diaryliodonium salts towards benzamides/ N.M. Metalnikova, N.S. Antonkin, T.K. Nguyen [et al.] // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2025. – Vol. 21, is. 1. – P. 1480–1488.

4. Yoshimura A. Synthetic applications of pseudocyclic hypervalent iodine compounds / A. Yoshimura, M.S. Yusubov, V.V. Zhdankin // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2016. – Vol. 14, is. 21. – P. 4771–4781.

5. Design, development and applications of copper-catalyzed regioselective (4+2) annulations between diaryliodonium salts and alkynes / W. Wang, J. Zhou, C. Wang [et al.] // Communications Chemistry. – 2022. – Vol. 5, is. 1. – P. 145.

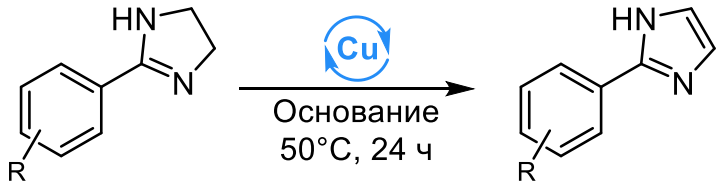
6. Synthesis of phenanthridine derivatives *via* cascade annulation of diaryliodonium salts and nitriles / J. Li, H. Wang, J. Sun [et al.] // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2014. – Vol. 12, is. 40. – P. 7904–7908.

Кислород воздуха в роли зелёного окислителя в реакции дегидрирования имидазолинов

К.А. Мячина, Н.С. Солдатова, П.С. Постников
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: kam39@tpu.ru

Обладая высокой природной распространённостью и экологической безопасностью, молекулярный кислород представляет собой один из наиболее перспективных окислителей для реакций C-C-функционализации [1]. Его использование позволяет избежать образования токсичных отходов, что, в сочетании с экономической эффективностью, делает его крайне привлекательным решением для задач органического синтеза. В частности, это открывает новые возможности для модификации гетероциклических фрагментов, играющих ключевую роль во многих биологически активных соединениях [2].

Нами разработан мягкий и высокоэффективный каталитический метод окисления имидазолинов в ценные 2-арилимидазолы с использованием атмосферного кислорода в качестве экологичного окислителя и коммерчески доступного $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в качестве катализатора.



23 примера
выходы от 52% до 98%

R = Me, Hal, OMe, OEt, $COOCH_3$, NO_2, CN, CF_3

Рис. 1. Схема реакции окисления имидазолинов до имидазолов

Благодарности
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-73-20031-П.

Список литературы

1. Sterckx H. Catalytic aerobic oxidation of C(sp^3)-H bonds / H. Sterckx, B. Morel, B.U.W. Maes // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – Vol. 58, is. 24. – P. 7946–7970.

2. An update on the nitrogen heterocycle compositions and properties of U.S. FDA-approved pharmaceuticals (2013–2023) / C.M. Marshall, J.G. Federice, C.N. Bell [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 2024. – Vol. 67, is. 14. – P. 11622–11655.

Высоконаполненные биметаллические Ni-Co катализаторы для деоксигенации модельных соединений лигнина в реакциях переноса водорода

Д.Е Насохов, А.А. Филиппов, Н.С. Нестеров, О.Н. Мартьянов
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: d.nasokhov@catalysis.ru

Лигнин – широко распространённый в природе вид растительной биомассы, содержащий значительное количество ароматических групп, что делает его потенциальным сырьём для получения различных углеводородов и циклогексанола, являющихся востребованным сырьём для тяжелого органического синтеза, в ходе которого получают различные виды топлива, полимеры, растворители и химикаты [1]. Пиролиз лигнина позволяет получать «бионефть», представляющую собой сложную смесь различных низкомолекулярных фенольных производных. Важно отметить, что данные пиролизные масла не пригодны для использования в промышленности ввиду высокого содержания кислорода, существенная часть которого представлена в виде крайне прочных эфирных мостиков.

Гидродеоксигенация – привлекательная стратегия для очистки упомянутых смесей от кислородных гетероатомов, однако, использование молекулярного водорода сопряжено с рядом экономических и технологических трудностей, в частности, с высокими затратами на транспортировку и хранение H_2. Реакции переноса водорода (РПВ) – перспективная альтернатива классическому гидрированию, в которых происходит перенос атомов водорода на субстрат с донорных молекул, например, спиртов [2]. Катализаторами РПВ могут выступать нанесённые металлические системы, такие как, никелевые катализаторы, однако, монометаллические системы, как правило, являются низкоселективными, что приводит к образованию насыщенных эфирных соединений, которые практически не подвергаются дальнейшим превращениям [3]. Таким образом, одной из возможных стратегий для повышения селективности РПВ может быть замедление прямого насыщения ароматических колец фенольных производных. Биметаллические катализаторы могут проявлять большую селективность по сравнению монометаллическими за счёт различных геометрических и электронных эффектов [4].

В данном докладе сообщается о серии высоконаполненных Ni-Co и монометаллических катализаторов, приготовленных методом соосаждения в среде сверхкритического CO_2. Приготовленные катализаторы были исследованы современными физико-химическими методами и испытаны в РПВ с модельными соединениями лигнина – анизолом и гваяколом при использовании изопропилового спирта в качестве донора водорода.

Добавление кобальта к никелю в составе активного каталитического компонента способствовало повышению селективности по продуктам полной или частичной деоксигенации как в случае анизола, так и гваякола. При помощи кинетического анализа было показано, что для гваякола прирост селективности обусловлен как подавлением дearоматизации, так и ускорением отщепления -OMe группы. В то время как прирост селективности по анизолу был обусловлен более сильным подавлением реакции дearоматизациии, чем деоксигенации.

Благодарности

Работа была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного финансирования Института катализа им. Г.К. Борескова (проект № FWUR-2024-0043).

Список литературы

1. Upton B.M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective / B.M. Upton, A.M. Kasko // Chemical Reviews. – 2016. – Vol. 116, is. 4. – P. 2275–2306.

2. Gilkey M.J. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading / M.J. Gilkey, B. Xu // ACS Catalysis. – 2016. – Vol. 6, is. 3. – P. 1420–1436.

3. Catalytic guaiacol hydrodeoxygenation in supercritical fluids: A review / S. Valizadeh, B. Valizadeh, J. Lee, Y.-K. Park // ChemCatChem. – 2025. – Vol. 17, is. 5. – P. e202401390.

4. Nakaya Y. Catalysis of alloys: Classification, principles, and design for a variety of materials and reactions / Y. Nakaya, S. Furukawa // Chemical Reviews. – 2023. – Vol. 123, is. 9. – P. 5859–5947.

Перспективы илидов иодония на основе циклических соединений иода (III) в синтезе гетероциклов с использованием производных мочевин

Д.М. Носков, И.А. Миронова
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: noskov_dm@mail.ru

Илиды иодония являются универсальными и стабильными реагентами в органическом синтезе. Недавнее применение илидов иодония в основном сосредоточено на реакциях циклизации, С-Н трансформации, дифункционализации алкенов и реакциях радиофторирования для получения биологически и фармакологически активных гетероциклических соединений [1]. Хотя в последнее время был достигнут большой прогресс в изучении илидов иодония, все еще есть широкий простор для дальнейшего изучения.

Особый интерес вызывают реакции илидов иодония с различными производными мочевины, в частности с тиомочевинами, что позволяет получать различные тиазолы с высокими выходами [2]. Хорошо известно, что данные вещества являются важными соединениями в медицинской химии благодаря их широкому спектру биологической активности. Этот тип гетероциклов показал широкий спектр фармакоактивных свойств, таких как противовоспалительные, противотуберкулезные, антибактериальные, фунгицидные, местные анестетические, транквилизаторы, инсектицидные, противомикробные, противоопухолевые и диуретические [3].

Нами же были впервые получены тиазолы **5** посредством реакции тиомочевины **4** и илидов иодония **3**, полученных на основе циклических соединений поливалентного иода **1**, таких как 2-иодозилбензойная кислота и 2-иодозилбензолсульфокислота (схема 1), а также впервые подтверждены структуры полученных соединений не только методами ЯМР-спектроскопии, но и РСА. Разработанная методика является удобным и экологичным методом синтеза тиазолов **5** с высокими выходами, которые потенциально обладают биологической активностью. В дальнейшем планируется расширить применимость найденной реакции на другие производные мочевины.

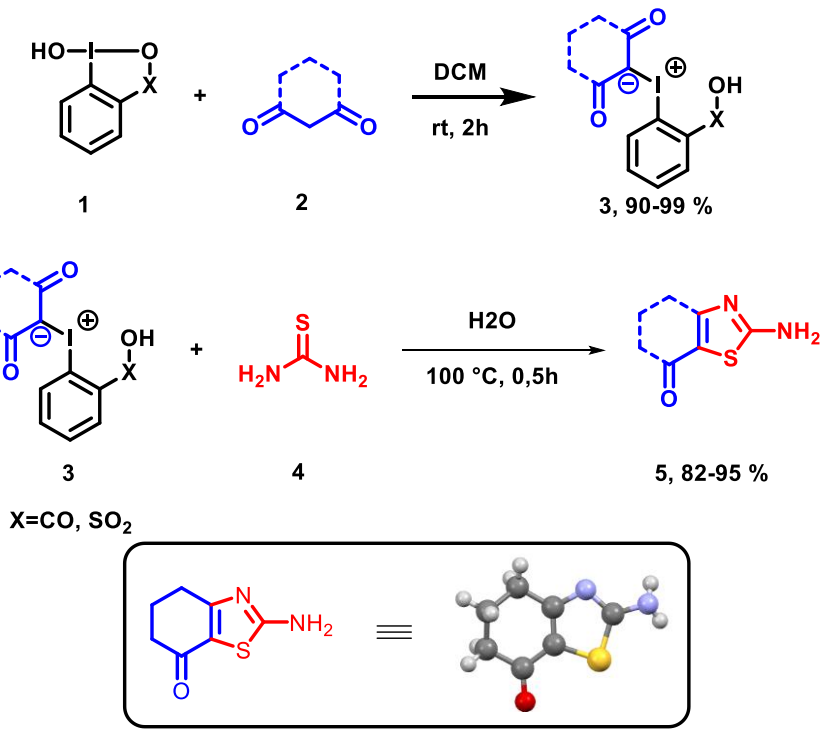


Схема 1. Получение тиазолов на основе новых илидов иодония

Благодарности

Работа выполняется при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-20031-П).

Список литературы

1. Transition-metal-catalyzed directed C-H bond functionalization with iodonium ylides: A review of the last 5 years / J. Liao, D. Kong, X. Gao [et al.] // Molecules. – 2024. – Vol. 29, is. 15. – P. 3567.

2. Kamproudi H. Synthesis of thiazoles from the reaction of phenyliodonium ylids of cyclic β-dicarbonyl compounds with thioureas / H. Kamproudi, S. Spyroudis, P. Tarantili // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 1996. – Vol. 33, is. 3. – P. 575–578.

3. Pharmaceutical perspectives of thiazole analogues: An overview / A.R. Patil, B.C. Yallur, S. Chinnam [et al.] // Results in Chemistry. – 2024. – Vol. 12. – P. 101820.

Комплексы цинка (II) с аминофенилбензотиазольными лигандами: Структурные и спектроскопические аспекты

В.Е. Оленников[1,2], Т.С. Сухих[1]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Новосибирский государственный педагогический университет, ул. Вилюйская, 28, г. Новосибирск, Россия, 630126

e-mail: vaceslavolennikov845@gmail.com

В данной работе представлены результаты исследования координационных соединений цинка (II), содержащих производные аминофенилбензотиазола в качестве лигандов. Основное внимание уделено двум классам соединений: комплексам с аминофосфиноксидными производными и соединениям на основе симметричных формамидинов.

Синтезированные нами комплексы цинка с аминофосфиноксидными лигандами (рис. 1) способны существовать в двух фазовых состояниях – кристаллическом и аморфном. Примечательно, что эти фазы демонстрируют принципиально разные механизмы люминесценции: кристаллическая форма проявляет интенсивную ESIPT-флуоресценцию с большим стоксовым сдвигом (максимум эмиссии при 600–610 нм), тогда как аморфная фаза характеризуется фосфоресценцией при комнатной температуре (RTP; максимум при 560 нм). Установлено, что переход между этими состояниями является полностью обратимым при воздействии органическими растворителями, что открывает перспективы создания на основе этих соединений молекулярных переключателей с визуально детектируемым откликом [1].

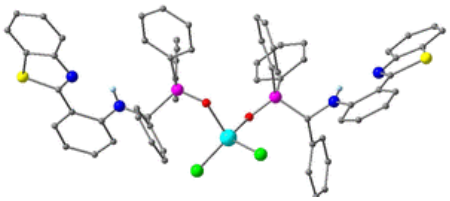


Рис. 1. Структура комплекса цинка с аминофосфиноксидом

Вторая часть исследования посвящена комплексам цинка с формамидиновыми лигандами, содержащими фенилбензотиазольный фрагмент. В ходе работы нами синтезирован и охарактеризован ряд новых соединений с галогенидами цинка. Рентгеноструктурный анализ показал наличие шестичленных металлоциклов, в которых ион цинка координирован одновременно атомом азота бензотиазольного фрагмента и азотом имино-группы лиганда.

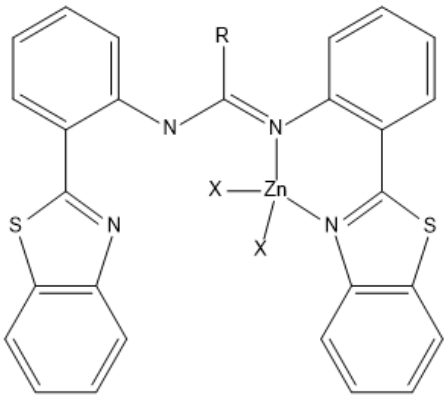


Рис. 2. Скелетная формула комплексов цинка с формамидином
X = F, Cl, Br, I; R = H, t-Bu

Люминесцентные свойства исследованных соединений демонстрируют выраженную зависимость от природы координированного аниона (F^-, Cl^-, Br^-, I^-). Все синтезированные комплексы проявляют интенсивную люминесценцию в видимой области спектра, механизм которой может заключаться в сочетании межлигандного переноса заряда (LLCT) и процесса переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT).

Особо следует отметить, что комбинирование в одном соединении нескольких различных механизмов люминесценции (ESIPT, LLCT и RTP) открывает новые возможности для тонкой настройки фотофизических характеристик материалов путем направленного изменения их молекулярной и надмолекулярной структуры.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-23-00389.

Список литературы

1. Molecular switches guided by a reversible access to room-temperature phosphorescence and ESIPT fluorescence / V.E. Olennikov, V.V. Zvereva, V.V. Kriventsov [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2025. – Vol. 64, is. 14. – P. 6964–6976.

Трифторметилированные фуллерены в ПВДФ: Новый гибридный материал для регенеративной тканевой инженерии

Д.А. Петрухин[1], В.Д. Сальников[1], К.Э. Магомедов[1], С.И. Сулейманов[2], В.Н. Антипова[1], В.Г. Колесникова[1], А.А. Игнатов[1], Н.А. Романова[3], А.А. Горюнков[3], Р.Т. Усманов[4], М.В. Ломова[5], А.С. Омельянчик[1], В.В. Родионова[1]

[1]Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, ул. Александра Невского, 14, Калининград, Россия, 236041

[2]Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, Россия, 367015

[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Колмогорова, 1, Москва, Россия, 119991

[4]Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, г. Иркутск, Россия, 664033

[5]Научный медицинский центр Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского, ул. Большая Казачья, 112А, г. Саратов, Россия, 410012

e-mail: dapetruhin@stud.kantiana.ru

Процесс трифторметилирования был использован для функционализации фуллеренов C_{60}, выступающих наполнителем для полимерных композитов состава «фуллерен/ПВДФ» с увеличенной долей β-фазы для будущих биосенсорных устройств и систем тканевой инженерии с уникальными физико-химическими свойствами [1]. Впервые было продемонстрировано совпадение их свойств в эксперименте и квантово-химическом моделировании. Введение углеродных наполнителей в полимерные матрицы затруднено из-за слабой адгезии на границе раздела фаз, но необходимо для широкого варьирования активных групп на поверхности покрытий и улучшения свойств композитов. Мы предлагаем использовать модифицированные фуллерены для усиления межмолекулярных взаимодействий в поливинилиденфториде (ПВДФ). Были изготовлены две серии композитов на основе ПВДФ с переменными концентрациями C_{60} и трифторметил[C_{60}]фуллеренов в форме S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ (0,0–0,7 масс. %) методом литья из раствора с последующим формованием ракельным ножом. Наши экспериментальные результаты показывают, что присутствие молекул C_{60} индуцирует образование пьезоэлектрической β-фазы ПВДФ в нерастянутых пленках, в то время как содержание γ-фазы уменьшается, и этот процесс можно контролировать с помощью трифторметилирования. Экспериментальные данные коррелируют с результатами квантово-химического моделирования, в ходе которого было выявлено усиление взаимодействия ПВДФ с функционализированными

фуллеренами. Кроме того, была проведена первоначальная биологическая проверка композитов на культуре мезенхимальных стволовых клеток человека, чтобы оценить применимость этих материалов в области регенеративной медицины и тканевой инженерии.

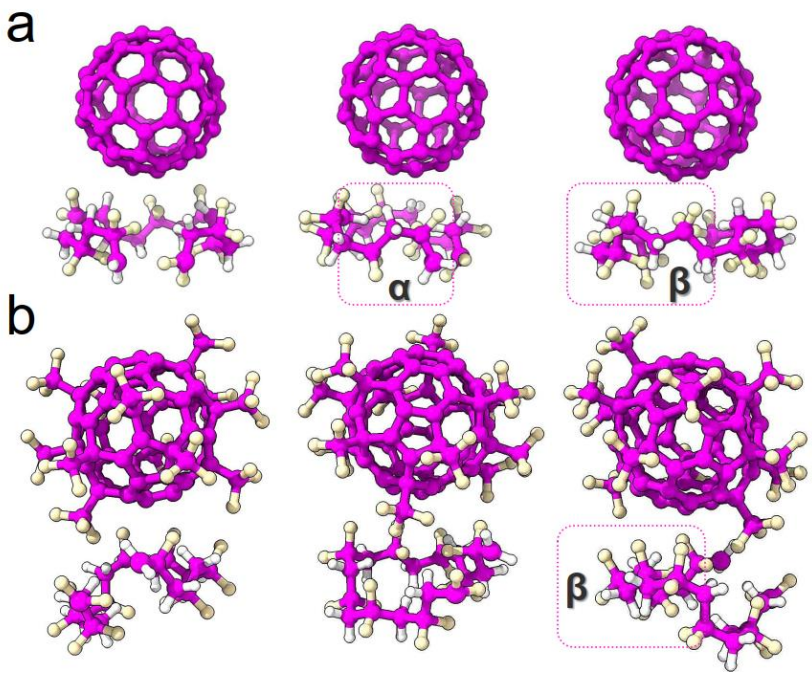


Рис. 1. Углы наклона построенных моделей показывают различия в конформационных превращениях полимерной цепи с C_{60} (а) и с S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ (б)

Благодарности

Работа Сулейманова С.И. была выполнена в рамках Государственного задания № FMSW-2025-0046. А.А. Горюнков и Н.В. Романова выражают благодарность проекту «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (№ 121031300039-1) за поддержку в части синтеза S_6-$C_{60}(CF_3)_{12}$ и его спектрального анализа. Авторы благодарят Центр развития одаренных детей (г. Калининград) за предоставленную возможность провести сканирующую электронную микроскопию образцов.

Список литературы

1. Yáñez-Sedeño P. Fullerenes in electrochemical catalytic and affinity biosensing: A review / P. Yáñez-Sedeño, S. Campuzano, J.M. Pingarrón // Journal of Carbon Research. – 2017. – Vol. 3, is. 3. – P. 21.

Разработка и исследование сорбентов на основе двойных гидроксидов лития и алюминия с легированием переходными металлами для извлечения лития из растворов

Н.А. Попонина, М.А. Мошкова
Университет ИТМО, Кронверкский пр-т, 49А, Санкт-Петербург, Россия, 197101
e-mail: poponina@scamt-itmo.ru

В последние десятилетия наблюдается стремительный рост потребности в литии, обусловленный увеличением производства аккумуляторных батарей для электромобилей, портативной электроники и систем хранения энергии. Литий считается стратегическим элементом, и его запасы на планете ограничены. В связи с этим особое значение приобретает разработка эффективных методов его добычи из различных источников. Традиционные методы извлечения лития включают кристаллизацию из рассолов, электролиз, экстракцию. Однако эти технологии требуют значительных энергетических затрат, сопровождаются экологическими рисками и зачастую имеют низкую селективность к литию по сравнению с другими компонентами растворов.

Одним из перспективных направлений является использование сорбционных методов – процессов, основанных на адсорбции лития на специальных материалах-сорбентах. Такие материалы должны обладать высокой емкостью, селективностью к литию, стабильностью при многократном использовании и возможностью регенерации [1, 2].

На сегодняшний день в качестве сорбентов используют различные виды гидроксидов, оксидов, силикагеля, активированный уголь и другие материалы. Особый интерес представляют слоистые гидроксиды двух металлов. Они характеризуются высокой пористостью, наличием активных центров и возможностью модификации поверхности для повышения селективности.

В данной работе рассматривается создание новых сорбентов на основе двойных гидроксидов лития и алюминия с легированием переходными металлами (Fe, Zn, Ni, Co). Предполагается, что такие материалы смогут обеспечить высокую эффективность сорбции лития за счет наличия дополнительных активных центров и увеличения стабильности кристаллической структуры [3–5].

Максимальную сорбционную емкость образцов определяли динамическим методом. Образцы с легированием цинком показали емкость до 12,48 мг/г, железом – 9,01 мг/г, кобальтом – 16,13 мг/г, никелем – 15,74 мг/г. Эффективность каждого модифицированного сорбента значительно выше эффективности немодифицированного материала (5,67 мг/г).

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания национального проекта «Наука и университеты» № FSER-2025-0016.

Список литературы

1. Nassar N.T. Investigation of U.S. Foreign reliance on critical minerals – U.S. geological survey technical input document in response to executive order № 13953 signed September 30, 2020 / N.T. Nassar, E. Alonso, J.L. Brainard. – Reston, 2020. – 37 p. – URL: https://clck.ru/3No8eV/ (access date: 22.08.2025).

2. Swain B. Recovery and recycling of lithium: A review // Separation and Purification Technology. – 2017. – Vol. 172. – P. 388–403.

3. Adsorbents for lithium extraction from salt lake brine with high magnesium/lithium ratio: From structure-performance relationship to industrial applications / L. Zhang, T. Zhang, S. Lv [et al.] // Desalination. – 2024. – Vol. 579. – P. 117480.

4. Cooperative lithium sorption in doped layered double hydroxides is modulated by colloidal (dis)assembly / M.L. Whittaker, W. Dong, K. Li [et al.] // Chemistry of Materials. – 2023. – Vol. 35, is. 10. – P. 3931–3940.

5. Doping engineering of lithium-aluminum layered double hydroxides for high-efficiency lithium extraction from salt lake brines / L. Zhang, T. Zhang, Y. Zhao [et al.] // Nano Research. – 2024. – Vol. 17, is. 3. – P. 1646–1654.

Функциональные энергонасыщенные материалы на базе 1,2,5-оксадиазоло[3,4-b]пиразинового каркаса

С.В. Портнов[1,2], А.Д. Шуваев[1], Л.Л. Ферштат[1,2]
[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
[2]Высшая школа экономики, ул. Мясницкая, 20, Москва, Россия, 101000
e-mail: sv_portnov@mail.ru

Актуальным и востребованным направлением современного материаловедения является разработка и совершенствование подходов к созданию энергонасыщенных молекулярных систем и композиций. Требования, предъявляемые к передовым материалам, включают в себя комбинацию выдающихся показателей эффективности и повышенную безопасность использования. Многолетний опыт исследователей в релевантной области демонстрирует принципиальную роль богатых азотом и кислородом гетареновых структурных блоков при молекулярном дизайне подобных соединений. Один из классических подходов к синтезу перспективных энергоемких веществ заключается в сборке полиядерных конденсированных архитектур и гибридно-связанных ансамблей. В то же время, тенденцией последних лет в данной области можно считать создание структур с высоким вкладом невалентных взаимодействий – клатратов, комплексов и сокристаллов. Подобное нововведение позволяет снизить потребность в синтетической модификации якорной молекулы для тонкой настройки физико-химического профиля целевого соединения.

В данной работе авторами предложена оригинальная концепция синтеза производных 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина, сравнительно малоизученного каркаса для создания функциональных материалов. В силу азидо-тетразольной таутомерии, свойственной синтетически доступному реагенту **1**, возможна ступенчатая функционализация бициклического ядра с образованием асимметричных продуктов [1]. Введение полученных таким образом гидразинов **3** и **8** в реакцию с электрофильными сшивающими агентами (муравьиная кислота или триметилортоформиат, бромциан, трифторуксусный ангидрид) сопровождается замыканием 1,2,4-триазольного фрагмента и приводит к формированию целевых трициклических структур (схема 1) [2]. Рассматриваемые соединения **4**–**6** и **9**–**10** демонстрируют значительную устойчивость к механическому и тепловому воздействию, обладая при этом сбалансированными физико-химическими характеристиками и конкурентным энергетическим профилем.

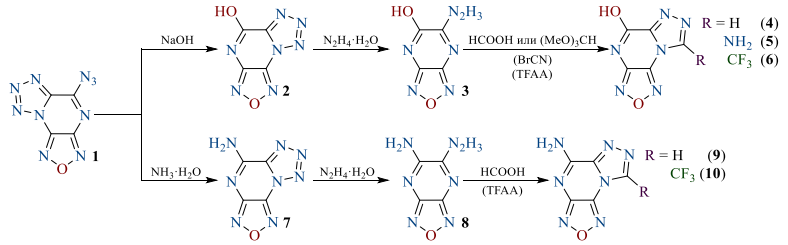


Схема 1. Синтез 1,2,4-триазоло[3,4-a]-1,2,5-оксадиазоло[3,4-e]пиразинов

Эффективность применения диамино-1,2,4-триазолов в роли стабилизирующих компонентов доказана на примере ряда композиций с высоким вкладом невалентных взаимодействий [3]. В настоящей работе представлен one-pot подход к получению сокристаллических архитектур на основе дизамещенного 1,2,5-оксадиазоло[3,4-b]пиразина и 3,5-диамино-1,2,4-триазола (**ДАТ**). Введение **ДАТ** в реакцию с прекурсорами **1**, **2**, **7** сопровождается образованием соответствующих трициклических ансамблей, которые мгновенно реагируют со вторым эквивалентом аминоазола с формированием сокристаллов **11**–**13**. Непродолжительное взаимодействие полученных структур с кислотами ведет к их разрушению и позволяет выделить ансамбли **14**–**16** в индивидуальном виде (схема 2).

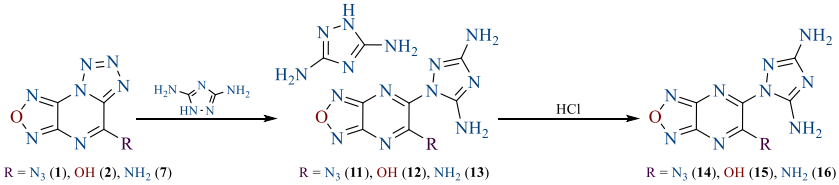


Схема 2. Синтез молекулярных систем на основе 1,2,5-оксадиазоло[3,4-b]пиразина

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-43-00090).

Список литературы

1. Andrianov V.G. Chemistry of furazano[3,4-*b*]pyrazines. 2. Nucleophilic substitution of the azido group in furazano[3,4-*b*]pyrazines / V.G. Andrianov, I.B. Starchenkov, A.F. Mishnev // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1997. – Vol. 33, is. 8. – P. 977–981.

2. [5,6,5]-Tricyclic energetic compounds with piperazine, triazole, and 1,2,5-oxadiazole rings in framework / T. Zhu, C. Li, J. Tang [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2024. – Vol. 24, is. 21. – P. 8847–8854.

3. Crystal structure and thermal behaviors for 3,5-dinitrobenzoic acid of 3,5-diamino-1,2,4-triazole / Y.-H. Ren, W. Li, F.-Q. Zhao [et al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2013. – Vol. 102. – P. 89–96.

Внутримолекулярный перенос электрона без конъюгации: Новая концепция дизайна неинноцентных лигандов

И.В. Проломов[1,2], И.В. Алабугин[3], М.Г. Медведев[1]

[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991

[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл. 9, стр. 1, Москва, Россия, 125047

[3]Department of Chemistry & Biochemistry, Florida State University, Chieftan Way, 95, Tallahassee, 32306-4390, United States

e-mail: ilyavpro@gmail.com.ru

Неинноцентные лиганды могут служить мощным инструментом для придания комплексам переходных металлов реакционной способности, аналогичной реакционной способности систем благородных металлов. Однако нестабильность этих лигандов остается серьезным препятствием, особенно в случае органических каркасов, содержащих несколько гетероатомов. В нашем предыдущем исследовании мы изучали реакционную способность би- и трициклических аминопероксидов в присутствии солей железа (II). [1] В этой работе мы представляем всестороннее компьютерное исследование комплексов, полученных путем формального внедерния железа по связи O-O каркасных органических (амино)пероксидов, раскрывая новые механизмы, лежащие в основе стабильности подобных комплексов. Наше исследование выявило явление внутримолекулярного переноса одного электрона (SET) от мостикового азота в неинноцентных лигандах, полученных из аминопероксидов, что эффективно стабилизирует радикальную систему. Напротив, аналогичные комплексы, полученные из пероксидов (без азота), демонстрируют выраженную локализацию неспаренного электрона на атомах кислорода, координированных с атомом железа, что придает им значительную окислительную способность. Используя квантово-химические методы, в том числе DLPNO-CCSD(T) и теорию функционала плотности (ωB97X-D4), мы выясняем электронные структуры комплексов и количественно оцениваем тенденции их стабильности, демонстрируя, что внутримолекулярный SET значительно снижает реакционную способность комплексов с мостиковым атомом азота.

Список литературы

1. $FeCl_2$-mediated rearrangement of aminoperoxides into functionalized tetrahydrofurans: Dynamic non-innocence of O-ligands at an Fe center coordinates a radical cascade / Y.Y. Belyakova, P.S. Radulov, R.A. Novikov [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2025. – Vol. 147, is. 1. – P. 965–977.

Механизмы реакций левулиновой кислоты и её лактонов с аренами в CF_3SO_3H

А.И. Пузанов[1,2], Д.Н. Закусило[2], И.А. Боярская[3], А.В. Васильев[2,3]

[1]Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 8, г. Уфа, Россия, 450064

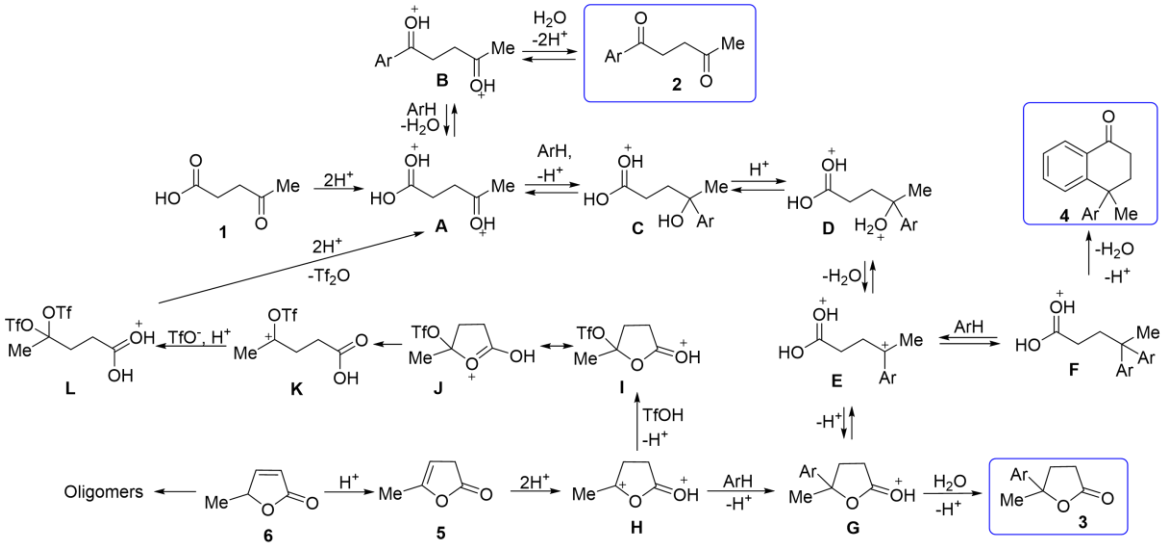
[2]Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, корп. 1, Санкт-Петербург, Россия, 194021

[3]Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504

e-mail: apuzanov21@mail.ru

Левулиновая кислота получается из углеводов (гексоз) путем кислотного гидролиза. Она может быть преобразована в *альфа*- и *бета*-ангелика лактоны. Это перспективные вещества для химической промышленности и фармацевтической индустрии.

Нами показано, что левулиновая кислота **1** и её *альфа*- **5** и *бета*- **6** лактоны в реакциях с аренами в CF_3SO_3H (TfOH) образуют разнообразные соединения – дикетоны **2**, фураноны **3** и тетралоны **4**, в зависимости от нуклеофильности арена, температуры и времени реакции. С помощью теории функционала плотности (DFT) оценены электронные и орбитальные параметры, индексы электрофильности, а также термодинамические характеристики катионных интермедиатов **A**–**L** этих многостадийных превращений. Проведено сопоставление результатов квантово-химических расчетов с экспериментальными данными.

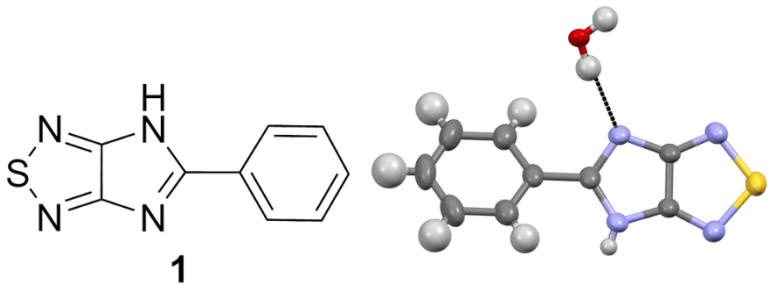


Синтез новых конденсированных бициклических производных 1,2,5-халькогенадиазолов и изучение их строения и свойств

Н.С. Радаева, Е.А. Радюш, И.Г. Иртегова, Н.А. Семенов
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия, 630090
e-mail: itzlicoatl@nioch.nsc.ru

1,2,5-Халькогенадиазолы в настоящее время вызывают большой интерес за счет своих привлекательных свойств. В первую очередь это высокое сродство к электрону, благодаря которому они являются эффективными акцепторами электронной плотности. Эти соединения способны участвовать в окислительно-восстановительных реакциях как с полным переносом электрона и образованием долгоживущих анион-радикалов, так и с частичным переносом электрона и образованием комплексов с переносом заряда [1]. Помимо этого, халькогенадиазолы способны взаимодействовать с основаниями Льюиса посредством образования халькогенных связей, что открывает возможности для их применения в детекции и распознавании оснований Льюиса, органическом катализе и в инженерии кристаллов.

Среди бициклических производных 1,2,5-халькогенадиазолов наиболее востребованы [6-5] бициклические системы, такие как бензо- и азабензохалькогенадиазолы. В то же время [5-5] бициклические производные халькогенадиазолов, такие как имидазо- и триазолохалькогенадиазолы, на данный момент изучены крайне слабо. В настоящей работе на примере 5-фенил-4H-имидазо[4,5-c]тиадиазола **1** (рис. 1), 4H-триазоло[4,5-c]тиадиазола **2** и его производных **2a** и **2b** (рис. 2) рассматриваются методы синтеза и свойства новых гетероциклических систем, которые могут служить ценными строительными блоками при создании новых материалов.



1

*Рис. 1. 5-Фенил-4H-имидазо[4,5-c][1,2,5]тиадиазол **1** и рентгеноструктурный анализ его моногидрата*

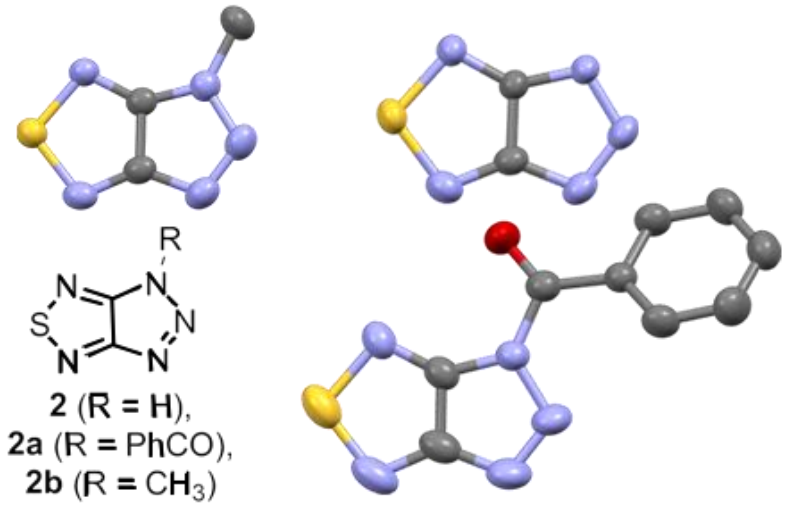


Рис. 2. 4H-[1,2,3]триазоло[4,5-c][1,2,5]тиадиазол ***2****, его производные* ***2a*** *и* ***2b***

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания НИОХ СО РАН № 075-00365-25-00 Министерства науки и высшего образования РФ.

Список литературы

1. Charge-transfer chemistry of chalcogen-nitrogen π-heterocycles / E.A. Chulanova, N.A. Semenov, N.A. Pushkarevsky [et al.] // Mendeleev Communications. – 2018. – Vol. 28, is. 5. – P. 453–460.

Влияние скручивания волокон на кристалличность поли-L-молочной кислоты

В.А. Рыбаков
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: var5@tpu.ru

Современные задачи мягкой робототехники и биомедицины требуют создания искусственных мышц, сочетающих высокую энергоэффективность, биосовместимость и способность к точному управлению. Искусственные мышцы на основе полимерных материалов обладают потенциалом в миниатюризации устройств с высокой удельной мощностью [1]. Особый интерес представляют композиты на основе поли-L-молочной кислоты (PLLA), которая обладает собственными пьезоэлектрическими свойствами и эффектом памяти формы.

Упорядоченные волокона PLLA изготовлены методом электроспиннинга и разрезаны на ленты с размерами 50 × 1 мм, после чего были закручены под действием постоянной нагрузки.



Рис. 1. Крутильная машина (а), лента перед заручиванием (б), образец с небольшой степенью закрученности (в), образец с большой степенью закрученности (г)

Результаты исследований свидетельствуют об увеличении содержания кристаллической фазы и о перераспределении напряжений. Сдвиг пика группы C=O (~ 1750 $см^{-1}$) влево характерен для кристаллической метастабильной α’ фазы, стабилизируемой отжигом, а также свидетельствует о наличии запасенной энергии в полимерной цепи из-за скручивания [2–4]. Уменьшение интенсивности пика 741 $см^{-1}$ относят к изменениям в упорядоченности цепей в макромолекулах. 1129 $см^{-1}$ – симметричное валентное колебание свидетельствует о сохранении гибкости макромолекул в скрученном состоянии [5]. Относительное увеличение интенсивности пика 1098 $см^{-1}$ в процессе скручивания волокон свидетельствует о переходе от аморфной к более упорядоченной структуре.

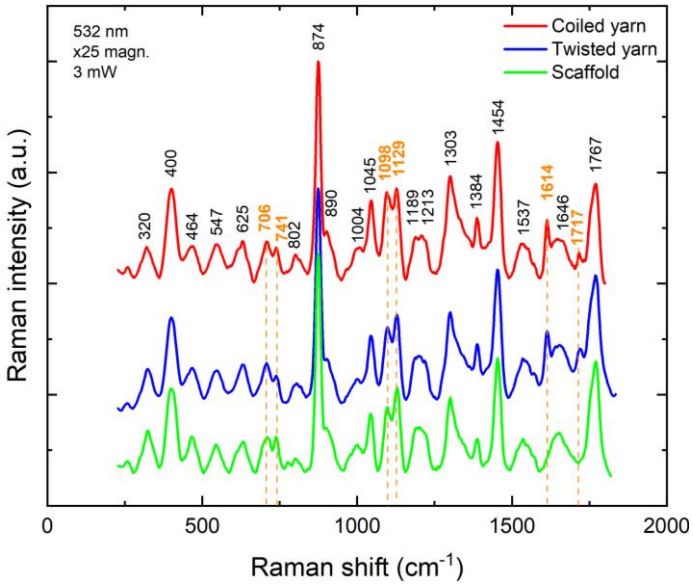


Рис. 2. Раман-спектры образцов с различной степенью закрученности

Таким образом, можно утверждать, что скручивание волокон PLLA приводит к механически индуцированным еонформационным переходам макромолекул и кристаллизации по механизму, подобному холодной вытяжке.

Список литературы

1. Application of artificial muscles as actuators in engineering design / Z. Fan, K. Raun, L. Hein, H.-E. Kiil // Advanced design and manufacture to gain a competitive edge: New manufacturing techniques and their role in improving enterprise performance / eds.: X.-T. Yan, C. Jiang, B. Eynard. – London, 2008. – P. 875–884.

2. Temperature-dependent polymorphism and phase transformation of friction transferred PLLA thin films / J. Wu, X. Chen, J. Hu [et al.] // Polymers. – 2022. – Vol. 14, is. 23. – P. 5300.

3. Enthalpy of melting of α’-and α-crystals of poly (L-lactic acid) / M.C. Righetti, M. Gazzano, M.L. Di Lorenzo, R. Androsch // European Polymer Journal. – 2015. – Vol. 70. – P. 215–220.

4. Meaurio E. Infrared spectrum of poly(L-lactide): Application to crystallinity studies / E. Meaurio, N. López-Rodríguez, J.R. Sarasua // Macromolecules. – 2006. – Vol. 39, is. 26. – P. 9291–9301.

5. Cuevas-Carballo Z.B. Properties and biodegradation of thermoplastic starch obtained from grafted starches with poly(lactic acid) / Z.B. Cuevas-Carballo, S. Duarte-Aranda, G. Canché-Escamilla // Journal of Polymers and the Environment. – 2019. – Vol. 27, is. 11. – P. 2607–2617.

Настройка сонофотокатализа в нанокомпозитах феррит-ПВДФ

В.Д. Сальников[1], С.Э. Ага-Тагиева[2], В.Г. Колесникова[1], П.А. Ершов[1], П.В. Швец[1], Ф.Ф. Оруджев[3], А.С. Омельянчик[1], В.В. Родионова[1]

[1]Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, ул. Александра Невского, 14, Калининград, Россия, 236041
[2]Международный научный институт «Растворная химия передовых материалов и технологий» (SCAMT), Университет ИТМО, ул. Ломоносова, 9, Санкт-Петербург, Россия, 191002
[3]Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, Объединенный институт высоких температур РАН, пр-т Имана Шамиля, 39а, г. Махачкала, Россия, 367030
e-mail: vdmsalnikov2@kantiana.ru

Материалы на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), модифицированные магнитными наночастицами шпинельного феррита, относятся к классу магнито-электрических (МЭ) композитов, находящих применение в различных областях науки и техники [1]. Тем не менее при создании эффективных 0–3 МЭ-композитов остается актуальной задача обеспечения прочного взаимодействия между полимерной матрицей и магнитным наполнителем. Этот фактор является определяющим, так как в многофазных системах ключевая роль в проявлении МЭ-эффекта принадлежит межфазному взаимодействию магнитной и пьезоэлектрической составляющих, обеспечивающему передачу механических напряжений. В настоящей работе исследовано, как модификация поверхности наночастиц полиэтиленгликолем (ПЭГ) влияет на морфологию, магнитные и пьезоэлектрические характеристики композита феррит-ПВДФ [2].

Формирование выраженного МЭ-эффекта зависит от совокупности параметров: пьезоэлектрических и магнитных свойств, а также от равномерности распределения наночастиц в матрице [1]. На эти характеристики в значительной степени воздействует степень агрегации частиц, их взаимодействие друг с другом и прочность связи с полимерной средой, включающей ПЭГ-оболочку и ПВДФ-матрицу. Экспериментальные результаты показали, что использование ПЭГ способствует более гомогенному распределению наночастиц в объеме композита. Кроме того, выявлено, что наличие ПЭГ оказывает влияние на фотокаталитические и сонокаталитические свойства, а также на структурные и магнитные характеристики материала, что связано с изменением его механических параметров и оптимизацией электронной структуры.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 25-72-30009 (https://rscf.ru/project/25-72-30009/).

Список литературы

1. Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications / H. Palneedi, V. Annapureddy, S. Priya, J. Ryu // Actuators. – 2016. – Vol. 5, is. 1. – P. 9.

2. Effect of Fe_3O_4 nanoparticles modified by citric and oleic acids on the physicochemical and magnetic properties of hybrid electrospun P(VDF-TrFE) scaffolds / V. Botvin, A. Fetisova, Y. Mukhortova [et al.] // Polymers. – 2023. – Vol. 15, is. 14. – P. 3135.

Катализатор на основе оксида Ag_2CuMnO_4 для окисления CO при комнатной температуре в присутствии паров воды

Н.А. Соковиков[1,2], Д.А. Свинцицкий[1], Е.М. Славинская[1], С.В. Черепанова[1], А.И. Боронин[1]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия, 630090

[2]Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: n.sokovikov@g.nsu.ru

Монооксид углерода (CO) представляет собой высокотоксичный газ за счет своей способности существенно ограничивать функцию переноса кислорода. Сродство CO к гемоглобину крови в 200–300 раз выше, чем у кислорода [1]. По этой причине даже низкое содержание угарного газа в атмосфере приводит к гипоксемии. Особо интенсивно CO накапливается в закрытых помещениях, таких как транспортные боксы, промышленные машинные ангары, космические станции. В связи с этим остро стоит необходимость удаления угарного газа в бытовых условиях. Одним из наиболее эффективных способов нейтрализации CO является каталитическое окисление в нетоксичный CO_2. На текущий момент актуальна проблема разработки катализатора, способного работать стабильно в бытовых условиях, ввиду низкой устойчивости к парам воды. Например, высокоэффективный в сухом окислении CO гопкалитовый катализатор существенно теряет активность в течение 20 мин реакции в присутствии паров воды [2]. На сегодняшний день катализаторы, применяемые во влажном окислении, содержат драгоценные металлы (Pt, Au, Pd). Системы на основе серебра и меди являются крайне перспективными для решения этих проблем. В связи с этим в качестве объекта изучения выбран тройной оксид серебра, меди и марганца Ag_2CuMnO_4 со структурой делафоссита.

Для получения оксида Ag_2CuMnO_4 разработана собственная методика приготовления на основе гидротермального синтеза [3]. Рентгеновские дифрактограммы свидетельствуют о получении соединения со структурой делафоссит (3R-Ag_2CuMnO_4) без примесных кристаллических фаз. Данные фотоэлектронной спектроскопии подтверждают наличие металлов преимущественно в состоянии, соответствующим стехиометрии оксида: Ag^+, Cu^{2+}, Mn^{4+}, при этом отмечается количественное обогащение поверхности марганцем.

Установлено, что в реакции сухого окисления CO Ag_2CuMnO_4 начинает проявлять каталитическую активность при –40 °C. Также показано вовлечение газофазного O_2 в реализацию данного процесса, что указывает на незначительный вклад маршрута Марса-ван Кревелена в диапазоне низких

температур. Также исследованы эффекты активации-дезактивации в результате предварительных нагревов в смесях CO + O_2 или Ar. Повышение активности коррелирует с изменением координации ионов в структуре делафоссита. Показано, что низкотемпературная активность может быть связана с геометрией переноса заряда Cu-Mn. Обсуждаемая активация позволяет повысить удельную каталитическую активность тройного оксида в реакции окисления CO при комнатной температуре более чем в 8 раз.

Также была приготовлена серия образцов тройного оксида с вариацией количества серебра от 90 % до 110 % от стехиометрического состава. Установлено, что в сухих условиях стационарная скорость окисления CO по прошествии более 20 ч для всех образцов близкая, тогда как в присутствии паров воды продолжительная активность наблюдается только для образцов с содержанием серебра выше стехиометрического, что подчёркивает исключительную роль серебра во влажном окислении. Падение удельной активности тройного оксида при подаче паров воды было связано с дезактивацией пары Cu-Mn. Избыточное серебро локализуется на поверхности частиц, находясь в форме Ag^0/AgO_x. Образующийся интерфейс серебра с частицами делафоссита содержит высокореакционный оксидо-подобный кислород, способный к окислению CO и не подвергающийся дезактивации парами воды при комнатной температуре.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10127.

Список литературы

1. Highly active and durable Pd/Fe_2O_3 catalysts for wet CO oxidation under ambient conditions / A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, O.A. Stonkus [et al.] // Catalysis Science & Technology. – 2016. – Vol. 6, is. 11. – P. 3918–3928.

2. Molecular precursors for tailoring humidity tolerance of nanoscale hopcalite catalysts *via* flame spray pyrolysis / K. Wegner, R. Zippel, M. Medicus [et al.] // ChemCatChem. – 2019. – Vol. 11, is. 18. – P. 4593–4603.

3. Delafossite Ag_2CuMnO_4 is a novel catalytic material for low-temperature oxidation of CO and NH_3 / D.A. Svintsitskiy, N.A. Sokovikov, E.M. Slavinskaya [et al.] // ChemCatChem. – 2022. – Vol. 14, is. 3. – P. e202101697.

Дуализм серы в бифуркатных контактах Br···[S,S] с атомом брома: Галогенная и халькогенная связи в рамках единой системы

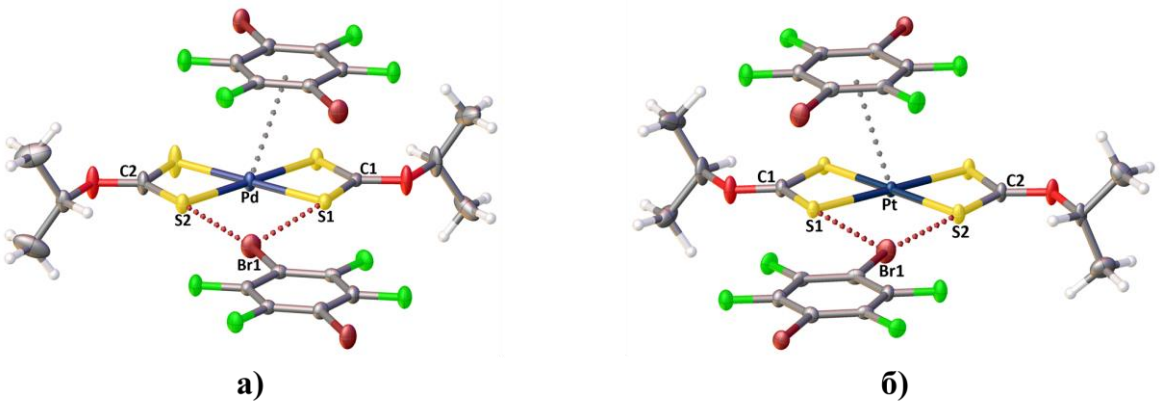
М.А. Стожарова, А.А. Елисеева, Д.М. Иванов

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504

e-mail: st116585@student.spbu.ru

Металлосодержащие координационные соединения играют ключевую роль в супрамолекулярной химии и кристаллохимическом дизайне, где их функциональность во многом определяется нековалентными взаимодействиями, формируемыми металлокомплексами. Согласно последним исследованиям, особый интерес представляют комплексы металлов платиновой группы, которые благодаря своей электронной структуре и стереохимической гибкости позволяют тонко настраивать межмолекулярные взаимодействия. Критическим фактором в формировании супрамолекулярных ансамблей является наличие малых по размеру лигандов и стерическая доступность металлоцентра. В частности, плоскоквадратные комплексы Pt(II) и Pd(II) с хелатирующими дитиолигандами, обладающие пространственно доступной d_{z^2}-орбиталью проявляют выраженную склонность к формированию направленных нековалентных контактов различного типа, включающих как лиганды, так и сам металлоцентр [1–3].

В рамках данного исследования изучались дитиокарбонатные комплексы палладия (II) и платины (II) в качестве многофункциональных участников таких взаимодействий. Проведение серий экспериментов по сокристаллизации металлокомплексов с органическими бромидами позволило получить кристаллические аддукты, структура которых была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Помимо образования галогенных связей типа Br···S с участием атомов серы дитиолигандов, в структурах были выявлены контакты между металлоцентрами и электронодефицитными π-системами перфтораренов. Также впервые зафиксированы бифуркатные взаимодействия вида $Ar^F(\mu_2\text{-Br})\cdots(S,S)$, где один из контактов Br···S соответствует классической галогенной связи, где сера выступает в качестве нуклеофила, а второй контакт S···Br представляет собой халькогенную связь, где сера участвует в качестве электрофильного партнера взаимодействия (рис. 1).



а) б)

Рис. 1. Бифуркатные связи Br···[S,S] и взаимодействия π-дырка···Me, обнаруженные методами РСА в сокристаллах [Pd(S_2COi-Pr)$_2$] (а) и [Pt(S_2COiPr)$_2$] с 1,4-FBB (б)

Природа обнаруженных контактов была подтверждена квантово-химическими расчётами DFT с применением ряда методик, таких как топологический анализ электронной плотности, анализ функции локализации электронов, анализ молекулярного электростатического потенциала и анализ сравнения минимумов электронной плотности и электростатического потенциала вдоль связевого пути.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-00055).

Список литературы

1. Electron belt-to-σ-hole switch of noncovalently bound iodine (I) atoms in dithiocarbamate metal complexes / L.E. Zelenkov, A.A. Eliseeva, S.V. Baykov [et al.] // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2021. – Vol. 8, is. 10. – P. 2505–2517.

2. Inorganic-organic {d_z^2-$M^{II}S_4$}···π-hole stacking in reverse sandwich structures: The case of cocrystals of group 10 metal dithiocarbamates with electron-deficient arenes / L.E. Zelenkov, A.A. Eliseeva, S.V. Baykov [et al.] // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2022. – Vol. 9, is. 12. – P. 2869–2879.

3. Engineering metal site behavior: Electrophilic-nucleophilic dualism in square-planar platinum (II) through geometry-controlled switching / A.A. Eliseeva, D.M. Ivanov, A.V. Rozhkov [et al.] // Dalton Transactions. – 2025. – Vol. 54, is. 22. – P. 9076–9087.

Модификация N-ацетилгексаазаизовюрцитанов 1,2,3-триазолами как стратегия создания новых биологически активных соединений

С.В. Строкова, Е.Ю. Шумилова
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Россия, 659322
e-mail: sveta.ru.1997@bk.ru

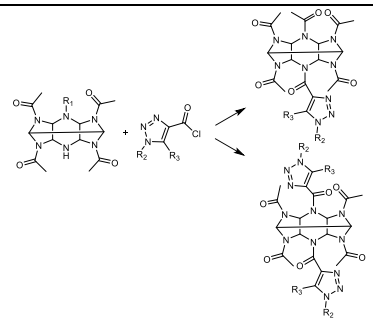
Разработка новых фармакологически активных соединений представляет собой актуальную задачу, направленную на преодоление недостатков многих существующих препаратов, таких как низкая эффективность и высокая токсичность. Перспективным классом соединений для создания новых лекарственных средств являются N-ацетилгексаазаизовюрцитаны. Так, на основе тетраацетилгексаазаизовюрцитана был разработан инновационный анальгетик тиовюрцин, по эффективности сопоставимый с трамадолом, но лишённый его основных недостатков – он не вызывает лекарственной зависимости и синдрома отмены [1].

Вместе с этим известно, что 1,2,3-триазолы обладают высоким фармакологическим потенциалом [2]. В связи с этим целью настоящей работы стала модификация N-ацетилгексаазаизовюрцитанов 1,2,3-триазольными фрагментами. В результате, будут получены новые кандидаты в лекарственные средства с повышенной эффективностью и низкой токсичностью.

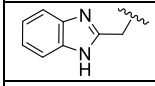
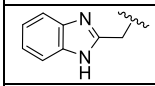
С помощью веб-ресурса PASS Online были найдены соединения с высокой вероятностью проявления биологической активности (табл. 1), которые были получены по схеме, представленной в таблице 1. Синтез 1,2,3-триазол-4-карбоновых кислот и соответствующих карбонилхлоридов был выполнен с использованием как известных литературных методик, так и оригинальных, разработанных в этом исследовании. Установление структуры всех синтезированных соединений и подтверждение их чистоты проводили на основе данных ИК-спектроскопии, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ анализа.

Таблица 1

Синтез и расчёт биологической активност N-ацетилгексаазаизовюрцитанов, содержащих 1,2,3-триазольные фрагменты



R_1 = Ac, H

R_2	R_3	Биологическая активность	P_a	P_i
Bn	CH_3	Лечение заболеваний желчевыводящих путей	0,985	0,001
		Лечение атеросклероза	0,901	0,003
Ph		5-O-(4-кумароил)-D-хинат ингибитор 3'-монооксигеназы	0,732	0,017
		субстрат CYP2A8	0,566	0,022
H		Ингибитор птериндезаминазы	0,732	0,009
CH_2CONH_2		Лечение заболеваний желчевыводящих путей	0,942	0,002
		Лечение заболеваний поджелудочной железы	0,918	0,001
		Лечение заболеваний желчевыводящих путей	0,966	0,002
		Лечение атеросклероза	0,791	0,004
Bn	NH_2	Лечение дегенерации желтого пятна	0,765	0,003
		Лечение мелкоклеточного рака легкого	0,697	0,003
CH_2COOH		Ингибитор АДФ-тимидинкиназы	0,744	0,011
		Лечение заболеваний желчевыводящих путей	0,631	0,005
		Противоопухолевый (мелкоклеточный рак легких)	0,637	0,004
		Лечение макулярной дегенерации	0,607	0,003
Ph		Лечение артрита	0,669	0,020

P_a – Вероятность проявления биологической активности;
P_i – Вероятность отсутствия биологической активности

Благодарности

Работа выполнена в рамках базового проекта № 124021200030-7 «Разработка методов синтеза биологически активных веществ и технологий их получения на основе азотсодержащих полициклических соединений» при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Список литературы

1. Biological activity of hexaazaisowurtzitane derivatives / D.A. Kulagina, S.V. Sysolyatin, S.G. Krylova [et al.] // Molecules. – 2023. – Vol. 28, is. 24. – P. 8084.

2. Bozorov K. 1,2,3-Triazole-containing hybrids as leads in medicinal chemistry: A recent overview / K. Bozorov, J. Zhao, H.A. Aisa // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2019. – Vol. 27, is. 16. – P. 3511–3531.

Диэтилдитиокарбаматы висмута (III) в образовании галогенных связей

М.Р. Субботина[1], Д.М. Иванов[1], Л.Е. Зеленков[2], Н.А. Бокач[1]
[1]Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504
[2]Qingdao Innovation and Development Center of Harbin Engineering University, Qingdao, China, 266000
e-mail: maria.vf095@gmail.com

Галогенные связи – класс нековалентных σ-дырочных взаимодействий, играющий ключевую роль в образовании супрамолекулярных и биохимических систем [1]. Эти взаимодействия достаточно направленны и прочны, вследствие чего им всё чаще находят применение в кристаллохимическом дизайне, фармацевтике и создании функциональных материалов [2].

Ранее значительная часть исследований была посвящена дитиокарбаматам двухвалентных металлов [3], однако нашим объектом исследования выступили подобные комплексные соединения трехвалентных металлов, в частности $[Bi(Et_2NCS_2)_3]$, и образующиеся с его участием галогенные связи [4].

В рамках исследования проводились сокристаллизации $[Bi(Et_2NCS_2)_3]$ с иодперфторбензолами, в результате были получены аддукты $[Bi(Et_2NCS_2)_3]\cdot 1{,}5(1{,}4\text{-}C_6I_2F_4)$ и $[Bi(Et_2NCS_2)_3]\cdot(1{,}3{,}5\text{-}C_6I_3F_3)$ (рис. 1), в которых по данным рентгеноструктурного анализа с последующими теоретическими расчетами в рамках QTAIM были обнаружены не только галогенные связи C-I···S, но и пниктогенные связи S-Bi···S, приводящие к образованию димеров. Присоединение 1,10-фенантролина приводит к разрушению димера в соединении $[Bi(Et_2NCS_2)_3phen]$, для него был получен сокристалл $[Bi(Et_2NCS_2)_3phen]\cdot 2(1{,}3\text{-}C_6I_2F_4)\cdot 0{,}5CHCl_3$ (рис. 1), где также были обнаружены галогенные связи C-I···S. Образование сокристаллов с разными иодперфторбензолами в том или ином случае объясняется стерическими эффектами.

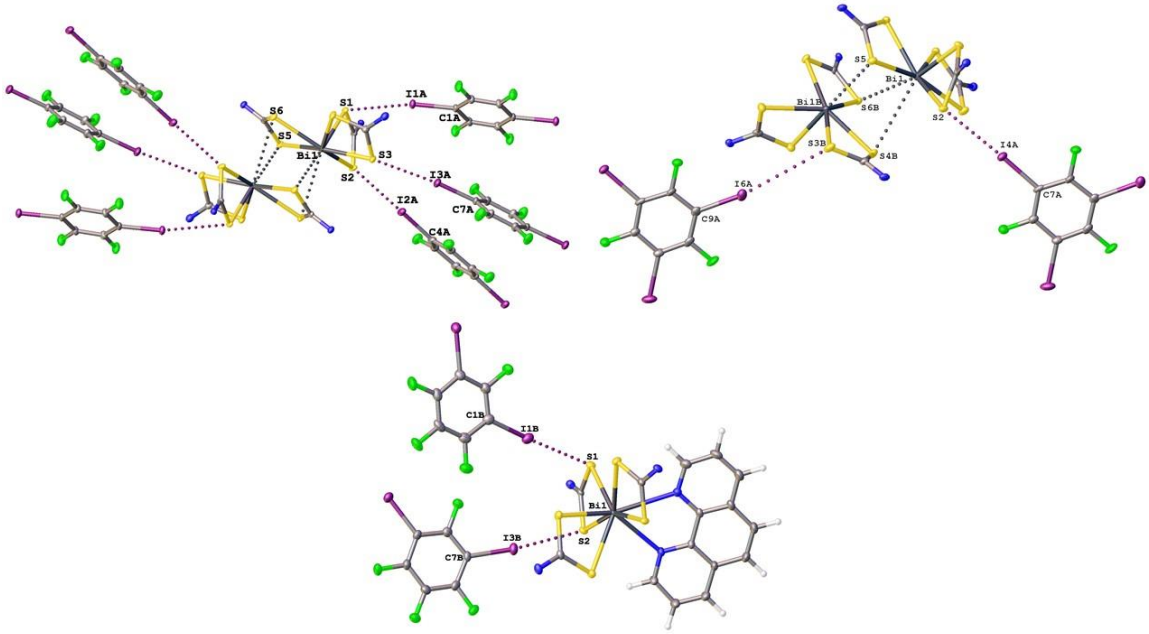


Рис. 1. Межмолекулярные взаимодействия в сокристаллах диэтилдитиокарбаматных комплексов висмута (III). Этильные заместители не показаны для удобства восприятия

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 25-73-10092).

Список литературы

1. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) / G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 85, № 8. – P. 1711–1713.

2. The halogen bond / G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani [et al.] // Chemical Reviews. – 2016. – Vol. 116, is. 4. – P. 2478–2601.

3. Inorganic-organic $\{d_z^2\text{-}M^{II}S_4\}\cdots\pi$-hole stacking in reverse sandwich structures: The case of cocrystals of group 10 metal dithiocarbamates with electron-deficient arenes / L.E. Zelenkov, A.A. Eliseeva, S.V. Baykov [et al.] // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2022. – Vol. 9, is. 12. – P. 2869–2879.

4. Structure-directing interplay between tetrel and halogen bonding in co-crystal of lead (II) diethyldithiocarbamate with tetraiodoethylene / L.E. Zelenkov, D.M. Ivanov, I.A. Tyumentsev [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Vol. 23, is. 19. – P. 11870.

Синтез, строение и свойства нитрозильных комплексов железа – доноров NO, с лигандами ряда 1,3,4-оксадиазол-2 (3H)-тиола

Е.А. Сырейщикова[1,2]
Научный руководитель – д-р хим. наук, гл.н.с., Н.А. Санина
[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Колмогорова, 1, Москва, Россия, 119991
[2]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-т Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, Россия, 142432
e-mail: zagaynova_evg@mail.ru

При разработке терапевтических подходов в лечении патологий, связанных с воспалением, привлекают внимание ингибиторы фосфодиэстераз циклического гуанозинмонофосфата (ФДЭ цГМФ). Сильными неконкурентными ингибиторами ФДЭ1 в предклинике являются 1,2,4-триазолы [1, 2]. Также интересны 1,3,4-оксадиазол-2 (3H)-тионы и 1,3,4-тиадиазол-2 (3H)-тиолы, т. к. способны легко взаимодействовать с мишенями, образуя прочные водородные связи; улучшать молекулярные свойства молекулы и аффинность с мишенью [3, 4]. Среди действующих на рынке ингибиторов ФДЭ есть препараты – доноры оксида азота (NO): Nimodipine – ингибитор ФДЭ1 [5]. С этой точки зрения эффективными ингибиторами ФДЭ с противовоспалительным эффектом могут стать нитрозильные комплексы железа (НКЖ), содержащие фрагмент $\{(R)_2Fe(NO)_2\}$: NO-активатор гуанилатциклазы и R = 1,3,4-оксадиазол-2 (3H)-тиолилы. Цель работы: синтез и исследование строения и свойств новых НКЖ с лигандами ряда 1,3,4-оксадиазол-2 (3H)-тиола.

НКЖ ***1–3*** получены реакцией обмена S_2O_3-лигандов в $Na_2[Fe_2(S_2O_3)_2(NO)_4]$ на лиганды: 5-(фенил-4-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиолил, 5-(пиридин-4-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиолил и 5-(индол-3-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиолил, в водно-щелочной среде по методу [6]. Выходы составили 40, 39 и 56 %, соответственно. На ИК-спектрах НКЖ ***1–3*** присутствуют две интенсивные полосы, ответственные за колебания NO-групп в диапазоне 1700–1800 $см^{-1}$. ИК-спектры удовлетворительно совпадают с теоретическими, полученными квантово-химическим моделированием по программе Gaussian 09 (версии D) (рис. 1). Для комплексов ***1–3*** значение $\Delta\nu_{NO}$ находится в диапазоне, характерном для нейтральных μ-SCN комплексов. Мессбауэровские спектры для порошков НКЖ ***1–3*** – одиночные квадрупольные дуплеты с параметрами, близкими для НКЖ μ-SCN-структурного типа: ΔE_Q – 0,979; 1,023 и 1,071 мм/с соответственно, δ_{Fe} – 0,237; 0,335 и 0,307 мм/с и удовлетворительно совпадают с теоретическими (для оптимизированных структур (рис. 1)).

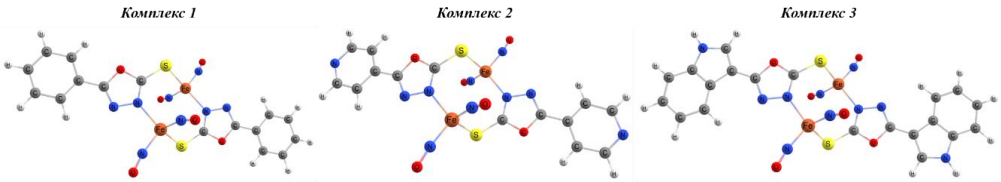


*Рис. 1. Оптимизированные геометрии комплексов **1–3***

Анализ кривых накопления NO_2^- в растворах НКЖ ***1–3*** показал: природа лиганда влияет на NO-донорную активность комплексов. Комплекс ***2*** – наиболее эффективный среди НКЖ ***1–3***: максимальное $[NO_2^-]$ = ~ 52 мкМ.

Показано, комплекс ***2*** при концентрации 0,01 мМ оказывает ингибирующее действие на активность ФДЭ цГМФ и является более эффективным ингибитором среди НКЖ ***1–3*** (66,9 ± 1,3 %). Его действие сравнимо с действием теофиллина (63 ± 0,8 %). При этом, исходный тиол в 3 раза слабее ингибирует функции ФДЭ цГМФ, чем сам комплекс ***2***, т. е. связывается с ферментом не только лиганд, но и исходный НКЖ ***2***.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 25-73-20036.

Список литературы

1. Synthesis of triazole Schiff bases: Novel inhibitors of nucleotide pyrophosphatase/phosphodiesterase-1 / K.M. Khan, S. Siddiqui, M. Saleem [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2014. – Vol. 22, is. 22. – P. 6509–6514.

2. Bekircan O. Synthesis of new bis-1,2,4-triazole derivatives / O. Bekircan, H. Bektas // Molecules. – 2006. – Vol. 11, is. 6. – P. 469–477.

3. Design and synthesis of new orally active nonpeptidic inhibitors of human neutrophil elastase / K. Ohmoto, T. Yamamoto, T. Horiuchi [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 2000. – Vol. 43, is. 26. – P. 4927–4929.

4. Development of novel β-amyloid probes based on 3,5-diphenyl-1,2,4-oxadiazole / M. Ono, M. Haratake, H. Saji, M. Nakayama // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2008. – Vol. 16, is. 14. – P. 6867–6872.

5. Structural modifications of nimodipine lead to novel PDE1 inhibitors with anti-pulmonary fibrosis effects / M.-X. Huang, Y.-J. Tian, C. Han [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 2022. – Vol. 65, is. 12. – P. 8444–8455.

6. Synthesis of a tetranitrosyl iron complex with unique structure and properties as an inhibitor of phosphodiesterases / N.A. Sanina, A.N. Utenyshev, P.V. Dorovatovskii [et al.] // Dalton Transactions. – 2023. – Vol. 52, is. 47. – P. 18090–18101.

Сонофотокаталитическое разложение метиленового синего с использованием магнитных нанокомпозитов $Ti_3C_2T_x/Fe_3O_4$

Е.Ю. Тарасова, Н.Р. Шилов, С.Я. Драч, К.Э. Магомедов, В.В. Родионова

Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, ул. Александра Невского, 14, Калининград, Россия, 236041

e-mail: ejtarasova@stud.kantiana.ru

Загрязнение водных ресурсов синтетическими органическими красителями, такими как метиленовый синий (МС), представляет собой серьезную экологическую проблему из-за их токсичности и устойчивости к биодеградации. Перспективным решением являются продвинутые процессы окисления (advanced oxidation processes (AOPs)), в частности, сонофотокатализ – процесс, комбинирующий ультразвуковое воздействие и УФ-облучение. Синергетический эффект приводит к интенсивному образованию активных радикалов (·OH), способных эффективно разлагать устойчивые загрязнители. Ключевой проблемой является сепарация нанокатализаторов после реакции. В данной работе предложен магнитный нанокомпозит на основе МХена ($Ti_3C_2T_x$) и магнетита (Fe_3O_4). Магнитные свойства Fe_3O_4 обеспечивают легкое отделение катализатора, а $Ti_3C_2T_x$ выступает высокоэффективной проводящей платформой. Цель работы – синтез, характеристика нанокомпозита $Ti_3C_2T_x/Fe_3O_4$ и оценка его эффективности в сонофотокаталитическом разложении МС.

Теоретическая часть: сонофотокатализ основан на синергии двух процессов: 1) под действием ультразвука в жидкости возникают явления кавитации. При схлопывании пузырьков возникают экстремальные условия, приводящие к пиролизу молекул воды с образованием гидроксильных радикалов; 2) при облучении УФ-светом на поверхности полупроводникового катализатора генерируются электронно-дырочные пары. Эти носители заряда участвуют в реакциях с образованием активных форм кислорода (АФК: $\cdot O_2^-$, ·OH), атакующих молекулы загрязнителя. Комбинирование этих процессов значительно увеличивает выход АФК [1].

Методика эксперимента сонофотокатализа: материал $Ti_3C_2T_x$ МХен был синтезирован путем селективного травления предшественника Ti_3AlC_2 с использованием смеси HCl и HF. Наночастицы Fe_3O_4 были синтезированы методом ультразвукового со-осаждения. Морфология синтезированных образцов была изучена с помощью рентгенофазового анализа (XRD). Магнитные свойства измерялись на вибрационном магнитометре (VSM).

Каталитическую активность оценивали в реакции разложения метиленового синего (МС). 20,0 мг катализатора диспергировали в 20,0 мл

водного раствора МС (2,5 мг/л). После установления адсорбционного равновесия в темноте (30 мин), систему подвергали одновременному воздействию ультразвука и УФ-излучения. Кинетику процесса измеряли спектрофотометрически (λ = 663,7 нм) после магнитной сепарации катализатора из отобранных проб.

Результаты: каталитическая активность. Исследование активности образцов показало, что композит $Ti_3C_2T_x/Fe_3O_4$ превосходит по активности индивидуальные компоненты в режиме сонофотокатализа. Наблюдается четкий синергетический эффект между процессами сонолиза и фотокатализа для катализатора.

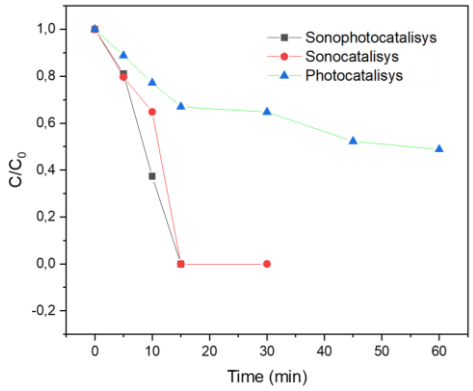


Рис 1. Каталитическая активность $Ti_3C_2T_x@Fe_3O_4$ при разложении МВ в различных процессах

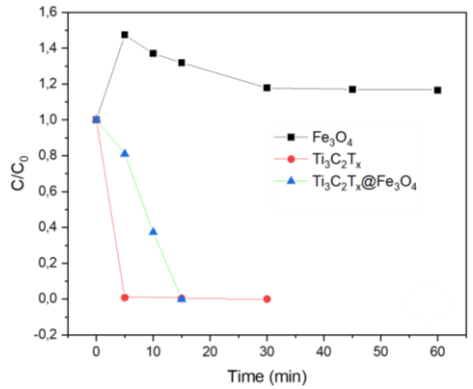


Рис 2. Каталитическая активность Fe_3O_4, $Ti_3C_2T_x$ и $Ti_3C_2T_x@Fe_3O_4$ при разложении МВ (сонофотокатализ)

Список литературы

1. Sonophotocatalytic degradation of methylene blue with magnetically separable Zn-Doped-$CoFe_2O_4$/α-Fe_2O_3 heterostructures / A.O. Shuaibov, M.G. Abdurakhmanov, A.G. Magomedova [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2024. – Vol. 35, is. 7. – P. 520.

Окисление глюкопиранозидов до альдегидов и карбоновых кислот

А.Г. Фефелова, К.А. Дородных, Е.В. Степанова
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: FeAnastasia@tpu.ru

Уроновые кислоты и диальдосахара часто встречаются в качестве метоболитов растений и бактерий, а также являются важными полупродуктами в синтезе олигосахаридов. Как правило, такие соединения синтетическим путем получаются путем окисления первичного гидрокисла сахара, при условии, что все остальные гидроксилы защищены. При этом, для окисления углеводов подходят далеко не все известные методы окисления спиртов ввиду их лабильности и ограниченной растворимости. Кроме того, большинство существующих методов окисления трудно контролировать, и останавливать окисление на стадии получения альдегида, и в результате могут быть получены смеси из альдегидов и карбоновых кислот. Нами были протестированы различные окислительные системы на основе соединений поливалентного иода, ранее не применявшиеся для окисления углеводов. Установлены наиболее мягкие окислители и условия, позволяющие селективно получать только альдегидный или же только карбоксильный продукт, как в случае защищенных, так и незащищенных сахаров.

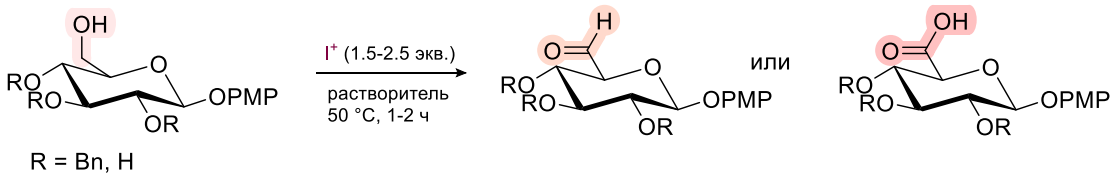


Рис. 1. Общая схема получения альдегидов и карбоновых кислот глюкопиранозидов

Благодарности

Грант Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2025-439/2.

Влияние акцепторных заместителей на физико-химические свойства Au/BIAN-NHC комплексов

А.М. Ханипова[1,2], Р.О. Паньков[2], А.Г. Сон[3], Д.О. Прима[2], А.Э. Колесников[2], Н.М. Иванова[2], А.Н. Фахрутдинов[2], М.Е. Миняев[2], В.П. Анаников[2]

[1]Высшая школа экономики, ул. Мясницкая, 20, Москва, Россия, 101000
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991
[3]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, Россия, 119991
e-mail: khanipovaam@ioc.ac.ru

Катализ играет ключевую роль в современном органическом синтезе, обеспечивая высокую скорость реакций, селективность и эффективность. Металлоорганические катализаторы, особенно содержащие *N*-гетероциклические карбены (NHC) в качестве лигандов, получили широкое применение благодаря своей стабильности и возможности тонкой настройки стерических и электронных свойств комплексов. В настоящее время важной задачей органического синтеза является модификация структуры *N*-гетероциклических карбенов: в нашем случае это использование бис(имино)аценафтенового(BIAN)-фрагмента, усиливающего стабильность комплексов, и введение в арильные кольца электроноакцепторных заместителей, что позволяет регулировать электронную плотность и стерические характеристики.

Комплексы Au/BIAN-NHC находят широкое применение в каталитических процессах, таких как циклизация, гидратация и гидроаминирование. Кроме высокой каталитической активности, комплексы Au/NHC обладают способностью избирательно воздействовать на раковые клетки, оставляя здоровые ткани без повреждений, что способствует расширению сферы их использования.

В данной работе представлены комплексы Au/BIAN-NHC с модифицированными арильными кольцами, которые были подробно изучены на всех этапах – от синтеза до каталитической активности и оптических свойств. Полученные данные позволили выявить закономерности влияния структурных изменений на свойства комплексов [1].

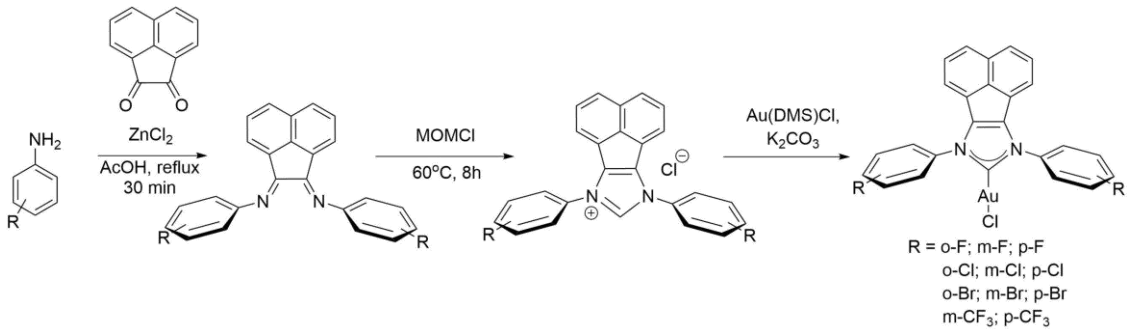


Схема 1. Методика синтеза Au/BIAN-NHC комплексов

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда (грант № 24-43-02042).

Список литературы

1. Hybrid tuning in NHC ligands: Synergistic effects of BIAN π-conjugation and aryl σ-modulation in gold (I) complexes / R.O. Pankov, A.M. Khanipova, A.G. Son [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2025. – Vol. 31, is. 44. – P. e202501647.

Эфирные электролиты как ключ к реализации полностью металлических анодов на основе висмута для литий-ионных аккумуляторов с высокой плотностью энергии

А.А. Хизбуллин, И.В. Кутовая, О.И. Шматова
Сколковский институт науки и технологий, Большой б-р, 30, стр. 1, Москва, Россия, 121205
e-mail: Alexander.Hizbullin@skoltech.ru

Современные устройства – от электроники до транспорта – нуждаются в источниках питания, которые одновременно компактны и способны работать долго, что требует высокой как объёмной, так и удельной энергоёмкости. Литий-ионные аккумуляторы сегодня занимают ведущие позиции благодаря сочетанию высокой плотности энергии и долговечности по сравнению с другими типами аккумуляторов. Однако их существующих характеристик уже недостаточно, чтобы удовлетворить растущие запросы стремительно развивающегося общества.

Металлы рассматриваются как перспективные анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов благодаря сочетанию высокой плотности и ёмкости. В отличие от традиционного графита (372 мАч/г), металлы обладают большей теоретической удельной ёмкостью: 385 мАч/г для висмута, 994 мАч/г для олова и до 3860 мАч/г для лития. При этом плотность металлов обеспечивает выигрыш в объемной энергоёмкости (рис. 1), что особенно важно для миниатюрных и высокоэнергетических устройств. Однако на практике они сталкиваются с рядом ограничений: сильное объёмное расширение при заряде, разрушение структуры электрода и потеря эффективности [1]. Решение этих проблем требует применения подходов, включая наноструктурирование, создание композитов [2], а также тщательный выбор электролита, который играет ключевую роль в стабилизации поверхности металл/электролит.

В работе показано, что ячейки Bi||LFP с полностью металлическим анодом, полученным методом вакуумного напыления, демонстрируют стабильные характеристики при использовании специально подобранных эфирных электролитов.

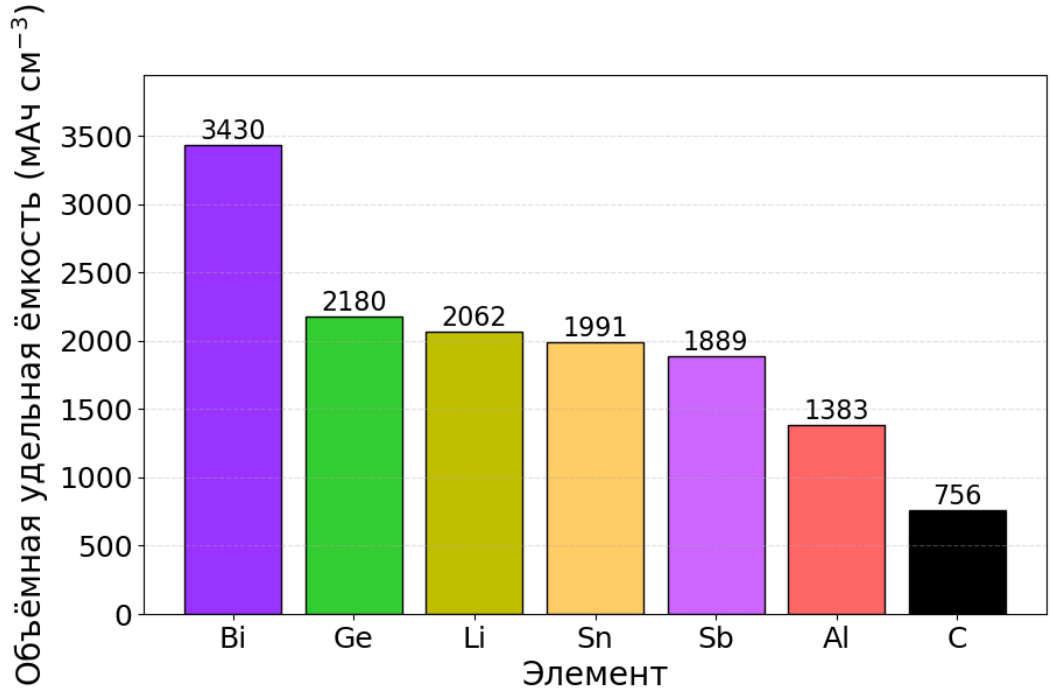


Рис. 1. Сравнение объёмной удельной ёмкости (мАч/см^3) различных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов

Список литературы

1. Electrolyte design for LiF-rich solid-electrolyte interfaces to enable high-performance microsized alloy anodes for batteries / J. Chen, X. Fan, Q. Li [et al.] // Nature Energy. – 2020. – Vol. 5, is. 5. – P. 386–397.

2. Mukai K. Determination of phosphorus in hypereutectic aluminium-silicon alloys. – Talanta. – 1972. – Vol. 19, is. 4. – P. 489–495.

Пьезоэлектрические свойства полимерных композиционных мембран, обладающих антимикробными свойствами, для регенерации слизистой оболочки полости рта

У.В. Чернова, Т.Х. Тран, Е.Н. Больбасов
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: chernova489@gmail.com

На сегодняшний день заживление ран на слизистой оболочке полости рта считается одной из острых задач стоматологии, что объясняется неэффективными существующими методами лечения, а также рисками, связанными с повторным травмированием и развитием бактериальной инфекции [1]. Для восстановления барьерной функции слизистой оболочки полости рта активно изучается возможность использования фторполимерных мембран. Целью настоящего исследования является изучение пьезоэлектрических свойств полимерных композиционных мембран, обладающих антимикробными свойствами.

Для приготовления мембран применялся прядильный раствор с концентрацией 7 масс. %, в составе которого были 1 масс. % ванкомицина и 99 масс. % полимеров, растворенных в смеси ацетона и диметилформамида. Содержание полимеров ВДФ-ТеФЭ/ПВП варьировалось от 100/0 до 50/50 масс. %, соответственно. Формирование полимерных композиционных мембран осуществлялось на установке многоканального электроспиннинга. Измерения топографии и пьезоэлектрической силовой микроскопии образцов полимерных композиционных мембран проводили с использованием многофункционального сканирующего зондового микроскопа (ИНТЕГРА Прима, НТ-МДТ, Россия), оснащенного синхронным усилителем (Zurich Instruments Ltd., Швейцария).

На рисунке 1 представлены диаграммы шероховатости и вертикального (VPFM_a) и латерального (LPFM_a) пьезоэлектрического коэффициента полимерных композиционных мембран, содержащих ванкомицин в качестве антимикробного агента.

Образцы мембран, содержащие в своем составе 100 масс. % ВДФ-ТеФЭ, имеют однородное распределение VPFM_a, что объясняется гомогенностью смеси. При увеличении содержания ПВП в составе мембран распределение VPFM_a становится неоднородным, что объясняется локальной кристаллизацией ВДФ-ТеФЭ и созданием доменов при добавлении ПВП к ВДФ-ТеФЭ. Напротив, распределение LPFM_a неоднородно для образцов мембран, содержащих в своем составе 100 масс. % ВДФ-ТеФЭ, однако при увеличении содержания ПВП в составе мембран LPFM_a уменьшается и распределение становится однородным.

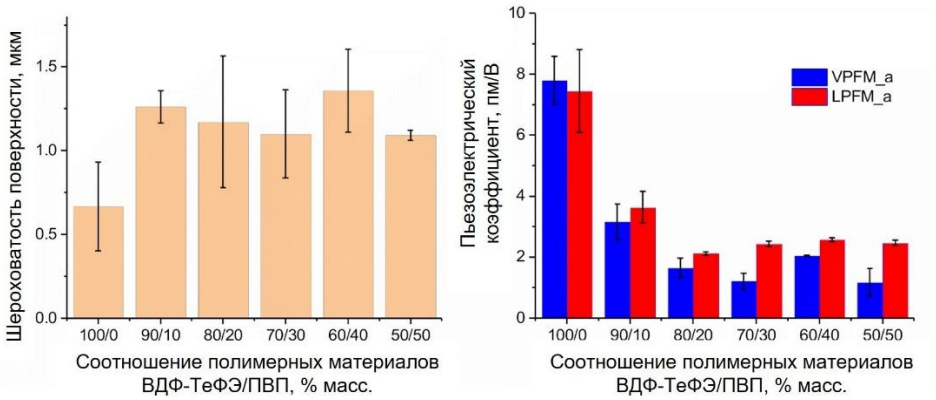


Рис. 1. Полимерные композиционные мембраны с антимикробным агентом: Шероховатость поверхности мембран площадью 40 × 40 мкм и VPFM_a и LPFM_a мембран при разных соотношениях ВДФ-ТеФЭ/ПВП масс. %

Значения среднеквадратичной шероховатости поверхности полимерных композиционных мембран площадью 40 × 40 мкм, содержащих в своем составе 100 масс. % ВДФ-ТеФЭ, являются самыми маленькими, однако с увеличением содержания ПВП в составе мембран среднеквадратичное значение шероховатости поверхности увеличивается. Увеличение шероховатости поверхности может привести к лучшей адгезии, пролиферации и прикреплению клеток. Однако уменьшение значений вертикальной и латеральной амплитуд сигнала пьезоэлектрического отклика волокон в мембранах при увеличении концентрации ПВП в соотношении полимерных материалов свидетельствует о уменьшении сегнето- и пьезоэлектрических свойств полимерных композиционных мембран.

Таким образом, наиболее перспективным составом является состав, в котором соотношение полимерных материалов составляет 90/10 масс. % ВДФ-ТеФЭ/ПВП.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке проекта РНФ № 25-63-00033.

Список литературы

1. Oral bacterial diversity is inversely correlated with mucosal inflammation / K. Hijazi, R.W. Morrison, I. Mukhopadhya [et al.] // Oral Diseases. – 2020. – Vol. 26, is. 7. – P. 1566–1575.

Влияния функционализации поверхности наночастиц $MnFe_2O_4$@$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ на их состав, структуру, магнитные и магнитоэлектрические свойства

П.В. Чернозем, Р.В. Чернозем, А.О. Уракова, М.А. Сурменева, Р.А. Сурменев

Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

e-mail: polinachernozem@gmail.com

Введение: наночастицы (НЧ) активно исследуются в биомедицине благодаря уникальным свойствам, обеспечивающим адресную доставку и терапевтический эффект [1]. Особый интерес представляют магнитоэлектрические (МЭ) НЧ, сочетающие магнитные свойства и пьезоэффект (ПЭ), что позволяет неинвазивно электростимулировать регенерацию тканей [2]. Перспективным подходом является создание композитных НЧ «ядро-оболочка», где магнитное ядро управляется внешним полем, а оболочка обеспечивает электрическую поляризацию [2]. Перспективными материалами для таких НЧ являются феррит $MnFe_2O_4$ (MFO) и перовскит $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BCZT), а функционализация поверхности играет важную роль для контакта с биологическими системами и для формирования самих НЧ [3, 4]. Таким образом, цель работы – разработка коллоидных МЭ НЧ MFO@BCZT с функционализированной поверхностью и комплексное исследование их структуры, магнитных и МЭ свойств, а также биологического эффекта *in vitro*.

Материалы и методы: НЧ MFO@BCZT получены микроволновым гидротермальным *in situ* методом с последующей функционализацией лимонной кислотой (MFO@BCZT_CA) или пектином (MFO@BCZT_PEC). Структура и фазовый состав оценивались рентгенофазовым анализом (РФА), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) и спектроскопией комбинационного рассеяния света (СКРС). Магнитные свойства измерялись вибрационной магнитометрией (ВМ), а сегнетоэлектрические (СЭ) и МЭ – пьезоответной силовой микроскопии при внешнем поле 1 кЭ. Биологический эффект оценивали *in vitro* на линиях глиобластомы и фибробластов по МТТ-тесту, кальциевым потокам и пролиферации при воздействии переменного магнитного поля (10 мТл, 50 Гц) с различной концентрацией НЧ.

Результаты и их анализ: РФА показал, что кристаллическая структура MFO@BCZT идентична для образцов, функционализированных CA и PEC. По данным ПЭМ, НЧ имеют квазисферическую форму. Магнитные измерения показали, что намагниченность насыщения образцов MFO@BCZT_CA (6,1 ± 0,2 эме/г) и MFO@BCZT_PEC (5,2 ± 0,2 эме/г) имеет близкие значения, как и поле магнитной анизотропии (0,746 и

0,754 кЭ, соответственно) (рис. 1). Оба типа НЧ проявили выраженные СЭ свойства и пьезоотклика: MFO@BCZT_CA – 9,95 ± 1,36 пм/В, MFO@BCZT_PEC – 10,24 ± 2,03 пм/В; МЭ отклик составил 81×10^4 и 80×10^4 мВ/(см·Ое) соответственно, сравнимый с Со-содержащими аналогами [2]. В клеточных тестах MFO@BCZT_CA стимулировали или подавляли пролиферацию клеток в зависимости от амплитуды магнитного поля, тогда как MFO@BCZT_PEC не оказывали токсического или пролиферативного эффекта.

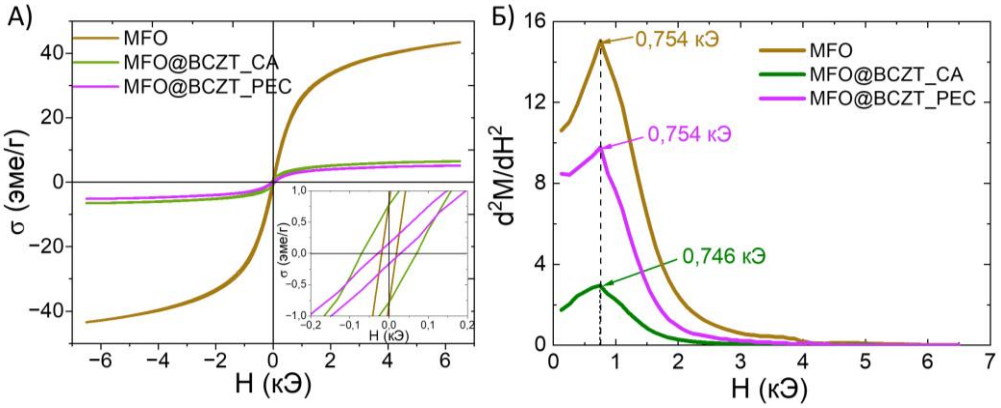


Рис. 1. Петли гистерезиса (А) и зависимости второй производной намагниченности по полю (d^2M/dH^2) (Б) для НЧ MFO, MFO@BCZT_CA и MFO@BCZT_PEC

Благодарности

Авторы благодарят канд. тех. наук Д.В. Вагнера и канд. биол. наук А.В. Ромащенко за помощь в проведении измерений. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-43-00171.

Список литературы

1. Akhlaghi N. Manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) Nanoparticles: From synthesis to application – A review / N. Akhlaghi, G. Najafpour-Darzi // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2021. – Vol. 103. – P. 292–304.

2. Magnetoelectric 3D scaffolds for enhanced bone cell proliferation / F. Mushtaq, H. Torlakcik, Q. Vallmajo-Martin [et al.] // Applied Materials Today. – 2019. – Vol. 16. – P. 290–300.

3. Kharisov B.I. Microwaves: Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanoparticles / B.I. Kharisov, O.V. Kharissova, U. Ortiz-Mendez // CRC concise encyclopedia of nanotechnology / eds.: B.I. Kharisov, O.V. Kharissova, U. Ortiz-Mendez. – Boca Raton, 2016. – P. 588–599.

4. Simple rapid stabilization method through citric acid modification for magnetite nanoparticles / M.A. Dheyab, A.A. Aziz, M.S. Jameel [et al.] // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10, is. 1. – P. 10793.

Изучение реакций диспропорционирования бис(4-нитрофенилацетата) и α-хлорзамещенных ацетатов три-*пара*-толилсурьмы методом ЯМР

Л.А. Шаталин, **В.Р. Вахитов**
Научный руководитель – д-р хим. наук, профессор кафедры органической химии, А.В. Гущин
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, г. Нижний Новгород, Россия, 603002
e-mail: levashatalin@gmail.com

Химия соединений типа $Ar_3Sb(O_2CR^1)(O_2CR^2)$ на данный момент остается практически неизученной областью сурьмаорганической химии. Теоретически, смешанные диацилаты с наличием R^1-алифатического и R^2-олефинового фрагмента позволят получать Sb-наполненные полимеры несшитого строения, что упростит исследование их физико-химических свойств. В настоящее время описан один пример получения несимметричного дикарбоксилата *p*-$Tol_3Sb(O_2CCH_2Cl)(O_2CCMe{=}CH_2)$ по реакции диспропорционирования, методом ЯМР показано наличие равновесия между несимметричным продуктом и симметричными реагентами, определена константа равновесия данной реакции [1].

В настоящей работе окислительным методом в присутствии пероксидов были получены производные *p*-Tol_3Sb с 4-нитрофенилуксусной (**1**), монохлоруксусной (**2**), дихлоруксусной (**3**) и трихлоруксусной (**4**) кислотами (рис. 1). Соединение **1** получено впервые, его структура была подтверждена методами ИК, ЯМР и РСА. Соединения **2–4** были ранее описаны нами в работе [1].

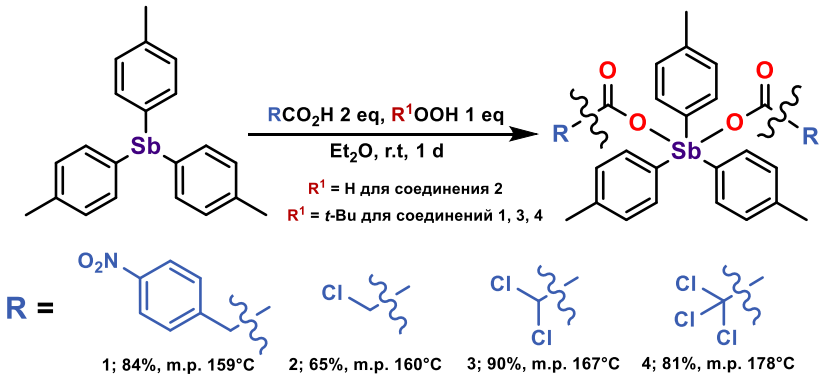
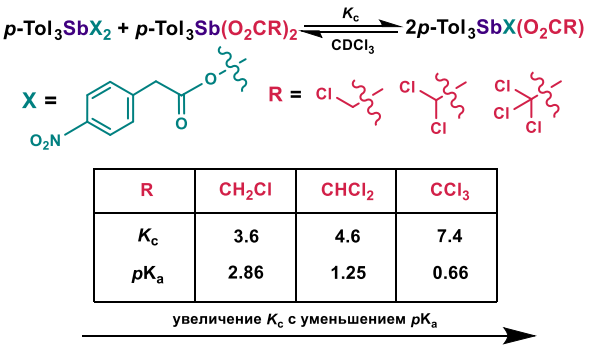


Рис. 1. Субстратный ряд ацильных производных ***p-Tol₃Sb***

На основании сопоставления ^{1}H ЯМР спектров полученных диацилатов **1–4** нами установлено, что положение сигнала метильных протонов толильных групп заметно зависит от строения карбоксилатных лигандов у атома сурьмы. Это позволило наглядно наблюдать реакции

диспропорционирования соединения **1** с дикарбоксилатами **2–4** с образованием несимметричных производных три-*пара*-толилсурьмы **5–7**. В спектрах ^{1}H ЯМР эквимолярных смесей дикарбоксилатов в $CDCl_3$ при комнатной температуре кроме всех сигналов исходных соединений **1**–**4** также наблюдались дополнительные сигналы, соответствующие ожидаемым продуктам **5–7**. Наиболее хорошее разрешение сигналов во всех случаях наблюдалось в области 2,39–2,43 м. д., где проявляются пики метильных протонов *пара*-толильных радикалов у атома сурьмы. В области 7,10–8,08 м. д. химсдвиги ароматических протонов *пара*-толильных групп, относящихся к соединениям **1**–**4** тоже различались, но недостаточно сильно, так что сигналы соответствующих протонов продукта накладывались на них, и интегрирование было невозможным.

Для расчета констант равновесия K_c были использованы интегральные интенсивности метильных протонов толильных групп (рис. 2). На основании полученных данных нами выдвинуто предположение, что существенное влияние на значения K_c оказывает акцепторное влияние ацильных фрагментов на протоны толильных лигандов при атоме сурьмы, причем с увеличением силы соответствующих кислот константа равновесия возрастает.



R	CH_2Cl	$CHCl_2$	CCl_3
K_c	3.6	4.6	7.4
pK_a	2.86	1.25	0.66

увеличение K_c с уменьшением pK_a

Рис. 2. Эксперименты по диспропорционированию схематично

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования РФ.

Список литературы

1. Synthesis, structure, and asymmetrization of tri-*p*-tolylantimony derivatives of alpha-substituted acetic, methacrylic, and crotonic acids / A.V. Gushchin, V.R. Vakhitov, L.A. Shatalin [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2025. – Vol. 95, № 1. – P. 96–104.

Дериватизация 5-этил-5-фенил-I-о-фторбензоилбарбитуровой кислоты с последующим разделением диастереомеров как возможный метод разделения оптически активных барбитуратовых производных

И.А. Шепелев, В.Ю. Куксёнок
Научный руководитель – канд. хим. наук, доцент, В.Ю. Куксёнок
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: ias83@tpu.ru

Галонал (5-этил-5-фенил-I-о-фторбензоилбарбитуровая кислота) является замещенным производным барбитуровой кислоты, представляющим собой синтетический лиганд бензодиазепиновых рецепторов, обладающий широким спектром биологической активности, в том числе являющийся мощным антиконвульсантом и гепатопротектором [1]. Данная молекула имеет хиральный центр и существует в виде двух энантиомеров (рис. 1).

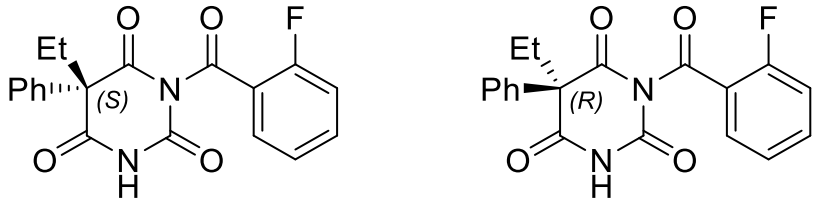


Рис. 1. Энантиомеры галонала

До настоящего времени не предпринималось попыток разделения рацемата галонала на энантиомеры из-за сложности его дериватизации по атому азота, который обладает слабыми нуклеофильными свойствами. Однако разделение и исследование отдельных оптических изомеров лекарственных препаратов является важной задачей современной органической химии и фармацевтики. Таким образом, целью работы было создание универсальной методики разделения оптически активных барбитуратовых производных на примере галонала.

В качестве хирального расщепляющего агента для образования диастереомерных производных галонала использовался (+)-D-камфорасульфохорид. Синтез (+)-D-камфорасульфохорида проводился в присутствие хлористого тионила по известной методике [2].

В литературе известны примеры ацилирования фенобарбитала и его производных различными хлорангидридами. Так, в патенте [3] ацилирование подводилось в среде пиридина, но для галонала данный метод не привёл к получению желаемого продукта. Поэтому было принято решение проводить реакцию в условиях микроволнового реактора в среде ДМФА (рис. 2). Были подобраны условия, приводящие к образованию

деривата с аналитическим выходом 84 % (ВЭЖХ). Достоинством данного метода является отсутствие протекания побочной реакции разложения субстрата до фенобарбитала, наблюдавшейся ранее. По причине неполной конверсии галонала, технический продукт очищали методом колоночной хроматографии. Структура полученного деривата была подтверждена методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии.

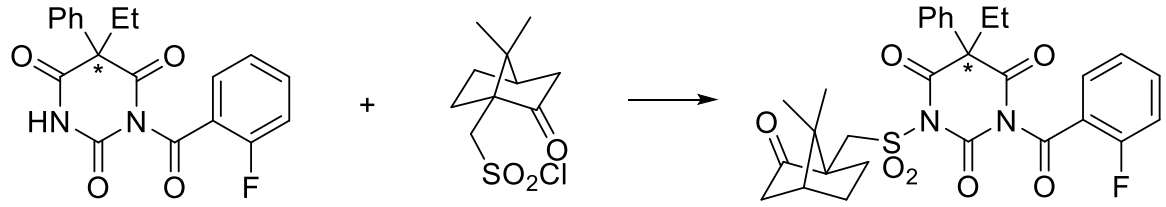


Рис. 2. Дериватизация галонала (+)-D-камфорасульфохлоридом
** – хиральный центр*

Так как подбор условий разделения диастереомеров является трудоёмкой задачей, предварительно была показана принципиальная возможность получения из них галонала реакцией селективного гидролиза сульфамиданой группы без образования фенобарбитала.

Таким образом, впервые предложен метод дериватизации галонала (+)-D-камфорасульфохлоридом. Дальнейшей задачей исследования станет разработка способа разделения диастереомерных форм и получение энантиомеров галонала, а также апробация данного подхода для разделения других рацемических производных барбитуровой кислоты.

Список литературы

1. Новожеева Т.П. Средства активации систем детоксикации среди циклических и линейных производных мочевины : автореф. дис. … д-ра биол. наук / Т.П. Новожеева. – Томск, 1998. – 48 с.

2. The determination of enantiomer composition of 1-((3-chlorophenyl)-(phenyl)methyl) amine and 1-((3-chlorophenyl)(phenyl)-methyl) urea (Galodif) by NMR spectroscopy, chiral HPLC, and polarimetry / V.Y. Kuksenok, V.V. Shtrykova, V.D. Filimonov [et al.] // Chirality. – 2018. – Vol. 30, is. 10. – P. 1135–1143.

3. Пат. № 609286 СССР, МПК A61K 31/515, C07D 239/62. Галогензамещенные бензоилфенобарбитала, проявляющие противосудорожную активность : № 2427979/04 : заявл. 07.12.1976 : опубл. 20.09.1996 / Шестерова А.А., Печенкин А.Г., Арбит Г.А., Горшкова В.К., Саратиков А.С. ; заявитель ТПИ им. С.М. Кирова. – 7 с. : ил.

Полимерные композиты на основе PVDF, наполненные гетероструктурами $Ti_3C_2T_x$/ γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4 для сонокаталитического и фотокаталитического разложения метиленового синего

Н.Р. Шилов[1], С.Э. Ага-Тагиева[2], В.М. Рыбальченко[1], А.С. Омельянчик[1], К.В. Соболев[3], Р.Р. Айсин[4], В.В. Родионова[1], К.Э. Магомедов[1]

[1]Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, ул. Александра Невского, 14, Калининград, Россия, 236041
[2]Международный научный институт «Растворная химия передовых материалов и технологий» (SCAMT), Университет ИТМО, ул. Ломоносова, 9, Санкт-Петербург, Россия, 191002
[3]Ben-Gurion University of the Negev, David Ben-Gurion Blvd., 1, Be'er-Sheva, Israel, 8410501
[4]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, Россия, 119334
e-mail: nikolayshilov2002@gmail.com

Текстильная промышленность является одним из крупнейших источников сточных вод, содержащих органические красители, которые даже в малых концентрациях существенно снижают прозрачность воды, ограничивают растворимость кислорода и проявляют токсичность. Среди современных подходов к очистке таких сточных вод всё больше внимания уделяется методам, основанным на процессах фотокатализа и пьезокатализа. [1] Сочетание этих эффектов позволяет использовать одновременно энергию света и механическую энергию, что приводит к повышенной эффективности разложения органических загрязнителей. Важным направлением в развитии этой технологии является создание полимерных композитов, в которых катализаторы фиксируются в матрице, что упрощает их эксплуатацию и последующее извлечение из водной среды [2].

В данной работе были синтезированы многослойные MXены $Ti_3C_2T_x$, а также композиты на их основе с магнитными наночастицами γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4, дополнительно модифицированные полиэтиленгликолем. Проведённые фотокаталитические и сонокаталитические эксперименты показали, что включение MXенов повышает фотокаталитическую активность, а присутствие магнитных наночастиц дополнительно улучшает каталитические свойства и обеспечивает простое удаление композитов из водной среды с использованием внешнего магнитного поля. Экспериментальные результаты показали, что нанокомпозит на основе PVDF с гетероструктурами $Ti_3C_2T_x$/γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4@PEG в качестве наполнителя достигает значительной скорости фотокаталитического разложения МС, равной 40,3 % за 60 минут. Одновременно нанокомпозит, содержащий $Ti_3C_2T_x$/γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4, демонстрирует эффективность в сонокатализе,

достигая снижения концентрации МС на 29 % за аналогичный период обработки. Эти результаты подчеркивают потенциал композитных материалов PVDF-МХены-МНЧ в технологиях очистки окружающей среды, подчеркивая важную роль PVDF в качестве основного компонента и подходящей матрицы в каталитических процессах.

Список литературы

1. Piezoelectrically induced mechano-catalytic effect for degradation of dye wastewater through vibrating $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ fibers / H. Lin, Z. Wu, Y. Jia [et al.] // Applied Physics Letters. – 2014. – Vol. 104, is. 16. – P. 162907.

2. Lin H.-M. Synergistic piezophotocatalytic and photoelectrochemical performance of poly(vinylidene fluoride)-$ZnSnO_3$ and poly(methyl methacrylate)-$ZnSnO_3$ nanocomposites / H.-M. Lin, K.-S. Chang // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7, is. 49. – P. 30513–30520.

Электроформованные скэффолды на основе полиоксибутирата и β-глицина с повышенным пьезоотликом для тканевой инженерии

Л.Е. Шлапакова, М.А. Сурменева, Р.А. Сурменев
Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050
e-mail: les2@tpu.ru

Волокнистые пористые скэффолды на основе полимеров могут выполнять функции внеклеточного матрикса, обеспечивая физическую поддержку и стимуляцию растущей ткани [1]. Пьезоэлектрические скэффолды при механической деформации способны имитировать биоэлектрические потенциалы, присущие многим видам биологических тканей [2]. Перспективным материалом для тканевой инженерии является поли(3-оксибутират) (PHB) благодаря его биосовместимости, медленной биоразлагаемости, механической стабильности и пьезоэлектрическим свойствам. В данной работе пористые волокнистые скэффолды на основе PHB получены методом электроформования (ЭФ), позволяющим контролировать морфологию, кристаллическую структуру, физико-механические и пьезоэлектрические свойства волокон.

Глицин (Gly) является важнейшим компонентом белков в организме человека и играет ключевую роль в синтезе различных биомолекул [3]. Gly обладает противовоспалительными, антиоксидантными и иммуномодулирующими свойствами [4] и, поэтому, может рассматриваться, как перспективный филлер в тканеинженерных скэффолдах для стимуляции восстановления ряда тканей. Помимо замечательных биохимических свойств, Gly в β-форме является биосовместимым пьезоактивным материалом, благодаря нецентросимметричной структуре его кристаллов. Ранее было показано, что добавление β-Gly эффективно для повышения пьезоэлектрического отклика полимерных электроформованных скэффолдов. В данной работе мы оптимизировали параметры раствора и процесса ЭФ для получения композитных волокон PHB/Gly в широком диапазоне концентрации Gly (5, 15, 20, 30 масс. %) с возможностью контроля морфологии, кристаллической структуры, поверхностных свойств и пьезоотклика скэффолдов. Добавление глицина обеспечивает более развитую нанотопографию волокон, а именно формирование трещин и пор на их поверхности за счет быстрого фазового разделения раствора при ЭФ.

Рентгенофазовый анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния позволили установить, что в ходе ЭФ композитного раствора PHB/Gly происходит формирование кристаллов Gly в β-форме за счет практически мгновенного испарения растворителей и образования твердой фазы полимера, которая предотвращает возможную перекристаллизацию

Gly в другие формы. Помимо этого, добавление 30 масс. % Gly в полимерные скэффолды повышает степень кристалличности PHB от 40 до 46 %, тем самым выступая в роли нуклеатора. Кроме того, введение Gly повышает смачиваемость и свободную поверхностную энергию гидрофобных скэффолдов на основе PHB за счет появления гидрофильных функциональных групп на поверхности волокон.

Методом пьезоэлектрической силовой микроскопии (ПСМ) были получены распределения пьезоотклика по длине композитных волокон. Было выявлено тридцатикратное усиление пьезоотклика в волокнах PHB/Gly 30 масс. % по сравнению с волокнами из чистого полимера (3,0 и 0,1 пм/В, соответственно). Это можно объяснить наличием 30 масс. % пьезоактивной фазы β-Gly в скэффолдах, а также повышенной кристалличностью пьезополимера PHB.

Таким образом, предложен простой одноступенчатый метод для комплексного улучшения и контроля ряда свойств электроформованных полиэфирных скэффолдов путем гомогенного распределения в полимерной матрице кристаллов β-Gly в различных концентрациях. Новые скэффолды PHB/Gly являются многообещающим материалом для инженерии различных тканей.

Благодарности

Исследование проводится при поддержке ТПУ. Выражаем благодарность д-ру В. Шварцману (Университет Дуйсбурга-Эссена) за исследования пьезоотклика и В.В. Ботвину (НИ ТГУ) за проведение ДСК.

Список литературы

1. Recent advancements on three-dimensional electrospun nanofiber scaffolds for tissue engineering / Y. Chen, X. Dong, M. Shafiq [et al.] // Advanced Fiber Materials. – 2022. – Vol. 4, is. 5. – P. 959–986.

2. Biodegradable piezoelectric skin-wound scaffold / R. Das, T.T. Le, B. Schiff [et al.] // Biomaterials. – 2023. – Vol. 301. – P. 122270.

3. Glycine: The smallest anti-inflammatory micronutrient / K.A. Aguayo-Cerón, F. Sánchez-Muñoz, R.A. Gutierrez-Rojas [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24, is. 14. – P. 11236.

4. Multifarious beneficial effect of nonessential amino acid, glycine: A review / M.A. Razak, P.S. Begum, B. Viswanath, S. Rajagopal // Oxidative Medicine and Cellular Longevity. – 2017. – Vol. 2017, is. 1. – P. 1716701.

C-C сочетание с участием диацилпероксидов и комплексов марганца

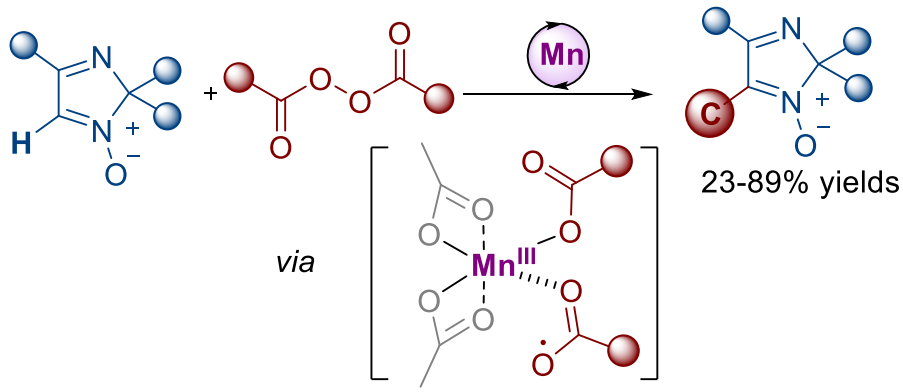
Д.В. Шуингалиева[1], В.А. Виль[1], Е.С. Горлов[1], А.А. Акулов[2], М.В. Вараксин[2], А.О. Терентьев[1]

[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991

[2]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, Россия, 620002

e-mail: diana-shuingalieva@mail.ru

Создание C-C связи – одна из важнейших задач органического синтеза. Несмотря на бурное развитие ионных методов образования C-C связей, радикальные процессы набирают популярность благодаря созданию новых методов генерации свободных радикалов. Ациклические диацилпероксиды зарекомендовали себя как эффективные агенты для введения как O-, так и C-центрированных радикалов. Как правило, для генерации C-центрированных радикалов из диацилпероксидов используются соли железа и меди. Марганец же в реакциях с пероксидами демонстрирует противоположную реакционную способность – является катализатором переноса активного кислорода и образования C-O связей.



Обнаружена новая грань реакционной способности комплексов марганца с пероксидами [1]. В отличие от ожидаемого окисления, система $Mn(OAc)_2$ с диацилпероксидом обеспечивает C-H функционализацию имидазол-N-оксидов алкильным фрагментом. Разработанный метод позволяет с высокой селективностью и выходом до 89 % вводить алкильный фрагмент в различные имидазол-N-оксиды.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 24-43-00111).

Список литературы

1. C-C coupling enabled by Mn complexes with diacyl peroxides: Alkylation versus oxygenation / D.V. Shuingalieva, A.A. Akulov, E.S. Gorlov [et al.] // The Journal of Organic Chemistry – 2025. – Vol. 90, is. 31. – P. 11074–11080.

Разработка и изучение новых соединений на основе гексаазаизовюрцитана, модифицированных бензимидазольными фрагментами

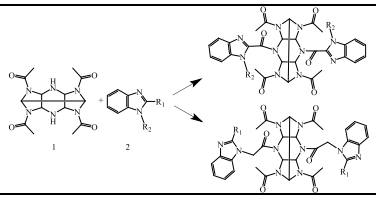
Е.Ю. Шумилова, С.В. Строкова
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Россия, 659322
e-mail: Esumilova87@mail.ru

В настоящее время разработка инновационных биологически активных соединений, сочетающих высокую терапевтическую эффективность с минимальной токсичностью, является приоритетной задачей медицинской химии. Тетраацетилгексаазаизовюрцитан (ТАИВ), являясь синтетическим полициклическим нитроамином, обладает структурными особенностями, делающими его перспективной молекулярной платформой для медицинских исследований в этой области [1]. Разнообразие биологической активности производных ТАИВ достигается путем модифицирования каркаса различными фармакафорными группами. В данном исследовании в качестве фармакофоров были выбраны производные бензимидазола – классические азотсодержащие гетероциклические соединения, являющиеся основой ряда противоязвенных, антигельминтных, противоаллергенных, анксиолитических лекарственных препаратов.

С помощью доступного веб-ресурса PASS Online была проанализирована прогнозируемая биологическая активность ТАИВ модифицированного различными бензимидазольными фрагментами. Данные анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Схема синтеза и анализ прогнозной биологической активности гибридных молекул ТАИВ с бензимидазольными циклами



№ соед.	R_1	R_2	Биологическая активность	Вероятность наличия активности (Pa)
a	COOH	H	Церебральная противоишемическая активность	0,85
b	H	CH_2COOH	Противовоспалительная активность	0,85
c	CH_3	CH_2COOH		0,83
d	CH_2CH_3	CH_2COOH		0,81
e		CH_2COOH		0,76

Карбоновые кислоты содержащие бензимидазольный цикл были получены по литературным данным [2, 3]. В ходе исследования были разработаны методики получения хлорангидридов карбоновых кислот. Карбонилхлорид 2a был получен перемешиванием при комнатной температуре в среде ацетонитрила и оксалилхлорида в течении 6 часов, 2c получен аналогичным образом, но в среде бензола. В более мягких условиях были получены карбонилхлориды 2d, 2e в среде ацетонитрила и тионилхлорида путем перемешивания при комнатной температуре в течении 5 минут. Отличительная особенность указанных методик заключается в получении продуктов без осмоления, с высокими выходами.

Следующая стадия, ацилирование ТАИВ карбонилхлоридами 2a, 2c, 2d, была выполнена в соответствии со стандартной методикой [1]. Выход целевых продуктов варьировался для различных заместителей от 82 до 95 % от теоретически возможного. Были подобраны методы очистки, позволяющие достичь содержания основного вещества в продуктах выше 99,3 % (по ВЭЖХ). Определены физико-химические свойства соединений. Структура полученных молекул подтверждена методами ЯМР и ИК – спектроскопии.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИПХЭТ СО РАН (проект № 124021200030-7 «Разработка методов синтеза биологически активных веществ и технологий их получения на основе азотсодержащих полициклических соединений») при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Список литературы

1. Кулагина Д.А. Разработка методов синтеза ацильных производных гексаазаизовюрцитана : дис. … канд. хим. наук / Д.А. Кулагина. – Томск, 2018. – 126 с.

2. Lanthanide coordination compounds with 1*H*-benzimidazole-2-carboxylic acid: Syntheses, structures and spectroscopic properties / Z. Xia, Q. Wei, Q. Yang [et al.] // CrystEngComm. – 2012. – Vol. 15, is. 1. – P. 86–99.

3. Kochergin P.M. Research in the imidazole series. 93. Synthesis of derivatives of benzimidazolyl-1-acetic acid / P.M. Kochergin, R.M. Palei, S.A. Chernyak // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1993. – Vol. 29, № 5. – P. 560–562.

Построение обменно-связанной системы с помощью водородной и галогенной связи

М.К. Шуриков[1], Ю.А. Колесникова[1], П.А. Чернавин[2], Д.М. Иванов[3], К.А. Смирнова[2], Е.С. Ковальская[1], Д.Е. Горбунов[4], Н.П. Грицан[4], А.С. Богомяков[2], Е.В. Третьяков[5], С. Бургера[6], А. Фронтера[6], Д. Реснати[7], В.Ю. Кукушкин[3], П.В. Петунин[1], П.С. Постников[1,8]

[1]Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

[2]Институт «Международный томографический центр» СО РАН, ул. Институтская, 3А, г. Новосибирск, Россия, 630090

[3]Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, Россия, 198504

[4]Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, ул. Институтская, 3, г. Новосибирск, Россия, 630090

[5]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, Россия, 119991

[6]Departament de Química, Universitat de les Illes Balears, Carretera de Valldemossa, km 7.5, Palma, Spain, 07122

[7]Laboratory of Nanostructured Fluorinated Materials, Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering «Giulio Natta», Politecnico di Milano, Via Luigi Mancinelli, 7, Milan, Italy, I-20131

[8]Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия, 630090

e-mail: mks10@tpu.ru

Исследования в области молекулярного магнетизма потенциально могут позволить получить новые материалы с перспективой приложения в области органической электроники, спинотроники и, в частности, квантовых вычислений. Одним из ключевых вопросов в этой области является поиск способа увеличения обменного взаимодействия между спин-меченными фрагментами, другими словами – повышения выраженности магнитных свойств. Известны соединения, чья плотнейшая упаковка позволяет достичь высоких значений для межмолекулярного обмена, однако до сих пор эти свойства контролируются с трудом, и зачастую не поддаются прогнозу [1, 2]. В представленной работе мы использовали спин-меченные доноры водородной и галогенной связи на основе нитронил-нитроксильных радикалов и показали, что их сокристаллизация с симметричным основанием Льюиса, молекулой DABCO, позволяет получить супрамолекулярные ансамбли со значениями J/k_B в –7,2, –25,6, –78,3 K, в то время как для кристаллов исходных радикалов $J/k_B \approx 0$ (рис. 1).

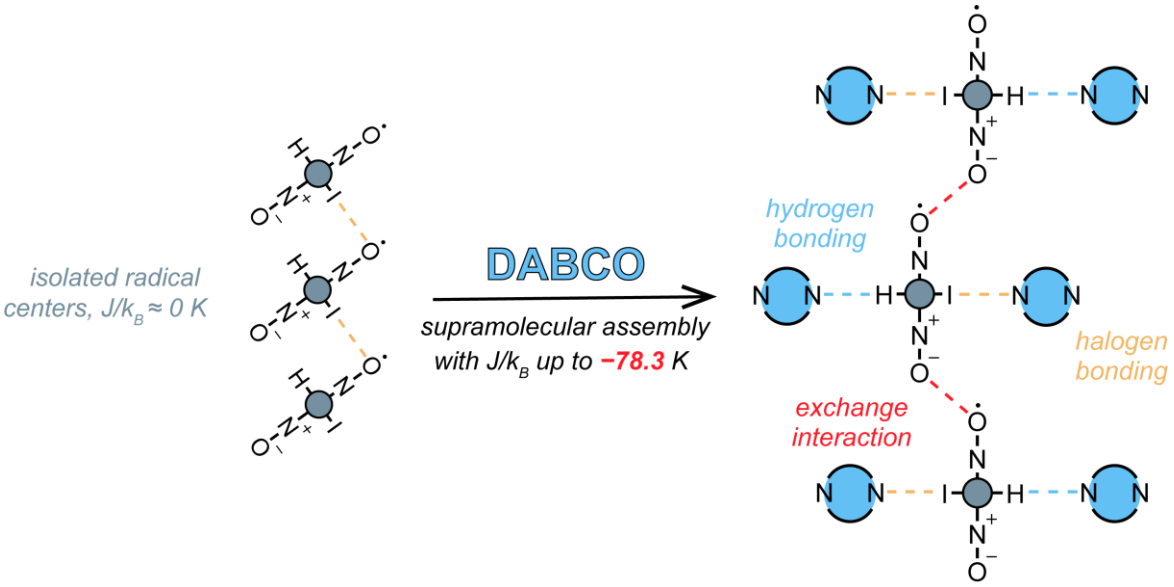


Рис. 1. Идея работы

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 24-73-10026 (https://rscf.ru/project/24-73-10026/).

Список литературы

1. Lahti P.M. Magneto-structural correlations in π-conjugated nitroxide-based radicals: Hydrogen-bonds and related interactions in molecular organic solids // Carbon based magnetism: An overview of the magnetism of metal free carbon-based compounds and materials / eds.: T. Makarova, F. Palacio. – Amsterdam, 2006. – P. 23–52.

2. Tretyakov E. Preparation and characterization of magnetic and magnetophotonic materials based on organic free radicals // Organic Radicals / eds.: C. Wang, A. Labidi, E. Lichtfouse. – Amsterdam, 2024. – P. 61–181.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abyzova E. 23
Amhanokhai E.A. 182
Bekker G.V. 182
Cheshev D. 21
Dogadina E.M. 23
Fatkullin M. 23
Petrov I. 23
Rodriguez R.D. 21, 23
Sheremet E. 21, 23
Stepanova E.V. 182
Tran-Tuan H. 21
Абрамов А.А. 227
Абрамов П.А. 25
Ага-Тагиева С.Э. 272, 299
Агеева А.А. 209
Айсин Р.Р. 299
Аксенов А.В. 27
Аксенов Д.А. 27
Аксенов Н.А. 27
Акулов А.А. 303
Алабугин И.В. 137, 266
Алви Г. 165
Александрова Ю.Р. 113
Алексеев Р.Ф. 94
Алкхудер О. 49
Аллерборн И.Ф. 141, 168
Альбрехт Я.Н. 53
Анаников В.П. 68, 104, 120, 201, 287
Андреев И.А. 155
Антипин И.С. 158, 215
Антипова В.Н. 260
Антонкин Н.С. 251
Антонов А.С. 49
Ануфриева В.М. 178
Артемкина С.Б. 125
Артемьев А.В. 61
Артемьева М.А. 183
Арутюнов Н.А. 27
Афанасьев О.И. 63, 122
Афанасьев П. 149
Афонникова С.Д. 168
Ахмедов Ш.Д. 249
Базанова Е.Д. 185
Байгузин Ф.А. 176
Бакшеев А.И. 245
Балалаева А.И. 122
Бальжинимаев Б.С. 166
Балян Л.А. 203
Баранов А.Ю. 61
Баранова И.А. 180
Барбера Е. 149
Барсегян Я.А. 73
Барташевич Е.В. 64
Беликов Ю.А. 199
Белкова Н.В. 28, 77
Белякова Ю.Ю. 123
Бикбаева Г.И. 98
Бирюков К.О. 122
Блинов Д.О. 127, 147, 187
Бобков М.Е. 189
Богданова Е.В. 129
Богомяков А.С. 51, 66, 307
Бокач Н.А. 280
Болталин А.И. 195
Больбасов Е.Н. 249, 291
Большаков А.С. 100
Большаков К.М. 153, 191
Бонегардт Д.В. 217
Борисевич С.С. 30
Боронин А.И. 274
Боронин Е.Н. 100, 131
Бояндин А.Н. 132
Боярская И.А. 267
Буденный С.А. 229
Бузник В.М. 249
Бургера С. 307
Бурилов А.Р. 75, 137
Бурыкина Ю.В. 68
Бухтияров А.В. 69
Бухтияров В.И. 69
Бухтиярова Г.А. 70
Бухтиярова М.В. 70
Валиев Р.Р. 225
Вараксин М.В. 303
Васильев А.В. 72, 267
Васильев А.Н. 195
Васильченко Д.Б. 94
Васильчикова Т.М. 195
Вахитов В.Р. 295
Вацадзе С.З. 32
Верхов В.А. 193
Виль В.А. 73, 303

Волкова О.С. 195
Волошина А.Д. 137, 187
Волчо К.П. 34, 106, 113
Воробьев А.Ю. 134
Воробьёва А.А. 195
Воронина Ю.К. 127, 187
Воскресенский Л.Г. 35, 84
Воткина Д.Е. 135, 225
Газизов А.С. 75, 137
Гайнутдинов Б.Р. 155
Гарифуллин Б.Ф. 187
Гафуров З.Н. 77, 109
Гибадуллина Э.М. 137
Глебов Е.М. 199
Глиняная Н.В. 197
Гончарова С.Ф. 199
Горбунов Д.Е. 243, 307
Горбунова А. 135
Горбунова Ю.Г. 149, 157, 205
Горлов Е.С. 303
Горюнков А.А. 260
Грачева Е.В. 79
Гребенников Н.О. 201
Гренев И.В. 139, 189, 213
Гржегоржевский К.В. 81
Григорьева В.Д. 183, 203
Грицан Н.П. 51, 243, 307
Гришин С.С. 73
Гугкаева З.Т. 96
Гусельникова О.А. 135
Гуцул Е.И. 28
Дегтярёв Д.Д. 191
Дементьева О.В. 180
Деревщиков В.С. 141, 168
Дик Б. 235
Дмитриева В.Е. 123
Дмитриенко А.А. 205
Дмитриенко А.Д. 149
Дородных К.А. 286
Дорошенко И.А. 207
Драгоманова С. 113
Дранников А.А. 209
Драч С.Я. 284
Дубовцев А.Ю. 83
Дун С. 45
Егоров Н.Б. 199
Егорова А.В. 98
Елисеева А.А. 276
Ельцов О.С. 81
Еременко И.Л. 127, 147, 187
Еремин Р.А. 229
Ершов П.А. 272
Ефимов И.В. 84
Ефимов Н.Н. 127
Журенок А.В. 94
Загидуллин А.А. 109
Закусило Д.Н. 267
Залалтдинова А.В. 75
Заякин И.А. 51, 143
Звеков А.А. 145, 211
Зверева О.В. 187
Зеленков Л.Е. 86, 280
Зибарев А.В. 161
Зильберг Р.А. 96
Зимина А.М. 51
Зорина-Тихонова Е.Н. 127, 147, 187
Зубавичус Я.В. 69
Иванов А.В. 145, 211
Иванов А.Д. 189, 213
Иванов Д.М. 86, 276, 280, 307
Иванова Н.М. 287
Игнатов А.А. 260
Иова А.А. 158, 215
Ионин С.А. 81
Ионова М.А. 249
Иртегова И.Г. 161, 268
Каленский А.В. 145, 211
Калинина М.А. 36
Камалетдинов А.З. 75
Камдина Т.А. 217
Капланский М.В. 219
Кауркина С.Е. 100, 131
Качурин В.А. 145
Кашин А.С. 88
Кащеева С.С. 134
Келбышева Е.С. 172
Кенжиев А. 231
Кетков С.Ю. 90
Кинжалов М.А. 92
Киселев О. 221
Кискин М.А. 38, 127, 147
Клименко Л.С. 233
Клюев Ф.С. 122
Клюшова Е.С. 199
Клямер Д.Д. 217
Князева Е.В. 223
Ковалёв Е.В. 166
Ковальская Е.С. 225, 307

Коголев Д.А. 237
Козлов А.С. 122
Козлов Б.Н. 249
Козлова Е.А. 94
Колесников А.Э. 287
Колесников И.Е. 98
Колесникова В.Г. 260, 272
Колесникова Ю.А. 227, 307
Коптюг И.В. 39
Корчуганова К.А. 145, 211
Коршунов В.М. 161
Костенко М. 45
Кравцов А.В. 229
Кройтор А.П. 149, 205
Кругляков М.А. 231
Кудияров В.Н. 231
Кудреватых А.А. 233
Кудряшова Е.С. 151
Кузнецов В.Л. 141
Кузнецова Е.А. 75
Куксёнок В.Ю. 297
Кукушкин В.Ю. 307
Куликова В.А. 28
Курганский И.В. 235
Курдюмов Н. 231
Курохтина А.А. 58
Курцевич А.Е. 225
Курцевич Е.А. 237
Кутовая И.В. 289
Кэркэс М.Д. 165
Лагода Н.А. 58
Лакеев А.П. 239
Лаптев Р.С. 231
Ларин А.А. 153
Ларина Е.В. 58
Ларионов В.А. 96
Левина Е.Е. 109
Ли-Жуланов Н.С. 106
Литвинова Е.А. 209
Ло Л. 235
Ломова М.В. 260
Лосев М.А. 122
Луговский В.А. 249
Лысенко К.А. 195
Люляев А.В. 241
Лякишева И.В. 134
Магомедов К.Э. 260, 284, 299
Магсумов Т.И. 155
Малеев В.И. 96
Мальцева С.В. 243
Маматова А.М. 245
Мамедов В.А. 41
Манапова Е.Э. 247
Маньшина А.А. 98
Марк С. 135
Мартынов А.Г. 43, 149, 157, 205
Мартьянов О.Н. 178, 254
Мартьянов Т.П. 233
Матвейчук Ю.В. 64
Матюхина А.К. 127, 147
Махмуд З. 235
Машковский И.С. 69
Медведев М.Г. 266
Мельник Е.Ю. 249
Метальникова Н.М. 251
Мешкова Ю.В. 113
Миняев М.Е. 287
Миронова И.А. 256
Митина М.Ю. 233
Михеев И.А. 157
Мишаков И.В. 168
Модельская М.Э. 106
Можайцев Е.С. 113
Мороз Б.Л. 141
Морозова К.И. 49
Мосеенков С.И. 141
Москаленский А.Е. 134
Мошкова М.А. 262
Мошненко Н.А. 107
Мудрых М.А. 233
Муллоярова В.В. 49
Мункуев А.А. 113
Мусаев М.Э. 233
Мухортова Ю.Р. 170
Мячина К.А. 253
Насохов Д.Е. 178, 254
Неганова М.Е. 113, 137
Неопулос-Ким А.О. 141
Нестеров Н.С. 254
Новоселов Д. 45
Носков Д.М. 256
Нуждин А.Л. 70
Нючев А.В. 100, 131
Овсянников А.С. 158, 215
Оганов А.Р. 45
Окладников И.В. 115
Оленников В.Е. 258
Омельянчик А.С. 260, 272, 299

Орлов М.А. 197
Оруджев Ф.Ф. 272
Отвагин В.Ф. 151
Павлова А.В. 113
Панафидин М.А. 69
Панфилов М.А. 134
Паньков Р.О. 104, 287
Пеннер Н.А. 207
Пестов А.В. 209
Петрухин Д.А. 260
Петунин П.В. 51, 135, 225, 227, 307
Пилип А.Г. 98
Питухин М.П. 113
Плотников Е.В. 227
Подъячева Е.С. 122
Полтарак А.А. 125
Полтарак П.А. 125
Помогаева А.В. 160
Пономарев К.Ю. 113
Попов В.Ю. 197
Попонина Н.А. 262
Портнов С.В. 264
Порываев А.С. 53
Постников П.С. 51, 81, 135, 221, 223, 225, 227, 251, 253, 307
Потемкин Д.И. 102
Прима Д.О. 104, 201, 287
Приходченко П.В. 105
Проломов И.В. 266
Пронченко А.А. 209
Просвирин И.П. 69
Пудовик М.А. 75
Пузанов А.И. 267
Радаева Н.С. 268
Радулов П.С. 123
Радюш Е.А. 111, 161, 268
Раздобурдин С.Д. 207
Рейниссон Й. 113
Реснати Д. 307
Рехмат Н. 235
Рогачев А.Д. 106
Рогозин П.Е. 113
Родионова В.В. 260, 272, 284, 299
Романенко Г.В. 51
Романова Н.А. 260
Ростовский Н.В. 107
Рудой В.М. 180
Рыбаков В.А. 270
Рыбальченко В.М. 299
Рыкунов Д.А. 134
Рябошапка Д.А. 149
Савенко М.Е. 209
Садыкова Ю.М. 75
Салахутдинов Н.Ф. 106, 113
Сальников В.Д. 260, 272
Самороднова А.П. 120
Сахапов И.Ф. 109
Свинцицкий Д.А. 274
Седлова Д.В. 28
Седов И.А. 155
Семенов Н.А. 111, 161, 268
Семионова В.В. 199
Сильверстов А.С. 201
Скворцов И.А. 163
Славинская Е.М. 274
Смирнов И.В. 122
Смирнова К.А. 307
Смолобочкин А.В. 75
Соболев К.В. 299
Созыкин С.А. 64
Соковиков Н.А. 274
Солдатова Н.С. 81, 221, 223, 253
Соловьева С.Е. 158, 215
Сон А.Г. 287
Сорокин А.Б. 149, 205
Сорокина И.В. 113
Стахеев А.Ю. 69
Степанов И.В. 249
Степанова Е.В. 165, 207, 227, 286
Стогний М.Ю. 129
Стожарова М.А. 276
Столетова Н.В. 96
Стрельникова Ю.В. 215
Стрижак П.А. 47
Строкова С.В. 278, 305
Стужин П.А. 163
Субботина М.Р. 280
Сукнёв А.П. 166, 168
Сулейманов С.И. 260
Сурменев Р.А. 170, 293, 301
Сурменева М.А. 170, 293, 301
Суслов Е.В. 113
Сухих Т.С. 239, 258
Сухоруков А.Ю. 115
Сырейщикова Е.А. 282
Тайдаков И.В. 161
Танчева Л. 113
Тарасова Е.Ю. 284

Телегина Л.Н. 172
Терентьев А.О. 73, 123, 303
Тимошкин А.Ю. 117
Титов А.А. 119
Титов Г.Д. 107
Толстикова Т.Г. 113
Толстой П.М. 49, 219
Травкин В.В. 174
Тран Т.Х. 291
Третьяков Е.В. 51, 143, 307
Трушков И.В. 155
Туллек С. 149
Тупикина Е.Ю. 49, 193, 219
Тюлькина Е.Н. 132
Тюрина А. 168
Ульянкина А.И. 189
Уракова А.О. 293
Усманов Р.Т. 260
Ушаков П.Ю. 115
Ушакова А.А. 100
Фазлыева А.М. 163
Фаткулин А.Р. 122
Фаткуллин М.И. 237
Фахрутдинов А.Н. 287
Федин М.В. 53, 235
Федоров А.Ю. 151
Фельдман В.И. 180
Ферулёв А.И. 161
Ферштат Л.Л. 55, 153, 191, 264
Фетисова А.А. 170
Фефелова А.Г. 286
Филина М.П. 176
Филиппов А.А. 178, 254
Филиппов О.А. 56, 119
Филиппова А.Ю. 113
Фронтера А. 307
Ханипова А.М. 104, 287
Хвостов М.В. 106
Хизбуллин А.А. 289
Хризанфоров М.Н. 120, 137
Хумонен И.С. 229
Хэ Ю. 235
Цивадзе А.Ю. 149, 157, 205
Чакалов Э.Р. 49
Чан Н.Х.Б. 137
Черепанова С.В. 274
Чернавин П.А. 307
Чернова У.В. 291
Чернозем П.В. 293
Чернозем Р.В. 170, 245, 293
Чжао Ц. 235
Чжуан Ч. 235
Чугунова Е.А. 137
Чумаков Я.Е. 155
Чусов Д.А. 63, 122
Чэнь С. 235
Шакиров А.М. 137
Шаманаев И.В. 70
Шаталин Л.А. 295
Шатило А.Г. 174
Шацкий А.И. 165
Швец П.В. 272
Шепелев И.А. 297
Шилов Н.Р. 284, 299
Ширин С.В. 129
Шишмакова Е.М. 180
Шлапакова Л.Е. 170, 301
Шматова О.И. 289
Шмидт А.Ф. 58
Шубина Е.С. 28, 56, 119
Шуваев А.Д. 191, 264
Шуингалиева Д.В. 73, 303
Шумилова Е.Ю. 278, 305
Шундрин Л.А. 161
Шундрина И.К. 161
Шуриков М.К. 307
Шутилов И.Д. 158
Эльман Р.Р. 231
Эскудеро Д. 235
Эськова Д.Д. 227
Ягодин А.В. 157
Язикова А.А. 53
Яковлев С.А. 211
Якубов М.Р. 174
Ярёменко И.А. 123
Яровая О.И. 30
Ярушина М.А. 151
Яхваров Д.Г. 60, 77, 109

СИБУР

– крупнейшая нефтегазохимическая компания России, российский лидер по производству полимеров и каучуков. Компания выпускает востребованные продукты для общества и использует передовые технологии для создания новых возможностей, инвестируя в социальную инфраструктуру и улучшая качество жизни людей. Продукция СИБУРа применяется во многих секторах экономики по всему миру.

Наука в СИБУРе представлена системой прикладных (СИБУР ПолиЛаб) и инновационных (СИБУР-Инновации) разработок: от переработки и исследования полимеров до разработки катализаторов и специальных компонентов, а также моделирования процессов.







ПАО «СИБУР Холдинг»
https://www.sibur.ru/ru/

LABSPACE®

ЛАБОРАТОРНОЕ ПРОСТРАНСТВО БУДУЩЕГО

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
Европа, Китай, Россия

- Предоставление гарантии
- Участие в тендерах
- Проведение ПНР
- Гибкие условия оплаты
- Офисы продаж в Москве и Томске







ПРОЦЕСС-ТЕРМОСТАТЫ
Официальный представитель SCIENTZ





- Технический консалтинг
- Экспертный подход
- Индивидуальные проекты
- Гарантия 2 года
- Сервисный центр в России

Мы стремимся быть надежным партерном и обеспечивать качественный клиентский сервис

8 (800) 600 59 64
labspace@labspace.pro
labspace.pro

GRAULAB

ЛАБОРАТОРНАЯ МЕБЕЛЬ

- 19 лет опыта в области оснащения лабораторий
- Комплексные решения от проекта до сборки
- Сделаем всю бумажную работу за вас
- Готовность к нестандартным решениям
- Подробное техническое описание
- Опыт работы с 44 и 223 ФЗ
- Оперативное взаимодействие
- Выгодная логистика
- Бесплатные 2D и 3D проекты





8-961-096-00-70

info@graulab.ru

graulab.ru

СОВЛАБ

Поставка лабораторного оборудования и расходных материалов из Европы и Китая



















ООО "Современные Лаборатории"
E-mail: sov_lab@mail.ru, info@sov-lab.ru
Телефон: +7 (495) 045-58-29 (офис)
Сайт: https://sov-lab.ru/

ГРУППА КОМПАНИЙ

Лабконцепт LABINVENT 100 лет ГОСМЕТР

Комплексные решения для аналитических и производственных лабораторий

- **Оснащение лабораторий** аналитическим оборудованием и мебелью
- **Собственные разработка и производство** весового и общелабораторного оборудования, а также элементов блочных ВЭЖХ
- **Собственная разработка** специализированного ПО для управления аналитическими приборами и сбором данных – **Space CDS**
- **Собственная действующая аналитическая лаборатория,** выполняющая постановку методик под задачи заказчиков
- **Программа апробации приборов** на территории заказчика и в лаборатории «Лабконцепт»
- **Пусконаладка, сервис и ремонт** оборудования разных производителей (в т.ч. ушедших с рынка РФ)
- **Поставка расходных материалов и комплектующих** к оборудованию
- **Учебный центр** (образовательная лицензия № 035-01271-78/00176625)
- **Открытые мастер-классы, семинары и вебинары**

- Жидкостная и газовая хроматография,
- Масс-спектрометрия,
- Спектральный анализ,
- Элементный анализ,
- Электрохимия,
- Пробоподготовка.



labconcept.ru

Санкт-Петербург
+7 (812) 327-37-00
lc@labconcept.ru

Москва
+7 (495) 136-21-74
msk@labconcept.ru

Нижний Новгород
+7 (831) 228-80-02
op_nn@labconcept.ru

Уфа
+7 (347) 246-23-97
op_yfa@labconcept.ru

Казань
+7 (843) 205-48-85
op_kzn@labconcept.ru

Владивосток
+7 (423) 230-22-23
op_dv@labconcept.ru

Екатеринбург
+7 (343) 382-40-01
op_ekb@labconcept.ru

imc
INDUSTRIAL MONITORING AND CONTROL

КОМПЛЕКСНЫЕ ПОСТАВКИ АНАЛИТИЧЕСКОГО И НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Элементный и изотопный анализ



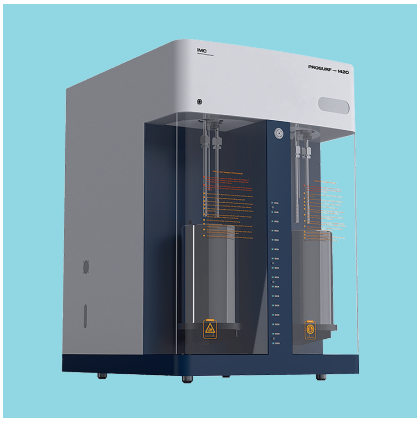
Анализ масел и технических жидкостей



Хроматографический метод анализа



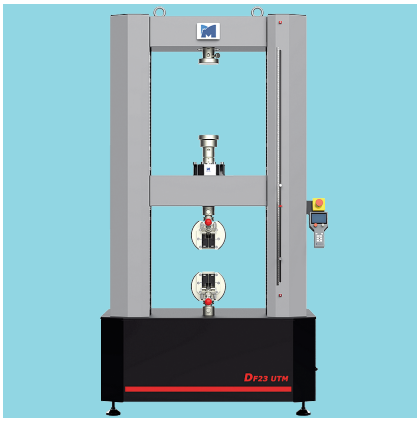
Анализ физических свойств материалов



Анализ углерода, серы, водорода, азота



Испытание свойств материалов



Мониторинг атмосферного воздуха



Контроль промышленных выбросов



ГРУППА АЙ-ЭМ-СИ

imc-systems.ru
sales@imc-systems.ru

МОСКВА
Строителей, 8
корпус 1
(495) 374-04-01

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
Ефимова, 4А
литера А, оф. 735А
(812) 200-41-43

ЕКАТЕРИНБУРГ
Толмачева, 11
оф. 401
(343) 288-07-68

НОВОСИБИРСК
Зеленая горка, 1
оф. 332
(383) 210-69-99

- Флэш-хроматографы SepaBean
- Универсальные флэш-колонки SepaFlash
- Высокочистые сорбенты



ЯМР-спектрометры:

- бескриогенные ЯМР-спектрометры на постоянном магните
- высокопольные ЯМР-спектрометры 400/600 МГц







ЭПР -спектрометры X-, Q-, W- диапазона (ZHONGTAI)

Блоки для модернизации ЭПР-спектрометров сторонних производителей.

ЭЛЕМЕНТ



Системы очистки воды для лаборатории HyperPureX

Пептидные синтезаторы: от лабораторных до пилотных и промышленных CSBio





Автоматизированная пробоподготовка:

- системы микроволнового разложения проб
- системы ТФЭ
- системы жидкостной экстракции
- системы упаривания растворителей

в токе азота и вакууме и др.



Оборудование для микроволнового синтеза Xianghu



Аналитическое оборудование, расходные материалы и запасные части

8 (800) 250-34-64
element-msc.ru
info@element-msc.ru

ЭЛЕМЕНТ

ЛАБТЕСТ
LABTEST

Поставка оборудования
Методическая поддержка
Техническое обслуживание

Оборудование для исследования состава и свойств материалов

от проработки задач до установки и обучения

- Элементный анализ (ICP-AES, ICP-MS, AA, XRF, GD-MS)
- Изотопный анализ (TIMS)
- Молекулярная спектрометрия (UV-Vis, флуориметрия, FT-IR)
- Термоанализ (TGA, DSC, TMA, STA)
- Гелиевая пикнометрия
- Анализаторы удельной поверхности и размера пор
- Каталитические реакторные установки
- Анализаторы хемосорбции
- Порошковая дифрактометрия
- Электроспиннинг



Пробоподготовка

- Лабораторные прессы
- Лабораторные мельницы
- Системы очистки воды
- Системы очистки кислот
- Нагревательные плиты
- Графитовые блоки
- Системы микроволнового разложения



+7(495) 256-24-84
www.lab-test.ru
info@lab-test.ru

Москва, Ленинский пр.-т, д.19, с.1

II Сибирский химический симпозиум (СХС-2025)

Научное издание

СХС-2025

Материалы
II Сибирского химического симпозиума

Редактор *Д.А. Коголев*
Компьютерная верстка *Д.А. Коголев*
Дизайн обложки *К.А. Никифорова, Группа по работе с брендом ТПУ*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ