

**11-13**  
ноября  
2020 года  
Казань



**75 лет  
ИОФХ**

II Научная конференция,  
посвященная 75-летию  
ИОФХ им. А.Е. Арбузова  
и Казанского научного  
центра РАН

**ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
В ХИМИИ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**



**ТЕЗИСЫ  
ДОКЛАДОВ**

УДК 547:547.1:546.3

ББК 2.24.237.24.12

В 872

**II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН (Казань, 2020): тезисы докладов.** – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 2020. – 225 с.

В сборнике представлены тезисы докладов научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН, проходившей в Казани с 11 по 13 ноября 2020 года.

Конференция проводилась при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-20013.

Подписано в печать 02.11.2020. Формат 210x297. Тираж 100 экз. Издательство «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». 420088, Казань, ул. Арбузова, 8.

ООО «АДС принт». 420032, Казань, ул. П. Морозова, 17, оф.2.3

**ISBN 978-5-9500371-5-3**

© ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП «ФИЦ КазНЦ РАН», 2020

© Макет, оформление Бурилов О.А., 2020

## **ОРГАНИЗАТОРЫ**

Российская академия наук  
Министерство науки и высшего образования  
Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»  
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева

### **ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОНФЕРЕНЦИИ**

Академик **Синяшин О.Г.** (Казань)

### **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

**Карасик А.А.**, д.х.н., профессор (Казань) - председатель  
**Антипин И.С.**, чл-корр. РАН (Казань)  
**Будникова Ю.Г.**, д.х.н., профессор (Казань)  
**Бредихин А.А.**, д.х.н., профессор (Казань)  
**Бурилов А.Р.**, д.х.н., профессор (Казань)  
**Галкин В.И.**, д.х.н., профессор (Казань)  
**Горбунова Ю.Г.**, чл-корр. РАН (Москва)  
**Жижин К.Ю.**, чл-корр. РАН (Москва)  
**Егоров М.П.**, академик РАН (Москва)  
**Еременко И.Л.**, академик РАН (Москва)  
**Калмыков С.Н.**, чл-корр. РАН (Москва)  
**Коновалов А.И.**, академик РАН (Казань)  
**Кукушкин В.Ю.**, академик РАН (Санкт-Петербург)  
**Миронов В.Ф.**, чл-корр. РАН (Казань)  
**Музафаров А.М.**, академик РАН (Москва)  
**Овчаренко В.И.**, академик РАН (Новосибирск)  
**Трифонов А.А.**, чл-корр. РАН (Москва)  
**Тришин Ю.Г.**, д.х.н., профессор (Санкт-Петербург)  
**Федин В.П.**, чл-корр. РАН (Новосибирск)  
**Федюшкин И.Л.**, чл-корр. РАН (Н.Новгород)  
**Яхваров Д.Г.**, д.х.н., профессор РАН (Казань)

### **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

**Будникова Ю.Г.**, д.х.н. – председатель  
**Загидуллин А.А.**, к.х.н. – заместитель председателя

<b>Андреева О.В.</b> , к.х.н.	<b>Наумова О.Е.</b>
<b>Беленок М.Г.</b> , к.х.н.	<b>Сахапов И.Ф.</b> , к.х.н.
<b>Газизов А.С.</b> , д.х.н.	<b>Стрельник И.Д.</b> , к.х.н.
<b>Галимова М.Ф.</b>	<b>Тригулова К.Р.</b>
<b>Гафуров З.Н.</b> , к.х.н.	<b>Трифонов А.В.</b> , к.х.н.
<b>Даянова И.Р.</b>	<b>Хаматгалимов А.Р.</b> , д.х.н.
<b>Иванова Н.И.</b>	<b>Хасиятуллина Н.Р.</b> , к.х.н.
<b>Карасик А.И.</b>	<b>Хризанфоров М.Н.</b> , к.х.н.
<b>Кешнер Т.Д.</b> , к.х.н.	<b>Якупов А.М.</b>



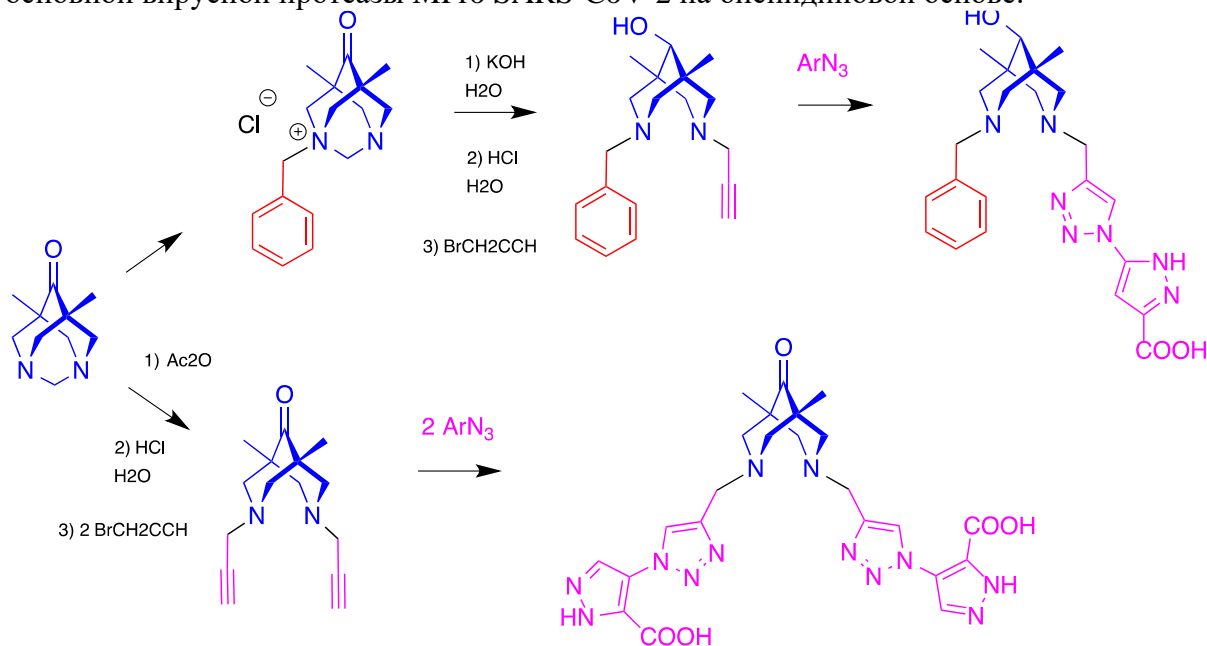
ПЛЕНАРНЫЕ  
ДОКЛАДЫ

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИМИИ БИСПИДИНОВ - ОТ КАТАЛИЗАТОРОВ К ЛЕКАРСТВАМ

Вацадзе С.З.

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д. 47.  
zurabych@gmail.com

Моно-, ди- и тризамещенные 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонаны (биспидины) могут выступать как хелатирующие лиганды для ионов металлов и органических молекул (*эндо*-связывание) и как субстраты для взаимодействия с активными центрами ферментов (*экзо*-связывание). В докладе представлены результаты работы с биспидиновой платформой, как перспективным скаффолдом для формирования селективных лигандов [1-3], катализаторов [4], компонентов супрамолекулярных материалов [5], ингибиторов сериновых [6] и цистеиновых протеаз. На Схеме изображены типичные превращения, использованные для получения ингибиторов основной вирусной протеазы MPro SARS-CoV-2 на биспидиновой основе:



## ЛИТЕРАТУРА

1. Medved'ko A.V., Egorova B.V., Komarova A.A., Rakhimov R.D., Krut'ko D.P., Kalmykov S.N., Vatsadze S.Z. *ACS Omega*, **2016**, 1(5), 854-867
2. Далингер А.И., Медведько А.В., Балалаева А.И., Вацадзе И.А., Далингер И.Л., Вацадзе С.З. *ХГС*, **2020**, 56(2), 180-191
3. Vatsadze S.Z., Medved'ko A.V., Bodunov A.A., Lyssenko K.A. *Mend. Comm.*, **2020**, 30, 344-346
4. Можайцев Е.С., Пономарев К.Ю., Патрушева О.С., Медведько А.В., Далингер А.И., Рогачев А.Д., Комарова Н.И., Корчагина Д.В., Суслов Е.В., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Вацадзе С.З. *ЖОрХ*, **2020**, 56(11), 1768-1783
5. Medved'ko A.V., Dalinger A.I., Nuriev V.N., Ezhov A.A., Churakov A.V., Howard J.A.K., Shiryayev A.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Vatsadze S.Z. *Nanomaterials*, **2019**, 9(1), 89-105
6. Vatsadze S.Z., Shulga D.A., Loginova Y.D., Vatsadze I.A., Wang L., Yu H., Kudryavtsev K.V. *Mend. Comm.*, **2016**, 26, 212-213

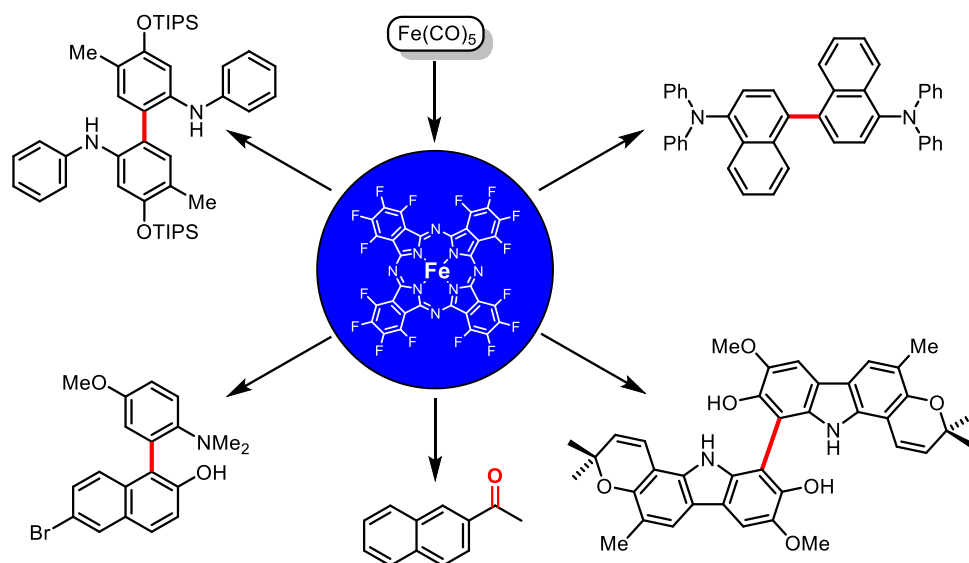
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-04-60215 Вирусы.

# THE RENAISSANCE OF IRON CATALYSIS

Fritsche R.F., Puls F., Purtsas A., Kataeva O., Knölker H.-J.

*Faculty of Chemistry, Technical University of Dresden  
Bergstraße 66, 01069 Dresden, Germany  
hans-joachim.knoelker@tu-dresden.de*

Applications of iron-catalyzed reactions have increased tremendously over the past 20 years, driven by the high abundance of iron in the Earth's crust and its low toxicity [1]. We have shown that iron(II)-hexadecafluorophthalocyanine ( $\text{FePcF}_{16}$ ), readily available in one step from pentacarbonyliron, represents a useful catalyst for aerobic iron-catalyzed oxidations (Scheme 1). The oxidative coupling of diarylamines provides 2,2'-diarylamino-1,1'-biaryls which are useful building blocks for heterocyclic synthesis [2]. Homocoupling of 2-hydroxycarbazoles leads to 1,1'-bicarbazoles [3] and homocoupling of 1-(diphenylamino)naphthalene affords highly fluorescent tetraarylnaphthidines [4]. Cross coupling of tertiary anilines with  $\beta$ -naphthols provides unsymmetrical biaryls [5]. The conversion of olefins into ketones has been achieved by an iron-catalyzed Wacker-type oxidation [6].



**Scheme 1.** Range of products obtained by iron(III)-catalyzed aerobic oxidation using  $\text{FePcF}_{16}$ .

## REFERENCES

1. Bauer I., Knölker H.-J. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 3170–3387.
2. Fritsche R.F., Theumer G., Kataeva O., Knölker H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 549–553.
3. Brütting C., Fritsche R.F., Kutz S.K., Börger C., Schmidt A.W., Kataeva O., Knölker H.-J. *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 458–470.
4. Purtsas A., Stipurin S., Kataeva O., Knölker H.-J. *Molecules*, **2020**, *25*, 1608.
5. Purtsas A., Kataeva O., Knölker H.-J. *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 2499–2508.
6. Puls F., Knölker H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 1222–1226.

This work was supported by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (grants KN 240/19-1 and KN 240/19-2).

## REDOX-SWITCHABLE CATALYSTS

Hey-Hawkins E., Lönnecke P., Popp J., Straube A.

Leipzig University, Faculty of Chemistry and Mineralogy, Institute of Inorganic Chemistry,  
Johannisallee 29, D-04103 Leipzig, Germany.  
hey@uni-leipzig.de

For many years, research in catalysis has mainly focused on the development of new catalysts and the optimisation of their performance to achieve high conversion and selectivity. Inspired by nature, scientists are now also looking at possibilities to develop catalysts that change their activity and/or selectivity in response to an external stimulus, such as light, changes in pH or redox reactions.[1]

Among the external stimuli, redox-switchable catalysis (RSC) is a field of growing importance in which redox-active functionality is incorporated in a ligand framework to allow the catalytic activity of the coordinated metal centres to be influenced in situ.[2] Oxidation and reduction influence the electron-donating ability of the ligand and thus result in altered activity or selectivity of the catalyst, which may facilitate a new transformation altogether. The ultimate goal is to design a catalyst displaying orthogonal activity for different substrates on changing its electronic nature. Thus, catalysts have been switched to change their solubility (for catalyst recycling) [3] or to modulate the activity of the transition metal (electronic communication between the redox-active group and the catalytic centre)<sup>[1]</sup>. In our group, we are focusing on ferrocene-based switchable catalysts, including those grafted to the surface of dendrimers [4] or novel C<sub>3</sub>-symmetric tris(ferrocenyl)-arene-based tris-phosphanes.[5]

In this presentation, an overview on switchable catalysts will be given with a specific emphasis on RSC.



### REFERENCES

1. Blanco V., Leigh D. A., Marcos V. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5341. J. Choudhury, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 487.
2. Allgeier M., Mirkin C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 894.
3. Süßner M., Plenio H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6885.
4. Neumann P., Dib H., Caminade A.-M., Hey-Hawkins E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 311. Neumann P., Dib H., Sournia-Saquet A., Grell T., Handke M., Caminade A.-M., Hey-Hawkins E. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6590.
5. Straube A., Coburger P., Ringenberg M. R., Hey-Hawkins E., *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5758–5764. Straube A., Coburger P., Dütsch L., Hey-Hawkins E., *Chem. Sci.* **2020**, DOI: 10.1039/D0SC03604H. Straube A., Coburger P., Ringenberg M.R., Michak M., Hey-Hawkins E. *Dalton Trans.* **2020**, under review.

## FUNCTIONAL ORGANIC CHARGE TRANSFER ARCHITECTURES FOR MOLECULAR ELECTRONICS BASED ON SELECTED $\pi$ -SYSTEMS

Kataeva O.<sup>1</sup>, Metlushka K.<sup>1</sup>, Ivshin K.<sup>1</sup>, Budnikova Y.<sup>1</sup>, Kataev V.<sup>2</sup>, Knupfer M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS,  
Arbuzov Str. 8, Kazan, Russia, 420088*

*Olga-Kataeva@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Institute for Solid State and Materials Research IFW Dresden  
Helmholtz Str. 20, Dresden, Germany, D01069*

A series of new charge transfer systems – promising functional materials for molecular electronics, based on aromatic polycyclic hydrocarbons of various size and topology, as well as metal complexes as donors, in combination with quinone-like acceptors is obtained. Polycyclic aromatic hydrocarbons form co-crystals with acceptor molecules with alternating donor-acceptor stacks owing to  $\pi$ - $\pi$ -interactions and charge transfer not exceeding 0.2  $e$ . The supramolecular arrangement in multi-component co-crystals is determined by a fine balance of face-to-face and side-on weak interactions.

The interaction of Mn(II) phthalocyanine with quinone-like acceptors proceeds with one-electron or two-electron transfer and formation of the Mn(III)phthalocyanine/anion-radical system and new types of complexes with the 4-(dicyanomethanido)tetrafluorobenzoate dianion, which exhibits various types of coordination with manganese ion. The latter complexes contain Mn(III) ion in high-spin state and are efficient electron reservoirs, thus giving the possibility to control magnetic properties *via* charge transfer.

The interplay between the structure and their physical properties (conductivity, magnetism, electrochemistry, spectroscopy) was studied.

This work was partially supported by the joint DFG-RFBR grant 14-03-91343.



## COMPLEXES OF F-ELEMENTS WITH "GIANT" ACENAFTENE-1,2-DIIMINE: ARENE-METAL INTERACTIONS AND REDOX-ISOMER TRANSFORMATIONS

Lukina D.A., Sokolov V.G., Skatova A.A., Fedushkin I.L.

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Science,  
Russia, 603950 Nizhny Novgorod, Tropinina, 49.  
igorfed@iomc.ras.ru*

A ligation of lanthanide(II) ions with sterically-hindered 1,2-bis(imino)acenaphthene ligand (Ar<sup>BIG</sup>-bian) results in complexes that show unique structure and reactivity. Reduction Ar<sup>BIG</sup>-bian with an excess of ytterbium and samarium lead to the low-coordinated Sm(II) and Yb(II) complexes [(Ar<sup>BIG</sup>-bian)Sm] and [(Ar<sup>BIG</sup>-bian)Yb(dme)] correspondingly. According to DFT calculations the intramolecular arene–metal interaction takes place in the samarium complex: there is an overlap of the f-orbitals of Sm and the  $\pi$ -system of the Ph rings of the ligand. In dithiocarbamate complex [(Ar<sup>BIG</sup>-bian)Yb{SC(S)NMe<sub>2</sub>}(dme)] a reversible intra-molecular electron transfer between the redox-active metal and the redox-active diimine ligand takes place. It results in redox-isomeric molecules that differ in molecular geometry, magnetic and spectral properties.

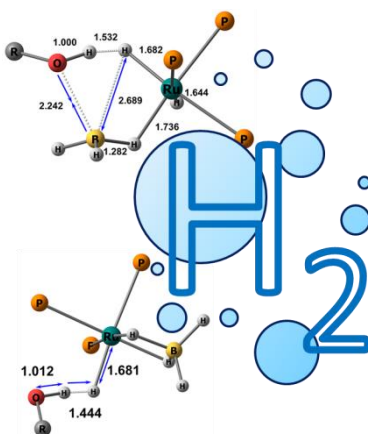
This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant № 19-03-00740\_a).

# НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАГИДРИДОБОРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ РОЛЬ В РЕАКЦИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Белкова Н.В., Осипова Е.С., Филиппов О.А., Киркина В.А., Шубина Е.С.

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Вавилова 28  
nataliabelk@ineos.ac.ru*

Среди материалов, наиболее перспективных для решения проблем, связанных с созданием эффективной «водородной экономики» и устойчивого развития, особую роль играют тетрагидробораты металлов ( $M\text{BH}_4$ ) и аминбораны ( $\text{NR}_3\text{BH}_3$ ). Каталитическое дегидрирование/гидролиз этих соединений в гомогенных условиях является эффективным химическим путем для их использования в качестве материалов для хранения водорода. Координационные соединения, содержащие  $\text{BH}_4^-$  лиганды, обладают также различными практически ценными свойствами и могут использоваться в качестве селективных восстановителей, исходных соединений для получения гидридов и дискретных катализаторов для проведения различных практически важных реакций. Контролируемое выделение  $\text{H}_2$  осуществляется, например, в реакциях с кислотами, и может приводить к созданию новых материалов со связью элемент-элемент. Использование комплексов переходных металлов в качестве катализаторов позволяет проводить реакции более эффективно и контролируемо. В большинстве случаев процесс выделения  $\text{H}_2$  протекает по внутрисферному механизму. Предполагается участие неклассических водородных связей  $\text{BH}\cdots\text{NH}$ , однако их роль в процессах каталитического дегидрирования и активации В-Н и Х-Н связей сильно недооценена. В данном докладе будут представлены результаты спектрального и теоретического исследования механизмов реакций гидридоборатных комплексов переходных металлов с ХН кислотами и роли различных нековалентных взаимодействий в процессах, приводящих к выделению  $\text{H}_2$ .



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-53-7818.

# ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия  
119991, г. Москва, Ленинский пр., 31

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,  
Россия  
119071, г. Москва, Ленинский пр., 31, корп.4  
yulia@igic.ras.ru

Создание материалов, свойствами которых можно обратимо управлять с помощью внешних воздействий является весьма актуальной задачей. Эти материалы принято называть умными или интеллектуальными, так как они подобно природным объектам могут подстраиваться под окружающую среду изменяя свои физико-химические характеристики. В то же время супрамолекулярные ансамбли играют ключевую роль в динамике движения и функционирования биологических систем.

Уникальная комбинация химических и фотофизических свойств синтетических тетрапиррольных макроциклических молекул позволяет разрабатывать новые типы динамических систем, управление которыми возможно, как химически, так и под воздействием света, температуры и других факторов. В докладе будет проведен обзор современных данных по основным подходам к дизайну и синтезу различных типов динамических систем на основе тетрапиррольных соединений. Особое внимание будет уделено роли нековалентных взаимодействий в формировании таких систем на основе тетрапиррольных соединений. В докладе будут использованы данные, полученные в научной группе автора доклада [1 – 10], в том числе в рамках проектов, выполненных при финансовой поддержке РФФИ (гранты №19-13-00410 и № 20-63-46026).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Martynov A.G., Safonova E.A., Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 387, 325-347.
2. Rozhkov A.V., Krykova M.A., Ivanov D.M., et al. *Ang. Chem.*, **2019**, 58, 4164-4168.
3. Martynov, A. G., Mack, J., May, A.; Nyokong, T.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y. *ACS Omega*, **2019**, 4, p. 7265-7284.
4. Shekunova T. O., Lapkina L.A., Shcherbakov A., et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2019**, 382, 111925.
5. Enakieva Yu. Yu., Sinelshchikova A. A., Grigoriev M. S., et al. *Chem. A Eur. J.*, **2019**, 25, 10552-10556.
6. Jiménez-Munguía I., Fedorov A. K., Abdulaeva I.A., et al. *Biomolecules*, **2019**, 9, 853.
7. Abdulaeva I.A., Birin K.P., Bessmertnykh-Lemeune A., Tsivadze A. Yu., Gorbunova Yu.G. *Coord.Chem.Rev.* **2020**, 407, 213108.
8. Shokurov A. V., Kutsybala D. S., Martynov A. G., et al. *Langmuir*, **2020**, 36, 1423–1429.
9. Yagodin A.V., Martynov A.G., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. *Dyes&Pig.* **2020**, 181, art. 108564.
10. Martynov A.G., Polovkova M.A., Berezhnoy G.S. et al. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 9424–9433.

## **ИОФХ ИМ. А.Е. АРБУЗОВА 1945-2020: ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

Карасик А.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН», Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
karasik@iopc.ru*

13 апреля 1945 года, за 25 дней до окончания войны, Совет народных комиссаров СССР издает Постановление об открытии Казанского филиала АН СССР, включающего Химический Институт. Организатором и первым председателем Казанского филиала АН СССР стал выдающийся химик-органик, академик Александр Ерминингельдович Арбузов. На базе Химического института позднее был создан Институт органической и физической химии, которому в 1947 году было присвоено имя А.Е. Арбузова.

Сегодня ИОФХ им. А.Е. Арбузова - крупнейшее и обладающее большим потенциалом подразделение ФИЦ КазНЦ РАН. Тематики фундаментальных исследований Института представлены тремя направлениями, тесно переплетенными с тематикой настоящей конференции. Первое направление это химия фосфора – «бренд» ИОФХ, нацелено на разработку научных основ создания материалов нового поколения – катализаторов, люминесцентных и магнитных материалов, биологически активных препаратов для медицины и сельского хозяйства. Второе – химия физиологически активных органических и элементоорганических соединений, представляет собой блок исследований полного цикла от новых классов гетероциклических, гетеромакроциклических и клешневидных соединений до лекарств. Третье направление - супрамолекулярная химия, охватывает вопросы создания супрамолекулярных ансамблей и разработки стратегии их применения в современных нано- и биотехнологиях, медицинской диагностике.

Все направления динамически взаимодействуют друг с другом, обуславливая стремительное развитие фундаментальных исследований, с одной стороны, и обеспечивая выход к прикладным разработкам, - с другой.

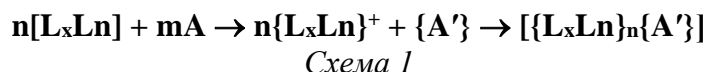
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00833.

# ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОДХОД В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ЛАНТАНОИДОВ: РЕАЛИЗАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Конченко С.Н.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, Россия  
konch@niic.nsc.ru*

Соединения лантаноидов (Ln) привлекают внимание как молекулярные магнетики, люминесцентные, термоэлектрические материалы и/или их предшественники, а также как уникальные реагенты, позволяющие осуществлять и/или катализировать тонкий органический и неорганический синтез. Наиболее интересны в этом плане гетерометаллические соединения лантаноидов и соединения с новыми типами лигандов, имеющими донорные атомы тяжелых элементов главных подгрупп ПС, но такие объекты особенно сложны с точки зрения синтеза. Они требуют специфических подходов и методов, поскольку заимствование таковых из химии *d*-металлов зачастую неэффективно или невозможно. Одним из таких специфических подходов к синтезу «нестандартных» комплексов Ln является «восстановительный подход», который, в общем случае, заключается в окислительно-восстановительном взаимодействии между соединением Ln, выступающим в качестве восстановителя, и неорганическим, органическим или металлоорганическим акцептором электрона, выступающим в качестве окислителя (А) (схема 1). В результате переноса электрона с комплекса лантаноида [L<sub>x</sub>Ln] на акцептор А, который может остаться неизменным по составу или превратиться в другую восстановленную форму {А'}<sup>n-</sup>, образуются катионные и анионные формы, «собирающиеся» в нейтральные молекулы, даже если связи, которые донорные атомы в {А'}<sup>n-</sup> образуют с Ln, являются слабыми.



Такой подход даёт ряд синтетических преимуществ, но для его реализации необходимо решить важную проблему: какие комплексы лантаноидов [L<sub>x</sub>Ln] могут служить восстановителями, если известно, что у лантаноидов наиболее характерна степень окисления +3, в которой они не являются восстановителями. До недавнего времени считалось, что степень окисления +2 проявляют только Sm, Yb и Eu. Но недавно соединения Ln(II) были получены для всех Ln, исключая прометий. Пока они считаются экзотическими, но их можно использовать для реализации синтезов в рамках «восстановительного подхода». Кроме того, ряд соединений Ln(III), имеющих редокс-активные лиганды в восстановленной форме, также могут быть вовлечены в аналогичные превращения. Химия соединений этих двух типов – один из современных трендов современной химии лантаноидов.

Несколько лет работы нашего коллектива были сфокусированы на последовательной реализации «восстановительного подхода» для синтеза «нестандартных» соединений Ln: гетерометаллических комплексов со связями Ln-металл, полипниктидных и полихалькогенидных гомо- и гетерометаллических комплексов Ln и *d*-металлов, комплексов с лигандами в необычных зарядовых состояниях. Обзору результатов этого исследования посвящено данное сообщение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: проект № 19-03-00568.

## КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И КАЛЬЦИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ СВЯЗЕЙ С-С И С-Р

Лапшин И.В.,<sup>1</sup> Селихов А.Н.,<sup>1</sup> Трифонов А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия*

*603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49*

<sup>2</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, Россия*

*119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28*

*trif@iomc.ras.ru*

Реакции гидрофункционализации непредельных соединений, то есть присоединения связи E–H (E = P, C) по кратной связи C=C, являются эффективным и атом-экономным методом образования связей C-C и C-P.

Алкильные и амидные комплексы редкоземельных металлов представляют интерес в силу их уникальных химических свойств, способности активировать обычно инертные  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридные СН-связи, а также мощного каталитического потенциала в различных превращениях ненасыщенных субстратов.

Синтезированы новые классы нейтральных и катионных алкильных, а также амидных комплексов редкоземельных металлов в степенях окисления +2 и +3 и Ca. Комплексы  $[(Me_3Si)_2N]_2M(NHC)_2$  (M = Ca, Yb, Sm), координированные карбеновыми NHC лигандами, впервые позволили осуществить межмолекулярное гидрофосфорирование стирола, 2-винилпиридина и фенилацетилена  $RH_3$ . Реакции с  $RH_3$  протекают в мягких условиях с количественными выходами, давая исключительно продукты антмарковниковского присоединения и позволяют селективно получать первичные, вторичные и третичные фосфины. Использование карбена с шестичленным циклом, являющегося более сильным  $\sigma$ -донором, позволяет проводить гидрофосфинирование обычно инертных 1-алкенов, а также олефинов с интернальными связями C=C. Комплекс Sm(II) обеспечивает лучшие результаты: 81% для 1-нонена, 73% для циклогексена и 89% для норборнена. Кроме того, присоединение  $PhRH_2$  к 1-алкенам протекает с отличными регио- и хемоселективностью. Впервые продемонстрирована возможность присоединения  $PhRH_2$  и  $Ph_2RH$  к циклогексену и норборнену.

Алкильные комплексы  $[(p-tBu-C_6H_4)_2CH]_3Ln$  ( $Ln = La, Nd, Y$ ) в сочетании с  $B(C_6F_5)_3$ ,  $[Me_2NHP][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ , а также катионные алкильные комплексы  $[(p-tBu-C_6H_4)_2CH]_2Ln[(p-tBu-C_6H_4)_2CHB(C_6F_5)_3]$  ( $Ln = La, Nd$ ) оказались высокоэффективными, регио- и хемоселективными катализаторами гидроарилрования и гидробензилирования связей C=C различных субстратов замещенными пиридинами. Эти катализаторы делают возможными трудноосуществимые превращения, такие как присоединение  $sp^3$ -гибридных СН-связей к 1,1-дизамещенным и интернальным связям C=C. Комплекс  $[(p-tBu-C_6H_4)_2CH]_2La[(p-tBu-C_6H_4)_2CHB(C_6F_5)_3]$  позволяет осуществить присоединение 2,6-лутидина к  $\alpha$ -Me-стиролу, цис- и транс-стильбену при 100 °C и получать продукты моноприсоединения с высокой хемоселективностью и выходами 70 и 55% соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 19-33-90273, 18-33-20165).



УСТНЫЕ  
ДОКЛАДЫ

# REACTIVITY OF Ge<sup>II</sup> COMPLEXES BEARING O-AMIDOPHENOLATE LIGANDS

Arsenyeva K.V.<sup>1</sup>, Piskunov A.V.<sup>1</sup>, Chegerev M.G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Nizhny Novgorod, Russia.

<sup>2</sup>Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Rostov on Don, Russia.

Kselenia22@gmail.com

Redox active ligands such as o-aminophenols can be used as reservoirs of electrons for bond-making and bond-breaking reactions and can support the multi-electron changes required to promote group- or atom-transfer reactions. Possessing a high degree of aromaticity, heavy analogues of carbene can undergo one-electron reduction, which leads to formation butadiene-like dianion with four metalcenters in the chain.

In this work we present synthesis of new O,N-heterocyclic germylenes bearing N-(R)-substituted o-aminophenols and investigation of their redox reactivity and acid-base properties. One of the interesting processes was the reduction of O,N-heterocyclic germylene with potassium in THF is accompanied with formation of the unusual low-valent germanium compound (<sup>t-Bu</sup>Ap)<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>K<sub>2</sub>(THF)<sub>6</sub> consisting of unique Ge<sub>4</sub>-chain. The detailed investigation of the electron density distribution has been performed by quantum-chemical calculations, which revealed a variety of bonding interactions inside the Ge<sub>4</sub> framework.

The most significant results of the study are shown in diagram 1.

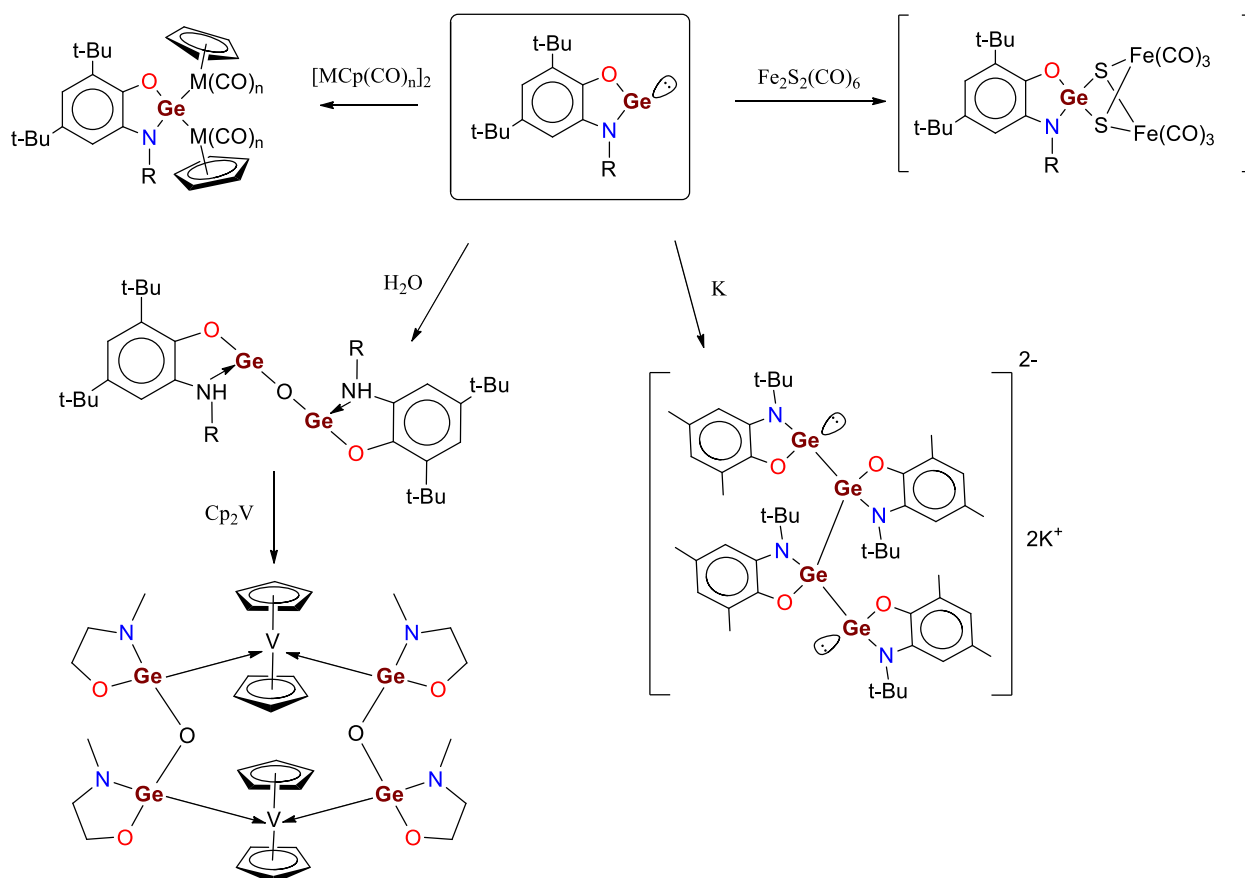


Diagram 1.

This work was supported by the Russian Scientific Foundation (Grant 17-13-01428).



## THREEFOLD NATURE OF METALLENES DPP-BIANGA:

Dodonov V.A., Kushnerova O.A., Fedushkin I.L.

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences,  
603950, Russia, Nizhny Novgorod, Tropinina 49  
dodonov@iomc.ras.ru*

Metallenes (dpp-bian)Ga: of redox active ligand dpp-bian = 1,2-bis[(2,6-di-isopropyl-phenyl)imino]acenaphthene exhibit a number of remarkable properties:

- Controlled transformation of classes of organic compounds to other [1]
- Activation of small molecules, and their chemical modification [2]
- Imitation of transition metal reactivity [3]
- Reversible metalla-cycloaddition reactions [4-5]

The report summarizes recent advances in this area and brings the possible reactivity patterns up for the discussion.

### REFERENCES

1. Dodonov V.A., Xiao L., Kushnerova O.A., Baranov E.V., Zhao Y., Yang X.-J., Fedushkin I.L., *Chem. Commun.* **2020**, 10.1039/D0CC03270K.
2. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Dodonov V. A., Yang X.-J., Chudakova V. A., Piskunov A. V., Demeshko S., Baranov E.V., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9047.
3. Fedushkin I.L., Dodonov V.A., Skatova A.A., Sokolov V.G., Piskunov A.V., Fukin G.K., *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1877.
4. Dodonov V.A., Chen W., Zhao Y., Skatova A.A., Roesky P.W., Wu B., Yang X. J., Fedushkin I.L., *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8259.
5. Zhang W., Dodonov V.A., Chen W., Zhao Y., Skatova A.A., Fedushkin I.L., Roesky P. W., Wu B., Yang X.-J., *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14994.

This work was supported by Russian Science Foundation Grant No 19-73-00294.

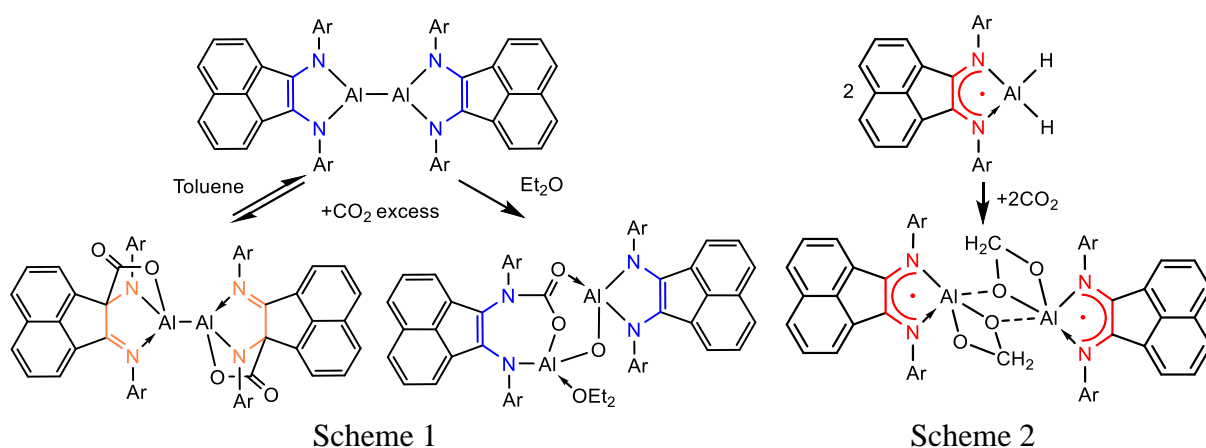
# ACTIVATION OF CARBON DIOXIDE WITH ACENAPHTHENE-1,2-DIIMINE ALUMINIUM COMPLEXES

Koptseva T.S., Sokolov V.G., Skatova A.A., Fedushkin I.L.

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences,  
Russia, 603137 Nizhny Novgorod, Tropinina 49.  
koptseva@iomc.ras.ru*

A reductive transformation of atmospheric CO<sub>2</sub> to valuable organic building blocks is one of topical problems of modern chemistry. Main difficulty in conversion of carbon dioxide to C1 products is a very strong O=C bond (dissociation energy 532 kJ/mol). At the moment, activation of CO<sub>2</sub> and formation of value-added chemicals from CO<sub>2</sub> has been achieved using transition metal complexes [1], however, examples of the use of compounds of elements of the main-groups are increasingly appearing [2].

Herein, we report on the activation of carbon dioxide by the aluminum complexes with acenaphthene-1,2-diimine ligands. Depending on the solvent the dialane [(dpp-bian)Al–Al(dpp-bian)] activates carbon dioxide in two different ways. In toluene a reversible [2+4] cycloaddition process is observed. In diethyl ether, CO<sub>2</sub> is inserted into the Al–N bond (Scheme 1) [3]. At the other hand in the case of the aluminum hydride complex [(dpp-bian)AlH<sub>2</sub>] the surprising insertion one molecule of CO<sub>2</sub> into both Al–H bonds with the dimer formation [{"(dpp-bian)AlO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] is observed (Scheme 2). The aluminum hydrides [(dpp-bian)AlH(X)] (X = Cl or Me) react with the carbon dioxide forming CO and corresponding bimetallic aluminum complexes [{"(dpp-bian)Al(X)}<sub>2</sub>(μ-O)].



## REFERENCES

1. Wang W.-H., Feng X., Bao M. Transformation of Carbon Dioxide to Formic Acid and Methanol, *Springer*, Singapore, **2018**.
2. Caise A., Jones D., Kolychev E.L., Hicks J., Goicoechea J. M., Aldridge S., *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 13624-13635.
3. Koptseva T.S., Sokolov V.G., Ketkov S.Yu., Rychagova E.A., Cherkasov A.V., Skatova A.A., Fedushkin I.L. *Chem. Eur. J.*, **2020**, in press.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Projects No. 20-13-00052).

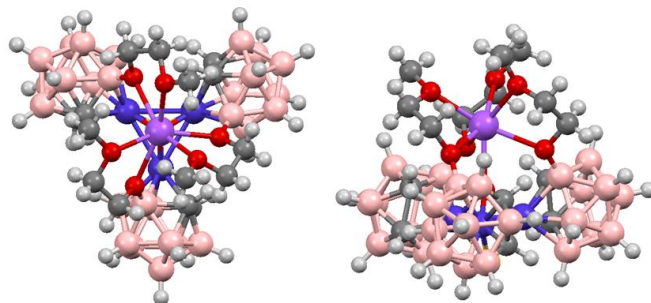
# UNUSUAL REACTIVITY OF 9-IODO-NIDO-CARBORANE. SYNTHESIS OF THE FIRST TRIS(COBALTACARBORANE) CLUSTER $\text{Co}_3\text{OS}(\text{C}_2\text{B}_9)_3$

Sivaev I.B., Stogniy M.Yu., Shmal'ko A.V., Anufriev S.A.

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russia  
119991, Russia, Moscow, Vavilov Str. 28  
sivaev@ineos.ac.ru*

Iodo derivatives of carboranes are widely used in metal-catalyzed reactions for formation of derivatives with B-C [1], B-N [2], B-P [3], B-O [4] and B-S [5] bonds. However, on the best of our knowledge, there is only one report describing metal-free substitution of iodine in the carborane chemistry by the reaction of metallacarboranes  $[\text{8-I-3,3}'\text{-M}(\text{1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(\text{1}',\text{2}'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$ ) with pyridines [6].

We found that 9-iodo-*nido*-carborane  $[\text{9-I-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$  under basic conditions undergoes metal-free nucleophilic substitution of iodine with formation of various *nido*-carborane derivatives with B-O and B-N bonds. The reaction of 9-iodo-*nido*-carborane with  $\text{CoCl}_2$  depending on the reaction conditions result in the diiodo derivatives of cobalt bis(dicarbollide)  $[\text{4,4}'(7')\text{-I}_2\text{-3,3}'\text{-Co}(\text{1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})]^-$  or the products of nucleophilic iodine substitution including the first tris(cobaltacarborane) cluster  $[\{3,3',3''\text{-Co}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^3\text{-S})(\text{1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-4-OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3\}\text{Na}]$  (Fig. 1).



**Fig. 1.** Crystal molecular structure of  $[\{3,3',3''\text{-Co}_3(\mu^3\text{-O})(\mu^3\text{-S})(\text{1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-4-OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3\}\text{Na}]$  (top view – left and side view – right).

## REFERENCES

1. Zakharkin L.I., Kovredov A.I., Ol'shevskaya V.A., Shaugumbekova Zh.S. *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 226, 217-222.
2. Mukhin S.N., Kabytaev K.Z., Zhigareva G.G., Glukhov I.V., Starikova Z.A., Bregadze V.I., Beletskaya I.P. *Organometallics*, **2008**, 27, 5937-5942.
3. Kabytaev K.Z., Safronov A.V., Sevryugina Yu.V., Barnes C.L., Jalisatgi S.S., Hawthorne M.F. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 4143-4150.
4. Kabytaev K.Z., Mukhin S.N., Glukhov I.V., Starikova Z.A., Bregadze V.I., Beletskaya I.P. *Organometallics*, **2009**, 28, 4758-4763.
5. Kabytaev K.Z., Everett T.A., Safronov A.V., Sevryugina Yu.V., Jalisatgi S.S., Hawthorne M.F. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2488-1491.
6. Buades A.B., Sanchez Arderiu V., Olid-Britos D., Viñas C., Sillanpää R., Haukka M., Fontrodona X., Paradinas M., Ocal C., Teixidor F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 2957-2970.

This work was supported by Russian Science Foundation (16-13-10331).

# HYDROGEN ATOM TRANSFER IN WATER COMPLEXES OF *di*-METHYLAMINO BORANES AND MORPHOLINO BORANES ON THE SURFACE

Spirin I.A., Kapustin R.V., Grinvald I.I.

*Institute of Physical Chemistry and Material Science of Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia  
ivan.sn.92@mail.ru*

In our previous publications we have presented the IR manifestation and DFT study of water systems for different type of substances in solid state. In this work, we have studied the water complexes of organic amino boranes (*di*-methylamino boranes DMAB and morpholino boranes MB) by IR spectroscopy in the solid films on the optical window (ZnSe) at ambient conditions. The studied samples of DMBA and MB were solved in acetone. The liquid layer of the solution was deposited on the ZnSe optical window and after drying on air the solid films were obtained. In this work the appearance of new bands in the DMBA-H<sub>2</sub>O system's spectrum at 3250, 3124, 3370 and 3510 cm<sup>-1</sup> was observed. It indicates that the formation of complexes with water arise not only due to the hydrogen but also dihydrogen bonds between water molecules and aminoborane's NH functional group. In the high frequency region of IR spectra of MB-H<sub>2</sub>O system new wide bands, as for previous system, are observed. In addition, new bands were observed in the middle frequency region of the spectrum in both cases. The arising of bands in the middle frequency range for water complexes can be caused by the formation of the system with the transferred hydrogen atom [1]. The formation of a hydronium cation thus stabilizes the formation of intermediates.

In Figure 1 the optimized geometry for the systems DMAB-water and MB-water is presented. In both cases, the calculations predict the formation of intermolecular hydrogen bond between oxygen atom of water and hydrogen atom of amino group (O···H-N). On the other hand, the closest neighbor atom to the water molecule is the hydrogen atom of BH<sub>3</sub> group. The arrow in figure indicate the possible direction of hydrogen atom transfer in intermediates.

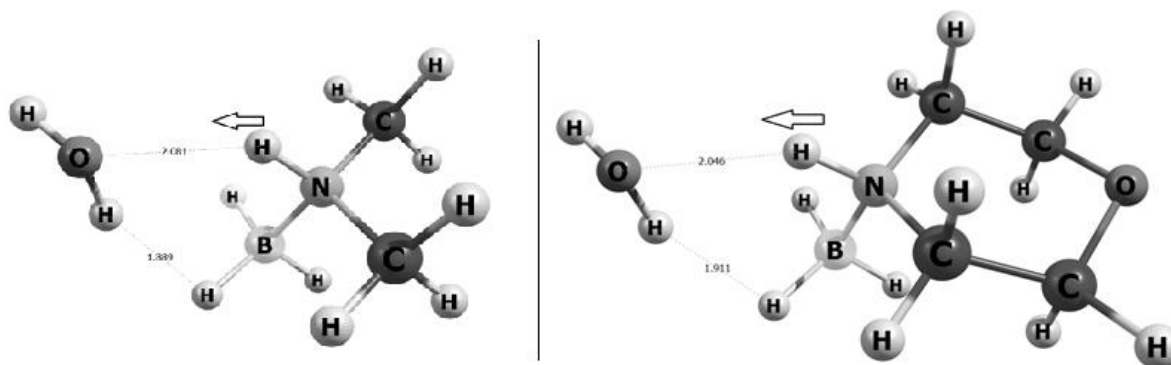


Fig. 1. The optimized geometry of the DMAB-water (left) and MB-water (right) complexes.

## REFERENCES

1. Grinvald I.I., Kalagaev I.Yu., Petuchov A.N., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Spirin I.A., Grushevskaya A.I., Kapustin R.V. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **2017**, *91*, 97-104.

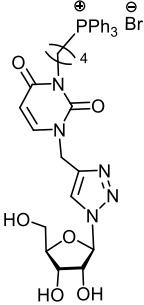
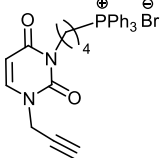
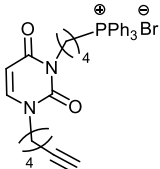
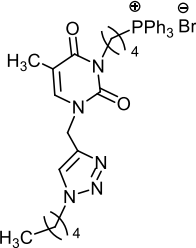
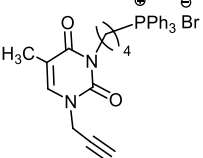
# ПЕРВЫЕ ФОСОФИНИЕВЫЕ СОЛИ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВЫХ АНАЛОГОВ УРИДИНА И ТИМИДИНА. СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Андреева О.В.<sup>1</sup>, Стробыкина И.Ю.<sup>1</sup>, Гарифуллин Б.Ф.<sup>1</sup>, Беленок М.Г.<sup>1</sup>, Сайфина Л.Ф.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>, Сапунова А.С.<sup>1</sup>, Чупров-Неточин Р.Н.<sup>2</sup>, Семенов В.Э.<sup>1</sup>, Катаев В.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8, РФ  
e-mail: andreeva@iopc.ru

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, 141701, Долгопрудный, Институтский пер., 9, Московская область, РФ

Соединения, содержащие липофильный трифенилфосфиновый катион (TRP), способны селективно проникать в митохондрии раковых клеток, обладающие более высоким трансмембранным потенциалом [1]. Эту особенность можно использовать в дизайне высокоспецифичных противораковых агентов [2]. Перспективной представляется стратегия введения TRP-фрагментов в соединения с потенциальной противораковой активностью, что должно улучшить их таргетные свойства.

				
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
IC <sub>50</sub> (μM)				
16.4 (DU145)	6.1 (DU145)	13.4 (DU145) 5.1 (A375)	14.5 (DU145) 13.2 (A375)	9.3 (DU145)

Эту стратегию мы применили к 1,2,3-триазоловым и алкиниловым производным урацила и тимина, а также к 1,2,3-триазоловым аналогам уридина и тимидина. В докладе представлен синтез полученных фосфониевых солей и результаты скрининга их *in vitro* цитотоксичности в отношении линий раковых клеток человека M-HeLa, MCF-7, PANC-1, PC-3, DU145, SKOV-3, A275. В таблице представлены соединения-лидеры **1-5**, продемонстрировавшие лучшую цитотоксичность.

## ЛИТЕРАТУРА

- Kalyanaramana B., Cheng G., Hardy M., Ouarie O., Lopez M., Joseph J., Zielonka J., Dwinell M.B. *Redox. Biol.*, **2018**, *14*, 316-327.
- Battogtokh G., Choi Y.S., Kang D.S., Park S.J., Shim M.S., Huh K.M., Cho Y.Y., Lee J.Y., Lee H.S., Kang H.C. *Acta Pharm. Sin. B*, **2018**, *8*, 862-880.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-13-00003.

# ПОЛЯРНОСТЬ И СТРОЕНИЕ *N*-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЦЕТАМИДОВ 2-(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Верещагина Я.А.<sup>1</sup>, Исмагилова Р.Р.<sup>1</sup>, Кузнецова А.А.<sup>1</sup>, Чачков Д.В.<sup>2</sup>, Артюшин О.И.<sup>3</sup>,  
Бондаренко Н.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18.

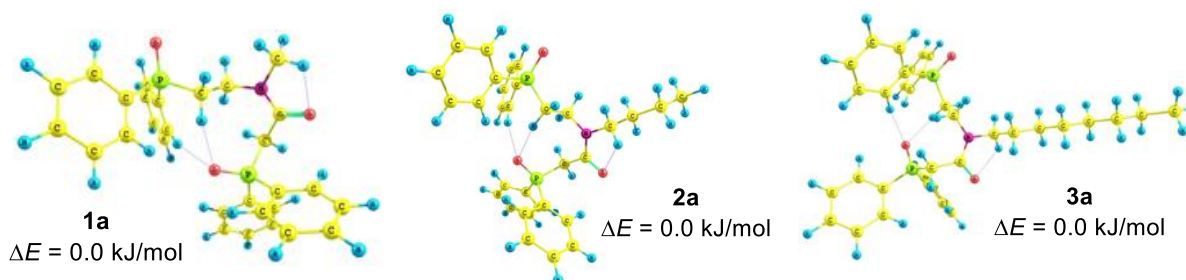
<sup>2</sup>Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской  
академии наук – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный  
научный центр «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН»,  
420111 Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2

<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» - ИРЕА,  
107076, Россия, Москва, ул. Богородский вал, д. 3.

<sup>4</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
119991, Россия, г. Москва ул. Вавилова, д 28.  
yavereshchagina@gmail.com

Ациклические фосфорилированные ацетамиды являются весьма перспективными комплексообразователями, обладающими высокой эффективностью и селективностью, и находят применение в различных процессах разделения металлов в качестве активных компонентов экстракционных систем [1].

Впервые определены экспериментальные дипольные моменты в бензоле (II метод Дебая) 2-(дифенилфосфорил)-*N*-(2-(дифенилфосфорил)этил)-*N*-метилацетамида **1** (5.15 Д), 2-(дифенилфосфорил)-*N*-(2-(дифенилфосфорил)этил)-*N*-бутилацетамида **2** (4.90 Д) и 2-(дифенилфосфорил)-*N*-(2-(дифенилфосфорил)этил)-*N*-октилацетамида **3** (4.57 Д). Экспериментальный и теоретический конформационный анализ ацетамидов **1-3** осуществлен методами дипольных моментов, РСА, ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p).



Сопоставление экспериментальных и теоретических данных показало, что **1-3** существуют в виде конформационного равновесия нескольких форм. Для **1** найдено пять предпочтительных конформеров, для **2** и **3** – по шесть конформеров, с *cis* или *gash* ориентацией Ph заместителей относительно P=O связей. В этих ротамерах возможны внутримолекулярные контакты P=O $\cdots$ H-C<sub>sp2</sub>, P=O $\cdots$ H-C<sub>sp3</sub>, C=O $\cdots$ H-C<sub>sp2</sub>, C=O $\cdots$ H-C<sub>sp3</sub>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. *Усп. химии*, **2014**, 83, 95-119.

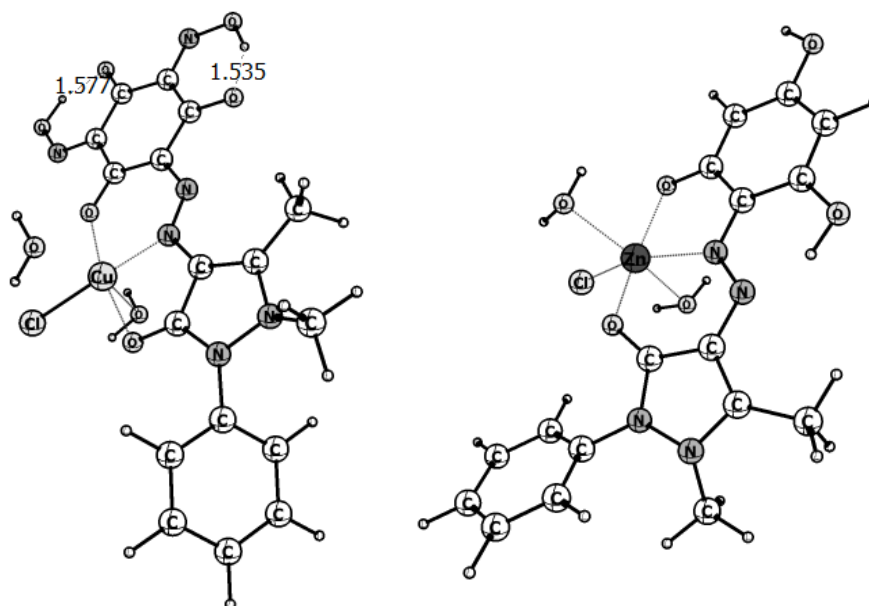
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-03-00119.

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ С АЗОСОЕДИНЕНИЯМИ НА ОСНОВЕ ФЛОРОГЛЮЦИНА

Бу Тхи Нгок Ань, Ковальчукова О.В.

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия.  
117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6  
vuanh0000@gmail.com

Флороглюцин и комплексные соединения на его основе играют важные роль в организме [1] и в биологических молекулах [2]. Азо- и нитрозо-соединения флороглюцина, их структура, стереохимия и способность к комплексообразованию представляют значительный интерес. В настоящей работе представлены результаты изучения процессов комплексообразования катионов переходных металлов (Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) и Cd(II)) с двумя новыми азо- и нитрозо- соединениями: 1,5-диметил-2-фенил-4-((2,4,6-тригидроксифенил)дiazенил)-1H-пиразол-3(2H)-он ( $H_3L^1$ ) и 1,5-диметил-2-фенил-4-((2,4,6-тригидрокси-3,5-динитрозофенил)дiazенил)-1H-пиразол-3(2H)-он ( $H_3L^2$ ).



**Рис. 1.** Оптимальная геометрия комплекса  $CuL^2(H_2O)Cl.H_2O$  (справа) и  $ZnL^1(H_2O)_2Cl$  (слева) методом DFT/B3LYP

Комплексы были выделены из этанола путем смешивания насыщенных растворов, содержащих соответствующие хлориды металлов и раствора  $H_3L$ . Состав внутренней и внешней сферы комплексов определен совокупностью физико-химических методов исследования (элементный анализ, термический анализ, ИК и УФ спектроскопия). Структуры комплексов изучены методом квантово-химического моделирования (DFT/B3LYP).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mamdouh S.M, Ekram A.K., Ahmed M.R. et al. *Synth. React. Inorg. M. Journal*, **2014**, 44, 402-412.
2. Walters C. L. *Chem. Br.*, **1977**, 13, 140-145.

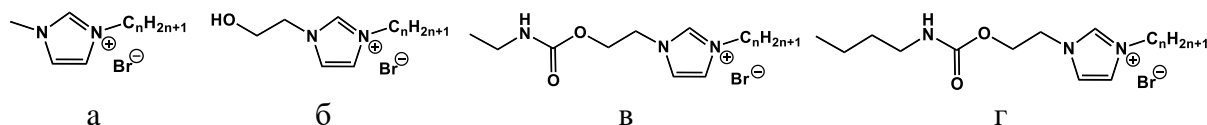
Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН «5-100».

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ РЯДА ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛОВ: ОТ АГРЕГАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК К БИОМЕДИЦИНСКИМ ПЕРСПЕКТИВАМ

Габдрахманов Д.Р., Кузнецова Д.А., Лукашенко С.С., Кузнецов Д.М., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
Nemez1988@yandex.ru*

В рамках данной работы с применением ряда физико-химических методов исследования (тензиометрия, кондуктометрия, флуоресцентная спектроскопия, динамическое и электрофоретическое рассеяние света, спектрофотометрия) изучены супрамолекулярные системы на основе нескольких гомологических серий катионных имидазолсодержащих амфифилов различной функционализации: метильные (рис. 1а, ИА-n), гидроксиэтильные (рис. 1б, ИА-n(OH)), этилкарбамоильные (рис. 1в, ИА-n(Et)) и бутилкарбамоильные (рис. 1г, ИА-n(Bu)) производные.



**Рис. 1.** Структура ИА-n (а), ИА-n(OH) (б), ИА-n(Et) (в), ИА-n(Bu) (г); n = 14, 16, 18.

Установлено, что во всех гомологических рядах удлинение алкильного хвоста амфифила и увеличение размера заместителя приводит к значительному снижению порогов агрегации в водных растворах. Например, для гексадецильных аналогов соответствующие величины ККМ изменяются в ряду: ИА-16 (0.8 мМ) > ИА-16(OH) (0.7 мМ) > ИА-16(Et) (0.5 мМ) > ИА-16(Bu) (0.17 мМ). Показано, что, варьируя гидрофобный радикал амфифила и его функционализацию, можно добиться формирования агрегатов с гидродинамическим диаметром от 2 нм до 100 нм и выше. Выявлено, что практически все представители имидазолсодержащих амфифилов обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к белку бычьему сывороточному альбумину, декамеру ДНК (степень связывания компонентов достигает 100 %), а также обнаруживают выраженные мембранотропные свойства. Способность встраиваться в липидный бислой была использована для получения ряда новых липосомальных формулировок методом нековалентной модификации липосом дипальмитоилфосфатидилхолина имидазолсодержащими амфифилами. Полученные наноструктуры проявили себя как потенциальные носители лекарственных препаратов (метронидазол, хлорамфеникол, цисплатин): продемонстрировали высокие количественные параметры инкапсулирования (эффективность инкапсулирования достигала 80 %, а эффективность загрузки – 50 %), высокую стабильность при хранении – вплоть до 4 месяцев, а также в несколько раз по сравнению с немодифицированными липосомами пролонгировали высвобождение инкапсулированного лекарственного препарата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30012).



# ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ПАЛЛАДИЕВЫЙ КАТАЛИЗ С УЧАСТИЕМ *P,S*-БИДЕНТАТНЫХ ФОСФИТНЫХ, ФОСФОРАМИДИТНЫХ И ДИАМИДОФОСФИТНЫХ ЛИГАНДОВ

Гаврилов К.Н.<sup>1</sup>, Гулюкина Н.С.<sup>1,2</sup>

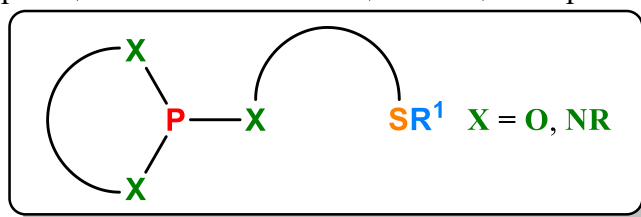
<sup>1</sup>Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, 390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46  
k.gavrilov@365.rsu.edu.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1-3  
goulioukina@org.chem.msu.ru

Дальнейшее развитие асимметрического металлокомплексного катализа во многом определяется прогрессом в области дизайна и синтеза фосфорсодержащих индукторов хиральности. Это обусловлено возрастающей потребностью в новых эффективных лигандах, удобно получаемых из доступных энантиоцистых исходных соединений; необходимостью увеличения массива экспериментальных данных, значимых для установления закономерностей переноса хиральности в металлокатализе; важностью преодоления патентных ограничений на использование ряда известных лигандных групп.

Существенный вклад вносят хиральные лиганды фосфитной природы. Эти соединения с тремя Р–О и (или) Р–N связями достаточно несложно и с высоким выходом получают путем одностадийного фосфорилирования распространенных энантиоцистых предшественников, не требующего их предварительной модификации. Соответственно, посредством простых реакций конденсации становится возможным получение обширных лигандных серий, в том числе с привлечением приемов параллельного и твердофазного синтеза. Кроме того, соединения фосфитного типа выгодно отличаются устойчивостью к окислению, обусловленной отсутствием в их структуре связи Р–С, выраженной π-акцепторной способностью, хорошей растворимостью соответствующих металлокомплексов в широком спектре сред для проведения каталитических реакций (обычных органических растворителях, ионных жидкостях и сверхкритическом диоксиде углерода) и невысокой стоимостью.

Со своей стороны, *P,S*-бидентатные лиганды выгодно отличаются от других гетеробидентатных фосфорсодержащих соединений мягкой льюисовской основностью сульфидного донорного центра, его большим *транс*-эффектом по сравнению с N- и O-донорными центрами, а также способностью обеспечивать выраженную асимметрию окружения металлического центра. Тем не менее, на сегодняшний день этот класс индукторов хиральности получил меньшее развитие, чем *P,N*- и *P,O*-лиганды. Рассмотрен вклад *P,S*-бидентатных лигандов фосфитного типа в энантиоселективные Pd-катализируемые реакции аллильного замещения и циклоприсоединения.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 19-13-00197.



# КРАУН- И ФОСФОРИЛ-СОДЕРЖАЩИЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ И МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНЫ В МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ: СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ, ФОТОБИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Гольдшлегер Н.Ф.,<sup>1</sup> Лапшина М.А.,<sup>1</sup> Баулин В.Е.,<sup>2</sup> Горбунова Ю.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия  
nfgold@icp.ac.ru*

<sup>2</sup> *Институт физиологически-активных соединений РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

<sup>3</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071  
Москва, Россия*

В настоящее время интенсивно ведётся поиск новых и исследование уже известных фотосенсибилизаторов (ФС) на основе фталоцианинов (ФЦ) для фотодинамической терапии (ФДТ). С использованием абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния изучена супрамолекулярная организация краун- и фосфорилсодержащих фталоцианинов,  $Mg[B15C5O]_xPc$  ( $x = 4,8$ ),  $Mg[(15C_5)_4Pc]$  и  $M[R_4Pc]$   $\{R = -O\text{PhP}(O)(OH)(OR')$ ;  $M = 2H^+$ ,  $R' = H, C_2H_5, C_5H_{11}$ ;  $M = Zn, R' = C_5H_{11}\}$  в микрогетерогенных водных средах на основе ПАВ: анионных (в том числе, соли желчных кислот, СЖК), катионных (цетилтриметиламмоний и цетилтрифенилфосфоний бромиды, ЦТАБ и ЦТФБ) и неионных (поли-N-винилпирролидон и плюроник F127, ПВП и F127). В мицеллярных растворах традиционных анионных ПАВ краун-содержащие  $Mg[B15C5O]_xPc$  ( $x = 4,8$ ) и  $Mg[(15C_5)_4Pc]$  находятся в состоянии мономера. В случае биосовместимых СЖК степень солюбилизации ФЦ зависит от метода введения краун-групп, их числа и изменяется в ряду  $Mg[B15C5O]_8Pc > Mg[B15C5O]_4Pc \gg Mg[(15C_5)_4Pc]$ .

Фосфорил-содержащие фталоцианины мономеризуются в микрогетерогенных средах катионных ЦТАБ и ЦТФБ. Согласно абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, введение противоположно заряженных синтетических и природных ПАВ в растворы агрегированного фталоцианината цинка с группами  $R = -O\text{PhP}(O)(OH)(OC_5H_{11})$  в периферических заместителях макроцикла приводит, как и в водных растворах ПВП и F127, к мономеризации Pс.

$Mg[B15C5O]_8Pc$ ,  $Zn[B15C5O]_8Pc$  и  $Zn[R_4Pc]$   $\{R = -O\text{PhP}(O)(OH)(OC_5H_{11})\}$  исследованы в качестве потенциальных ФС в отношении клеток аденокарциномы человека HeLa: проведены эксперименты по определению токсичности указанных ФЦ и внутриклеточного уровня образования активных форм кислорода в их присутствии. С использованием лазерной конфокальной микроскопии получены данные по накоплению и локализации соединений в опухолевых клетках HeLa. Показано, что  $Mg[B15C5O]_8Pc$  в дозе 5 мкМ (24 ч) полностью поглощается клетками HeLa. Фосфорил-содержащий фталоцианинат цинка накапливается в клетках в значительно меньшей степени. При накоплении оба ФЦ локализуются преимущественно в цитоплазме клетки в флуоресцентно-активном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госзадание № АААА-А19-119112590105-7) и частично РФФИ (грант № 18-03-00743).

# НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ПИНЦЕРНЫЕ ННС-ЛИГАНДЫ С ФЕНОКСИДНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Гурина Г.А.<sup>1,2</sup>, Маркин А.В.<sup>1</sup>, Трифонов А.А.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет

им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
603950, Россия, г. Нижний Новгород, пр-т Гагарина, д. 23

<sup>2</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия

603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

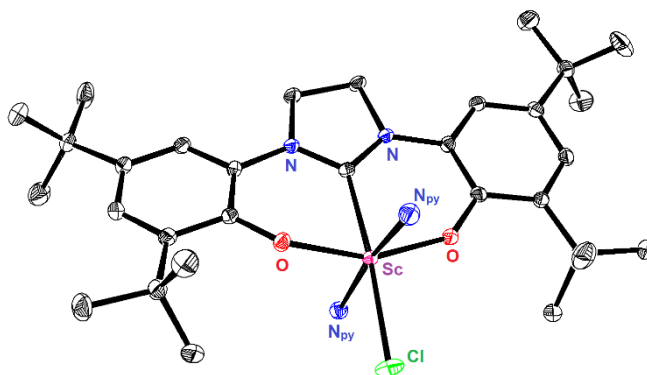
<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28

live\_love\_peace@mail.ru

На протяжении последних трех десятилетий диаминокарбены (ННС) занимают почетное место в органической и металлоорганической химии [1, 2]. Введение ННС в координационную сферу редкоземельных металлов представляет большой фундаментальный интерес, а также открывает уникальные возможности для каталитических превращений. Одним из ключевых синтетических препятствий является низкая устойчивость связи РЗЭ–ННС, приводящая к декоординации ННС в ходе катализа и, как следствие, ухудшению селективности каталитических процессов.

Введение анионных функциональных групп, образующих с ионом металла прочные ковалентные связи, в ННС-лиганды может оказывать решающее влияние на реакционную способность производных редкоземельных элементов. В ходе настоящего исследования получена серия дианионных N-арилзамещенных азолиевых солей. На их основе синтезированы и структурно охарактеризованы первые примеры комплексов скандия с бис(феноксидными) ННС-лигандами. Исследовано взаимодействие производных N-арилзамещенного дигидроимидазол-2-илидена с рядом модельных субстратов.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Hopkinson M.N., Richter C., Schedler M., Glorius F. *Nature*, **2014**, *510*, 485–496.
2. Smith C.A., Narouz M.R., Lummis P.A., Singh I., Nazem A., Li C.-H., Crudden C.M. *Chem. Rev.*, **2019**, *119*, 4986–5056.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-90191.

# БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МАКРОИНИЦИАТОРА АНИОННОЙ ПРИРОДЫ, 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА

Джаббаров И.М.<sup>1</sup>, Давлетбаева И.М.<sup>1</sup>, Гумеров А.М.<sup>1</sup>, Файзулина З.З.<sup>1</sup>,  
Давлетбаев Р.С.<sup>2</sup>, Зарипов И.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

*420015, Россия, г. Казань ул. Карла Маркса, д. 68*

<sup>2</sup>*Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань, Россия*

*420111, Россия, г. Казань ул. Карла Маркса, д. 10*

*lgiz-9393@bk.ru*

Одна из характерных особенностей блок-сополимеров заключается в их способности выстраиваться в разнообразные надмолекулярные структуры, оказывающие влияние на их физико-механические и физико-химические свойства.

Возможности управления как макромолекулярной, так и надмолекулярной архитектурой заложены в синтезе мультиблок-сополимеров (МБС) на основе макроинициаторов, представляющих собой триблок-сополимеры оксидов пропилена и этилена (ППЭГ), октаметилциклотетрасилоксана (D4) и 2,4-толуиленидиизоцианата. В данной работе синтез МБС осуществлялся с использованием макроинициаторов, модифицированных ассоциированными в олигомерной среде амфифильными разветвленными производными кремнезема (ASiP) [1].

Установлено, что в результате последовательности химических реакций изоциануратные циклы, инициированное формирование которых происходит на активных центрах МБС, объединяются в единую полиизоциануратную сетку, создавая ядро, по периферии которого «укладывается» оболочка, состоящая из МБС. В результате возникает возможность влиять на строение макромолекулярной и надмолекулярной структуры, манипулируя размерами «ядра», толщиной и особенностями выстраивания слоев «оболочки» как основных элементов, предопределяющих возникновение в полимере пустот, их объема и способности удерживать органические реагенты.

Использование ASiP при синтезе МБС способствует увеличению конверсии D4 и оказывает влияние на процессы надмолекулярной организации получаемых блок-сополимеров и сорбционную активность полимеров. Показано, что изменение молекулярной массы полидиметилсилоксановой составляющей МБС и усиление процессов микрофазового разделения приводит к проявлению этими полимерами селективной проницаемости углеводородов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Davletbaev R.S., Zaripov I.I., Faizulina Z.Z., Davletbaeva I.M., Domracheva D.S., Gumerov A.M. *RSC Advances*, **2019**, 9, 21233.

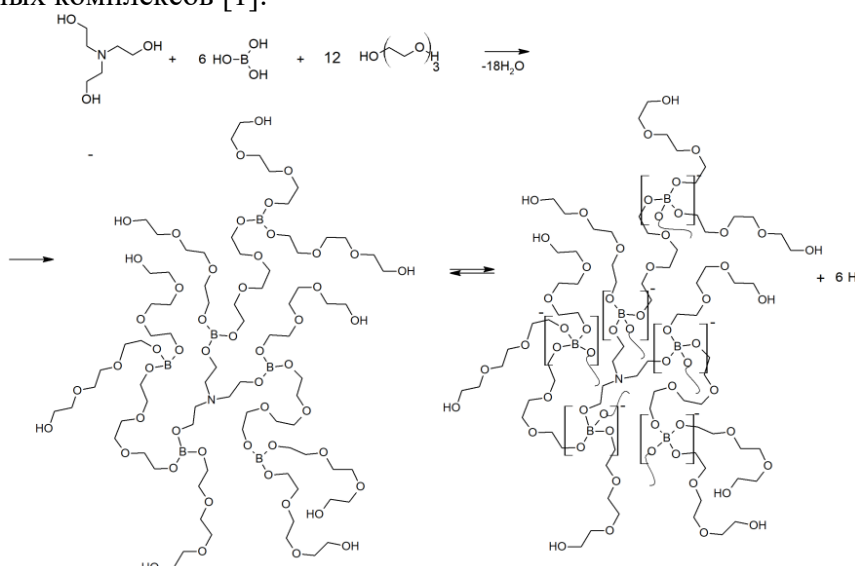
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-03-00280.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ЭКСТАГИРУЮЩЕЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М., Хайруллина А.Р., Малыгин А.В., Клинов А.В.,  
Давлетбаева А.Р.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия  
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68.  
impsble@gmail.com

Аминоэфиры борной кислоты (АЭБК), синтезируемые на основе борной кислоты, триэтанолamina и диэтиленгликоля / триэтиленгликоля (АЭБК-ДЭГ / АЭБК-ТЭГ), обладают комплексом свойств, присущим ионным жидкостям, за счет образования межмолекулярных комплексов [1]:



В результате исследований, проведенных с использованием методов вискозиметрии, электронной спектроскопии, высокоскоростной ДСК и кондуктометрии, было установлено, что содержание воды в АЭБК оказывает значительное влияние на их структурную организацию и на физико-химические свойства.

Было изучено влияние АЭБК-ДЭГ и АЭБК-ТЭГ на процесс разделения бинарной смеси EtOH/H<sub>2</sub>O. Оценена экстрагирующая способность АЭБК, изучено влияние гликолевого компонента в составе АЭБК на эффективность разделения.

Полученные данные по разделению свидетельствуют об их перспективности для дальнейшего использования в качестве экстрагирующего агента. Показано, что разделительная способность АЭБК-ТЭГ и АЭБК-ДЭГ для смеси EtOH/H<sub>2</sub>O, соответствует имидазольным ионным жидкостям [2] с ярко выраженным влиянием на летучесть этанола в системе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Davletbaeva I.M., Dulmaev S.E., Sazonov O.O., Klinov A.V., Davletbaev R.S., Gumerov A.M. *RCS Advances*, **2019**, 9, 23535-23544.
2. Ge Y., Zhang L., Yuan X., Geng W., Ji J. *J. Chem. Thermodynamics*, **2008**, 40, 1248-1252.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-19-00136.

# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) И РОДИЯ(I)

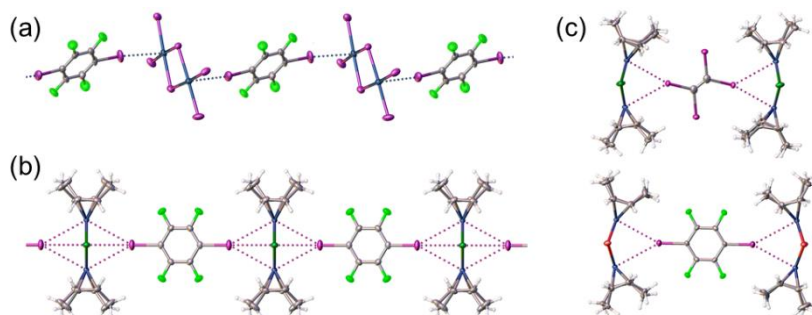
Елисева А.А.<sup>1</sup>, Иванов Д.М.<sup>1</sup>, Кукушкин В.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9

<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия  
454080, Россия, г. Челябинск, Ленина пр., д. 76  
a.a.eliseeva@spbu.ru

В последние годы всё большее внимание уделяется исследованию супрамолекулярных систем с участием галогенидных комплексов переходных металлов, ввиду их склонности к образованию полимерных каркасных структур, а также ряда практически значимых свойств, которыми обладают данные соединения.

В настоящей работе нами исследованы биядерные комплексы платины(II) и родия(I) в качестве строительных блоков для кристаллохимического дизайна. Было обнаружено, что данные соединения склонны сокристаллизовываться с органическими иодидами с образованием аддуктов, содержащих галогенные связи между атомами иода и галогенидными лигандами в составе комплексов [1, 2]. В частности, было показано, что гексаиододиплатинаты(II) сокристаллизуются с иодорганическими производными, преимущественно формируя галогенные связи посредством терминальных иодидных лигандов. Кроме того, в полученных системах были детектированы уникальные взаимодействия  $C-I \cdots d_z^2-[Pt^{II}]$  с атомами платины (Рис. 1a), а также новые типы бифуркатных контактов  $C-I \cdots \eta^2(Rh,Rh)$  (Рис. 1b,c), которые приводят к образованию супрамолекулярных агрегатов различной сложности – 1D-цепей, 2D-слоёв и 3D-сетей.



**Рис. 1.** Бесконечные 1D-цепи (a,b) и изолированные кластеры (c), образованные контактами с металлоцентрами в комплексах платины(II) (a) и родия(I) (b,c).

Таким образом, в настоящей работе нами впервые продемонстрированы широкие возможности применения биядерных комплексов платины(II) и родия(I) в качестве универсальных строительных блоков в супрамолекулярной химии и инженерии кристаллов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Kukushkin V.Yu. *Cryst. Eng. Comm.*, **2019**, *21*, 616–628.
2. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Rozhkov A.V., Korniyakov I.V., Dubovtsev A.Yu., Kukushkin V.Yu. *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 356–367.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-10016).

# ХИРАЛЬНЫЕ ФОСФОЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

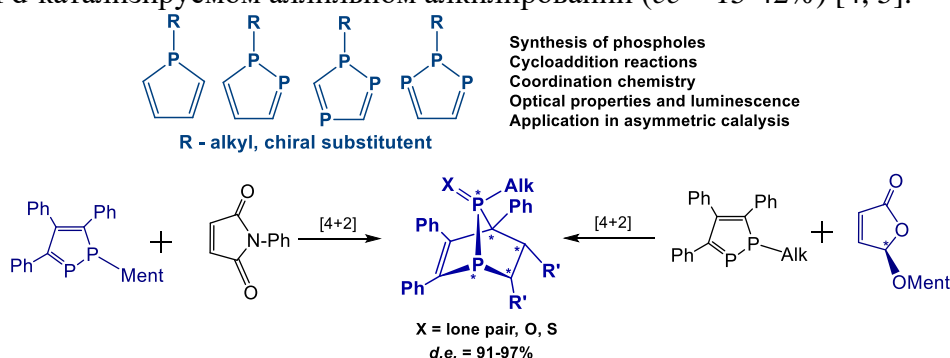
Загидуллин А.А., Григорьева Е.С., Бурганов Т.И., Латыпов Ш.К., Милюков В.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ, 420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.

almaz\_zagidullin@mail.ru

Энантиоочищенные органические соединения представляют огромный фундаментальный и практический интерес, в первую очередь как лекарственные препараты, поскольку разные изомеры обладают различной биологической активностью. Эффективными катализаторами асимметрического синтеза являются комплексы переходных металлов с лигандами, в центрах которых находится оптически активный атом фосфора (III). В настоящей работе были исследованы асимметрические реакции [4+2] циклоприсоединения 1-моно- и 1,2-дифосфолов для синтеза циклических хиральных фосфинов для асимметрического катализа для получения практически важных энантиоочищенных органических соединений.

Впервые разработаны простые методы получения фосфолов, а также их комплексов, содержащих хиральные заместители у атома фосфора. Так, был получен новый ряд 2,3,4,5-тетрафенил-1-алкил-монофосфолов [1], 3,4,5-трифенил-1-алкил-1,2-дифосфолов [2] и 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2,4-трифосфолов [3], содержащих различные хиральные заместители у атома фосфора. Реакция 1-(+)-неоментил-1,2-дифосфола с производными малеиновой кислоты [4], так и *rac*-1-алкил-1,2-дифосфолов с хиральным диеном 2-ментокси-(5*H*)-фураноном протекает с высоким диастереомерным избытком (*d.e.* 91-95 %) [5]. Полученные трициклические фосфины проявляют высокую активность и умеренную селективность в качестве катализаторов реакций [3+2] аннелирования активированных алленов и алкенов (*ee* = 68%), а также в качестве лигандов в Pd-катализируемом аллильном алкилировании (*ee* = 15-42%) [4, 5].



## ЛИТЕРАТУРА

1. Oshchepkova E.S. et al., *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 11521-11529.
2. Zagidullin A.A. et al., *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 24, 5326-5329.; *J. Organomet. Chem.*, **2020**, 914, 121218.
3. Zagidullin A.A. et al., *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 867, 125-132.
4. Zagidullin A.A. et al., *Catal. Today*, **2017**, 279, 142-146.; Oshchepkova E.S. et al., *Phosphorus Sulfur Silicon*, **2016**, 191, 1530-1532.
5. Zagidullin A.A. et al., *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 4677-4684.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта №18-43-160025.



# ДИЗАЙН МАРГАНЦЕВЫХ КЛАСТЕРОВ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ С КОНТРОЛЛИРУЕМЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Князева М.В.<sup>1,2</sup>, Овсянников А.С.<sup>1,2</sup>, Исламов Д.<sup>1,2</sup>, Самигуллина А.И.<sup>1,2</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>1,2</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1,2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.  
knyazeva255@gmail.com

Каликс[4]арены в конфигурации конус являются привлекательными полидентатными лигандами для создания ряда дискретных супрамолекулярных структур – кластеров, как с *d*-, так и *f*-элементами, обладающих различными функциональными свойствами, в том числе, мономолекулярного магнетизма (SMM) [1-3]. Благодаря возможности функционализации каликсареновой платформы за счёт введения различных заместителей на верхний обод макроцикла, а также вовлечения в координационную сферу низкомолекулярных хелатных солигандов (Схема 1) появляется возможность контроля над магнитными свойствами металлокластеров.

В данном исследовании представлен синтез и изучение структуры марганцевых кластеров на основе производных каликс[4]арена, содержащих различные по объёму заместители на верхнем ободе ( $R = -H, -tBu, -Adamantyl,$ ), а также обсуждается влияние структуры лиганда, а также хелатного со-лиганда (пиридилметанол, бипиридин, фенантролин) на наблюдаемые магнитные свойства полученных металлокластеров.

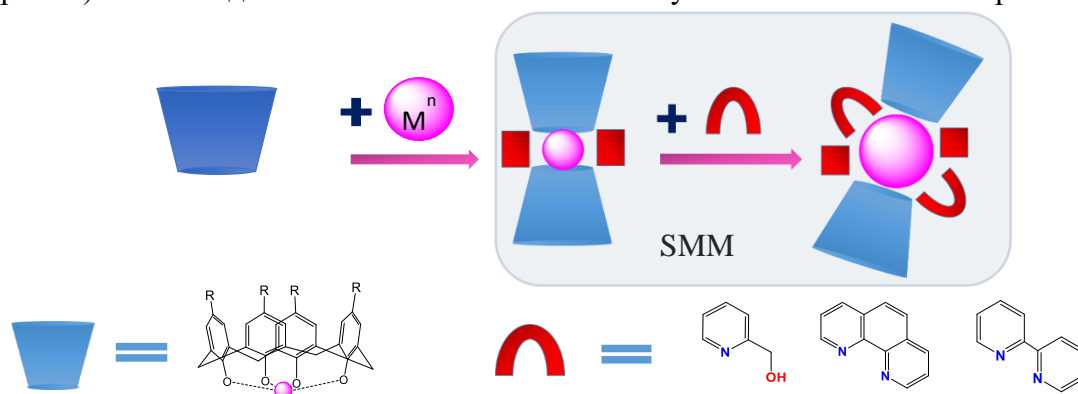


Схема 1. Дизайн новых Mn-кластеров на основе каликс[4]аренов, содержащих различные по объёму заместители на верхнем ободе ( $R = tBu-, Adamantyl-, H$ ), а также хелатных со-лигандов

## ЛИТЕРАТУРА

1. Aldoshin, S. M.; Sanina, N. A.; Solovieva, S. E.; Antipin, I. S.; Dmitriev, A. I.; Morgunov, R. B. *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.*, **2013**, 62, 536542
2. S. J. Dalgarno et al., *Chem.Eur. J.*, **2011**, 17, 7521
3. Aldoshin, S.M., Antipin, I.S., Kniazeva, M.V., Korchagin, D.V., Morgunov, R.B., Ovsyannikov, A.S., Palii, A.V., Sanina, N.A., Shilov, G.V., Solovieva, S.E., *Israel Journal of Chemistry*, **2020**, 60, 600.

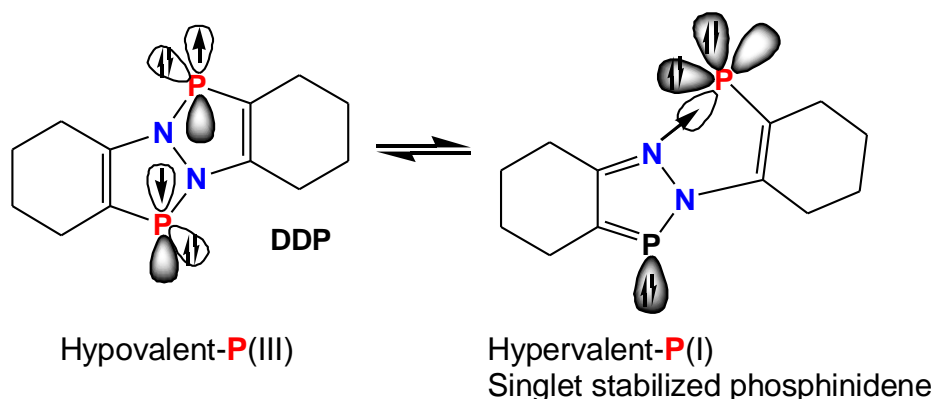
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73- 20035.

## 3а,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНЫ КАК ФОРМА СУЩЕСТВОВАНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СИНГЛЕТНЫХ ФОСФИНИДЕНОВ

Корнев А.Н., Панова Ю.С., Суцев В.В., Золотарева Н.В.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия  
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49.  
akornev@iomc.ras.ru

В докладе приводятся многочисленные доказательства того, что 3а, 6а-диза-1,4-дифосфопенталены (DDP) являются формой существования стабилизированных синглетных фосфиниденов [1]. Превращение 10 $\pi$ -электронной гетеропенталеновой системы в стабилизированный фосфиниден происходит в процессе динамического равновесия при удлинении связи P-N.



Смещению равновесия в сторону фосфинидена способствуют слабые кислоты и основания Льюиса. Расчеты методом функционала плотности показывают, что нижняя свободная молекулярная орбиталь DDP полностью локализуется на атоме фосфора фосфиниденового типа, когда длина связи N-P достигает значения 2.53 Å. Гетеропенталеновый каркас молекулы сохраняет при этом планарную геометрию.

За счет двойственного электронного строения DDP может быть как  $\pi$ -донором (в реакциях замещения и присоединения), так и  $\pi$ -донором при образовании комплексов с переносом заряда с органическими  $\pi$ -акцепторами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kornev A.N., Panova Yu.S., Sushev V.V., Dorado D., Novikov A.S., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Abakumov G.A. *Inorg Chem.* **2019**, 58, 16144-16153.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-13-00400.

## ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРИФТОРМЕТИЛФУЛЛЕРЕНОВ, ВЫЗВАННЫЕ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА

Косая М.П., Рыбальченко А.В., Янкова Т.С., Марков В.Ю., Иоффе И.Н., Белов Н.М., Луконина Н.С., Горюнков А.А.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,  
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1, стр.3  
maria.cosaya@yandex.ru

Фуллерены и их производные в нейтральном и анионном состояниях обладают свойствами органических полупроводников, ферромагнетиков и сверхпроводников [1]. Электрохимическое восстановление трифторметулуфуллеренов  $C_{70}(CF_3)_n$ ,  $n=2-20$  можно разделить на обратимые (до четырех электрохимически обратимых одноэлектронных восстановлений) и необратимые (химических превращения) случаи. К последним относятся димеризация ( $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$ )<sub>2</sub> [2] и образование анионов. Так, изомер  $C_{70}(CF_3)_{12}$  при четырехэлектронном восстановлении и изомер  $C_{70}(CF_3)_{16}$  с мотивом скошенной пентагональной пирамиды при одноэлектронном восстановлении демонстрируют *ECE* механизм с получением анионов  $C_{70}(CF_3)_{11}^-$  и  $C_{70}(CF_3)_{15}^-$  соответственно [3,4]. Кроме того, окисление  $C_{70}(CF_3)_{15}^-$  электрохимически обратимо при умеренных скоростях сканирования, что свидетельствует об относительно высокой стабильности соответствующих радикалов  $C_{70}(CF_3)_{15}^{\cdot}$ . Таким образом, спровоцированный переносом электрона отрыв группы  $CF_3$  является перспективным подходом к синтезу новых производных фуллеренов и стабильных радикалов.

В данной работе мы представляем новый изомер  $p^9mp-C_{70}(CF_3)_{12}$ , его структуру, определённую методом двумерной корреляционной спектроскопии  $^{19}F - ^{19}F$  ЯМР. При исследовании методом циклической вольтамперометрии новый изомер демонстрирует аналогичные  $C_{1-p^7mp}-C_{70}(CF_3)_{10}$  данные: восстановление при  $-1,05$  В (необратимое) и при  $-1,68$  В, а также процесс окисления при  $-0,43$  В относительно  $Fc^{0/+}$ . Необратимый процесс был объяснен рекомбинацией анион-радикальных частиц с образованием  $[C_{70}(CF_3)_{12}]_2^{2-}$ . Спектры ЭПР химически генерируемых  $p^7-C_{70}(CF_3)_{10}^{8\cdot-}$ ,  $p^7mp-C_{70}(CF_3)_{10}^{\cdot-}$  и  $p^9mp-C_{70}(CF_3)_{12}^{\cdot-}$  представляют собой синглеты с неразрешенной или частично разрешенной сверхтонкой структурой. Характерная ширина синглета  $1-2$  Гс, величины *g*-фактора порядка  $2,003$ . Энергия связи между фуллереновым каркасом в дианионных димерах  $[C_{70}(CF_3)_8]_2^{2-}$ ,  $[C_{70}(CF_3)_{10}]_2^{2-}$  и  $[C_{70}(CF_3)_{12}]_2^{2-}$  были оценены как  $-31$ ,  $+54$ ,  $+47$  кДж/моль согласно расчету DFT (PBE0/Def2-SVP+D-PCM, сольват *o*-ДХБ).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Reed C.A., Bolskar R.D. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1075–1120.
2. Konarev D.V. Khasanov S.S.,b. Goryunkov A.A., Troyanov S.I., Brotsman V.A, Ioffe I.N., Lyubovskaya R.N. *New J. Chem*, **2019**, *43*, 2726–2733.
3. Semivrazhskaya O.O., Rybalchenko A.V., Kosaya M.P., Lukonina N.S., Mazaleva O.N., Ioffe I.N., Troyanov S.I., Tamm N.B. Goryunkov A.A. *Electrochimica Acta*, **2017**, *255*, 472–481.
4. Kosaya M.P. Rybalchenko A.V., Lukonina N.S., Mazaleva O.N., Ioffe I.N., Markov V. Yu., Troyanov S.I., Sidorov L.N., Tamm N.B., Goryunkov A.A. *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, № 15, 1920–1931.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-33-90297.

# СИНТЕЗЫ ГУАНИДИНАТОВ, КАРБАМАТОВ, ОКСОКАРБОНАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА [(DPP-BIAN)GANA(DME)<sub>2</sub>]

Кушнерова О.А., Додонов В.А., Федюшкин И.Л.

Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия  
603950, Россия, г. Нижний Новгород, Тропинина, д. 49.  
kushnerova@iomc.ras.ru

Для синтеза гуанидинов, карбаматов, оксокислот существует множество методов. Классические способы их получения заключаются в фосфогенировании аминов, присоединении спиртов к изоцианатам и др. Более современные заключаются в проведении каталитических превращений на комплексах переходных металлов.

В нашей группе активно разрабатывается применение низковалентных производных металлов с редокс-активным лигандом к органическим реакциям. Гидридные комплексы галлия катализируют восстановление бензальдегида до соответствующего спирта [1]. Дигаллиевые производные выступают в качестве эффективного катализатора гидроаминирования и гидроарилрования алкинов [2] и карбодиимидов [3]. Контролируемое восстановление нафталинового фрагмента лиганда металлическим натрием было показано для соединений германия и бора [4].

В настоящей работе представлен новый подход к получению производных гуанидинов по прямой реакции карбодиимидов с комплексом галлия [(dpp-bian)GaNa(DME)<sub>2</sub>] (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) [5]. Галлиевые карбаматы и оксокарбонаты были получены при взаимодействии этого комплекса с циклогексилизоцианатом, а формидамид – с фенилизоцианатом. Продукты реакций были выделены в индивидуальном виде и идентифицированы с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

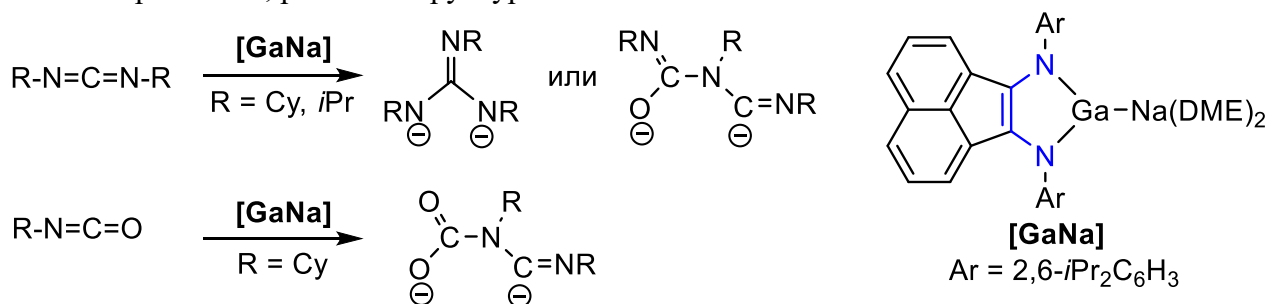


Рис. 1. Превращение карбодиимидов и изоцианатов в гуанидинаты и карбаматы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sokolov V.G., Koptseva T.S., Moskalev M.V., Bazyakina N.L., Piskunov A.V., Cherkasov A.V., Fedushkin I.L. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 13401–13410.
2. Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G., Skatova A.A., Cherkasov A.V., Abakumov G.A. *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 255–66.
3. Kazarina O.V., Moskalev M.V., Fedushkin I.L. *Rus. Chem. Bull.*, **2015**, *64*, 32–37.
4. Lukina D.A., Skatova A.A., Lukoyanov A.N., Kozlova E.A., Fedushkin I.L. *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 2941–2946.
5. Dodonov V.A., Xiao L., Kushnerova O.A., Baranov E.V., Zhao Y., Yang X.-J., Fedushkin I.L. *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 7475–7478.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-643.2020.3.

# РЕЦЕПТОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНЬЮГАТОВ ТЕРПИРИДИНОВ И ТИАКАЛИКС[4]АРЕН-МОНОКРАУН- ЭФИРОВ

Муравьев А.А.<sup>1</sup>, Якупов А.Т.<sup>2</sup>, Овсянников А.С.<sup>1</sup>, Герасимова Т.П.<sup>1</sup>, Низамеева Г.Р.<sup>3</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

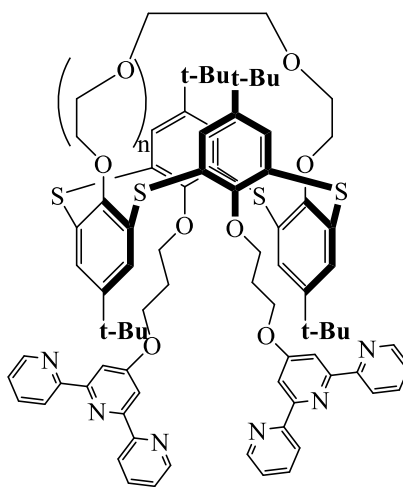
<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань ул. Кремлевская, д. 18

<sup>3</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия  
420015, Россия, г. Казань ул. К.Маркса, д. 68  
antonm@iorg.ru

Предорганизация каликсаренов и краун-эфирных макроциклов с терпиридилными рецепторами в рамках одной платформы и управление их супрамолекулярной организацией позволяет в широких пределах подстраивать получаемые системы под определенные ионы металлов и дает возможность получать гетероядерные структуры с переключаемыми свойствами.

В данной работе обсуждается агрегационное поведение тиакаликс[4]монокраун-эфиров **I** с терпиридилными фрагментами на нижнем ободке (Схема 1) на границе раздела фаз вода–воздух методом монослоев Ленгмюра и перенос монослоев на твердую подложку с последующей визуализацией методом АСМ. Кроме того, рассматриваются оптические характеристики данных объектов в растворе и в составе монослоев. Получены монокристаллы дискретных комплексов лиганда **I** с шестью атомами кислорода в краун-эфирном фрагменте и солей серебра. Выполнен скрининг комплексообразующей способности лигандов **I** с ионами металлов методом спектрофотометрии.



$I_{n=2,3}$

Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70204.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ

Низамов А.А.<sup>1</sup>, Давлетбаева И.М.<sup>1</sup>, Баймуратова Г.Р.<sup>2</sup>, Юдина А.В.<sup>2</sup>, Ярмоленко О.В.<sup>2</sup>, Сазонов О.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия 420015, Россия, г. Казань ул. Карла Маркса, д. 68

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия 142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1  
nizamov564@mail.ru

Создание полимерных электролитов (ПЭ) напрямую связана с химическим строением и свойствами полимерной основы. Для осуществления транспорта  $\text{Li}^+$  в полимерной матрице в структуре основной или боковой цепи полимера должны быть гетероатомы с высокой электронной плотностью, которые несут на себе частичный отрицательный заряд и могут координировать ионы лития. Также должна соблюдаться способствующая быстрому транспорту ионов лития периодичность расположения гетероатомов в цепи полимера. Одним из перспективных с этой точки зрения является новое направление, связанное с синтезом и исследованием сверхразветвленных полимеров в качестве ПЭ.

В данной работе представлены результаты исследования полиуретанов (ПУ) в качестве полимерной матрицы для получения гель-полимерных электролитов. Центральным звеном полимерной матрицы синтезированных ПУ являются разветвленные аминоэфиры орто-фосфорной кислоты иономерной природы, содержащие полиоксипропиленовые сегменты (ПОП). Важными элементами, обуславливающими возможность быстрого перескока ионов лития с одного координированного звена на другое, оказались выделение ПОП в отдельную микрофазу и формирование свободного объема. Основным фактором влияния на свободный объем и микрофазовое разделение изучаемых полиуретановых иономеров явились природа используемых для синтеза ПУ изоцианатов и их содержание.

Для исследования проводимости полученных тонкопленочных образцов был использован метод спектроскопии электрохимического импеданса. Импеданс образцов измеряли при комнатной температуре (20 °С) до и после активации раствором соли лития в диапазоне частот от 500 кГц до 1000 Гц при амплитуде сигнала переменного тока 75 мВ. Для получения гетерофазного полимерного гель-электролита сухие образцы пропитывались в течение 1 часа при температуре 40 °С в 1М растворе  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоне. Было определено, что проводимость образцов полиуретановых иономеров, полученных с использованием оптимального содержания полиизоцианатов алифатической природы и после выдерживания их в растворе  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоне увеличилась с  $5,3 \cdot 10^{-5}$  до  $1,95 \cdot 10^{-3}$  См/см.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ 06-74-2020-0002.

# СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Овсянников А.С.<sup>1</sup>, Князева М.В.<sup>1</sup>, Соловьёва С.Е.,<sup>2</sup> Антипин И.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак.Арбузова, д. 8.*

<sup>2</sup> *Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 19  
osaalex2007@rambler.ru*

Изучение мотивов молекулярного распознавания, управляющего процессами спонтанной самосборки супрамолекулярных структур, имеет больше значение с точки зрения разработки методов целенаправленного синтеза новых материалов, способных обладать функциональными свойствами в растворе и/или кристаллической фазе. Среди большого числа межмолекулярных взаимодействий координационные взаимодействия рассматриваются как одни из наиболее эффективных, которые позволяют, варьируя как природу так и геометрию молекулярных строительных блоков (предорганизованных органических лигандов), а также катионов металлов (металлокомплексов), настраивать структуру супрамолекулярных ансамблей, тем самым, управлять свойствами кристаллических материалов на их основе [1].

В данной работе будут представлены молекулы (тия)каликс[4]аренов в качестве строительных блоков и приведены примеры целенаправленного дизайна координационных супрамолекулярных систем на их основе в кристаллической фазе [2].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bonifazi D., Matile S., Lehn J.-M., *Special issue in Chemistry Open, Functional Supramolecular Systems*, **2020**.
2. Tashiro S., Shionoya M. *Accounts of Chemical Research*, **2020**, 53(3), 632-643.
3. Ovsyannikov A., Solovieva S., Antipin I., Ferlay S., *Coordination Chemistry Reviews*, **2017**, 352, 151–186.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-20035.

# НОВЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ С ДВУМЯ ТИПАМИ ХЕЛАТИРУЮЩИХ ГРУПП

Пашанова А.В.<sup>1,2</sup>, Зубенко А.Д.<sup>1</sup>, Федорова О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва,  
Россия  
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9  
1404an99@mail.ru

15- и 18-членные азамакроциклы, такие как 1,4,7-триаза-15-краун-5 и 1,4,7,10-тетрааза-18-краун-6, функционализированные

структурно жестким ароматическим фрагментом и дополнительными хелатирующими группами, представляют собой класс лигандов, способных образовывать прочные комплексы с широким кругом катионов тяжелых металлов, а также с лантаноидами. Такие комплексы представляют большой интерес для медицинской диагностики и терапии благодаря термодинамической устойчивости и кинетической инертности [1].

Цель данной работы заключается в создании новых лигандов на основе бензоазакраун-эфиров с дополнительными координирующими группами и изучение их комплексообразующих свойств. Для получения производных с двумя различными типами хелатирующих групп 15- и 18-членные членные макроциклы 1 и 2 алкилировали хлорметилпиридином и бромацетамидом при кипячении в ацетонитриле в присутствии основания. Далее диамиды 3 и 4 восстанавливали комплексом  $\text{BH}_3 \cdot \text{TGF}$  с получением бензоазакраун-эфиров 5 и 6. В полученные соединения путем алкилирования были введены различные хелатирующие группы – карбоксильные, ацетамидные и пиколинатные (Схема 1).

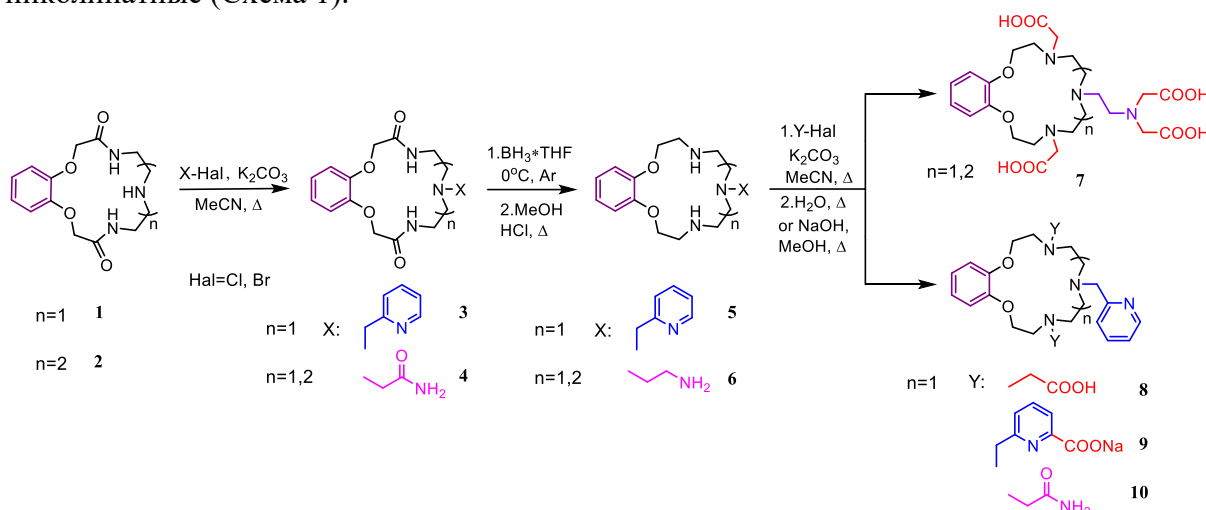


Схема 1. Синтез бензоазакраун-эфиров.

Структура полученных соединений была подтверждена с помощью  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HSQC, HMBC ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Le Fur M. et al. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 6932-6945.



## ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ ОРТО-ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Сазонов О.О., Давлетбаева И.М., Фазлыев А.Р., Закиров И.Н., Коробкина А.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань  
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса д. 68  
sazonov.oleg1995@yandex.ru

В течение нескольких десятилетий особый интерес исследователей привлекают полимерные материалы, содержащие в своем составе от 1 до 15% ионногенных групп. Введение ионных групп в основную цепь полиуретанов открывает путь для новых областей их использования. Ионные группы могут вступать в процессы кластеризации, оказывая, таким образом, значительное влияние на конечные механические и термические свойства полиуретанов.

В данной работе изучена этерификация орто-фосфорной кислоты (ОФК) триэаноламином (ТЭА) и полиоксипропиленгликолем (ММ=1000). Реакционный процесс сопровождается образованием терминированных гидроксильными группами разветвлённых аминоэфиров орто-фосфорной кислоты (АЭФК):

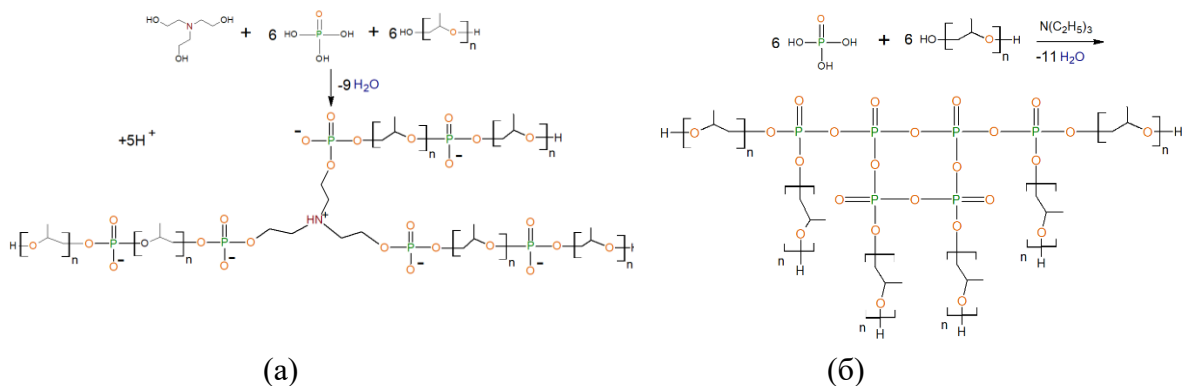


Схема синтеза АЭФК (а) и ЭФК (б).

Особенностью химического строения полученных соединений является существование в их структуре разделенных в пространстве ионных пар, обусловленных не полной этерификацией ОФК при использовании в качестве третичного амина ТЭА. Было установлено, что при замене ТЭА на триэтиламин происходит полная этерификация ОФК с образованием полифосфатов (ЭФК). АЭФК исследованы в качестве полиольной составляющей для синтеза полиуретановых пленочных материалов, обладающих высокими адгезионными характеристиками и прочностными показателями. Полученные экспериментальные результаты позволили отнести полиуретаны, полученные на основе АЭФК к полимерам иономерной природы. Было установлено, что полиуретаны, полученные на основе ЭФК, не проявляют свойств иономеров. Изучено термическое поведение полиуретанов, полученных на основе АЭФК и ЭФК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-19-00136.

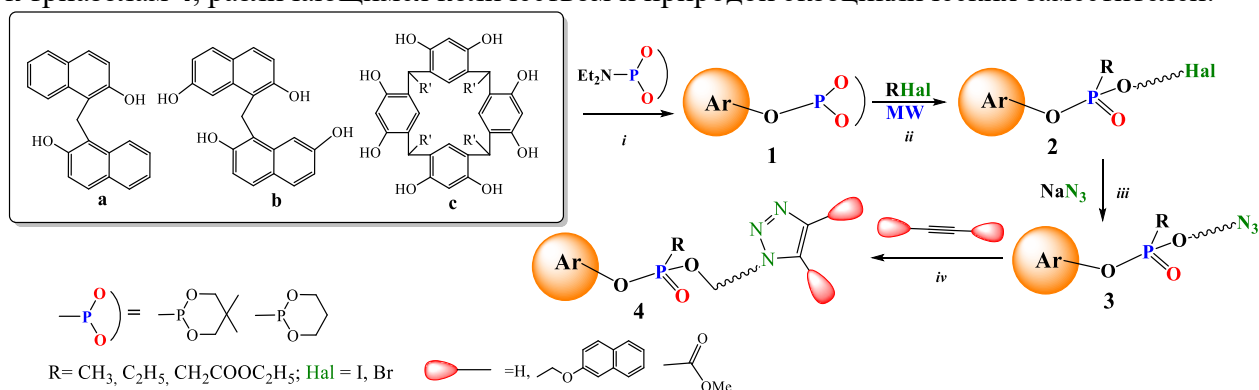
# СИНТЕЗ ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ НА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКОЙ ПЛАТФОРМЕ ФОСФОНАТОВ, КОНЪЮГИРОВАННЫХ С ТРИАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Серкова О.С., Глушко В.В., Смирнова А.Ю., Масленникова В.И.

Институт биологии и химии, Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия. 129164, Россия, г. Москва, ул. Кибальчича, д. 6.  
him-vim@mail.ru, os.serkova@mpgu.su

Разработан новый подход к синтезу гомо- и гетеротопных фосфонатов, закрепленных на динафтилметановой/резорцинареновой платформе и связанных через спейсеры различной сложности с терминальными триазольными фрагментами, способными к дальнейшей трансформации.

Предлагается маршрут, основанный на использовании в качестве базовых соединений 1,3,2-диоксафосфинилпроизводных **1** ди- и тетра-гидрокси-динафтилметанов (**a,b**) и резорцинаренов (**c**), различающихся количеством (2, 4, 8), структурой и пространственным расположением иммобилизованных диоксафосфинановых циклов (*i*). Алкилирование фосфитов **1** галоидсодержащими реагентами в микроволновом реакторе (*ii*), проводимое на следующем этапе, протекало с раскрытием фосфинановых циклов и образованием линейных фосфонатов **2**, содержащих терминальные галоидалкильные фрагменты [1,2]. Стереохимический результат реакции определялся объемом алкилирующего реагента и конформационной стабильностью используемой матрицы. Далее концевые атомы галогенов в соединениях **2** замещали на азидные группы (*iii*). На заключительной стадии осуществляли Cu-катализируемое циклоприсоединение азидов **3** к различным алкинам (*iv*), приводящее к триазолам **4**, различающимся количеством и природой экзоциклических заместителей.



Синтезированные полифункциональные фосфонаты **4** обладают потенциальной биологической и ионофорной активностью, могут рассматриваться как дендримеры первого порядка и представляют интерес в качестве прекурсоров для создания сложных рецепторных и дендримерных структур.

## ЛИТЕРАТУРА

- Serkova O.S., Kamkina A.V., Sivkova A.S., Maslennikova V.I. *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **2019**, 194, 1082-1089.
- Serkova O.S., Glushko V.V., Egorova M.A., Maslennikova V.I. *Tetrahedron Lett.*, **2018**, 59, 2586-2589.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00347а.

# НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ЗАМЕЩЁННЫХ ПИРРОЛИДИНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4-ДИЭТОКСИБУТАН-1-АМИНА С РАЗЛИЧНЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Смолобочкин А.В.<sup>1</sup>, Газизов А.С.<sup>1</sup>, Ризбаева Т.С.<sup>1</sup>, Меляшова А.С.<sup>1</sup>, Бекренёв Д.Д.<sup>2</sup>,  
Пудовик М.А.<sup>1</sup>, Бурилов А.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН

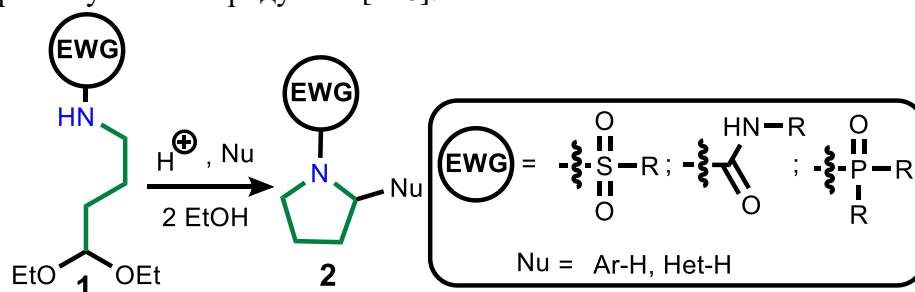
420088, Россия, г. Казань, ул. А. Арбузова, д. 8.

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,

420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

Smolobochkin@iopc.ru

Пирролидиновый цикл – один из наиболее часто встречающихся в структуре лекарственных препаратов гетероциклов [1]. Нами разработан оригинальный подход к синтезу замещённых пирролидинов **2** на основе кислотно-катализируемой реакции производных 4,4-диэтоксипутан-1-амина **1** с ароматическими и гетероциклическими нуклеофилами. Предлагаемый подход, в отличие от ранее известных методов, не требует использования дорогостоящих реактивов и реагентов, позволяет осуществлять синтез целевых соединений с высокими выходами, в мягких условиях, без необходимости выделения промежуточных продуктов [2–6].



## ЛИТЕРАТУРА

1. Haria M., Balfour J.A. *CNS Drugs*, **1997**, 7, 159.
2. Melyashova A.S., Smolobochkin A. V., Gazizov A.S., Voronina J.K., Burilov A.R., Pudovik M.A. *Tetrahedron*, **2019**, 130681.
3. Smolobochkin A.V., Gazizov A.S., Burilov A.R., Pudovik M.A., Sinyashin O.G. *Russ. Chem. Rev.*, **2019**, 88, 1104.
4. Smolobochkin A., Gazizov A., Sazykina M., Akyzbekov N., Chugunova E., Sazykin I., Gildebrant A., Voronina J., Burilov A., Karchava S., Klimova M., Voloshina A., Sapunova A., Klimanova E., Sashenkova T., Allayarova U., Balakina A., Mishchenko D. *Molecules*, **2019**, 24, 3086.
5. Smolobochkin A.V., Rizbayeva T.S., Gazizov A.S., Voronina J.K., Dobrynin A.B., Gildebrant A.V., Strel'nik A.G., Sazykin I.S., Burilov A.R., Pudovik M.A., Sazykina M.A. *European J. Org. Chem.*, **2019**, 2019, 5709.
6. Smolobochkin A.V., Rizbayeva T.S., Melyashova A.S., Burilov A.R., Pudovik M.A., Sinyashin O.G., Gazizov A.S. *ChemistrySelect*, **2019**, 4, 9322.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 16-13-10023.

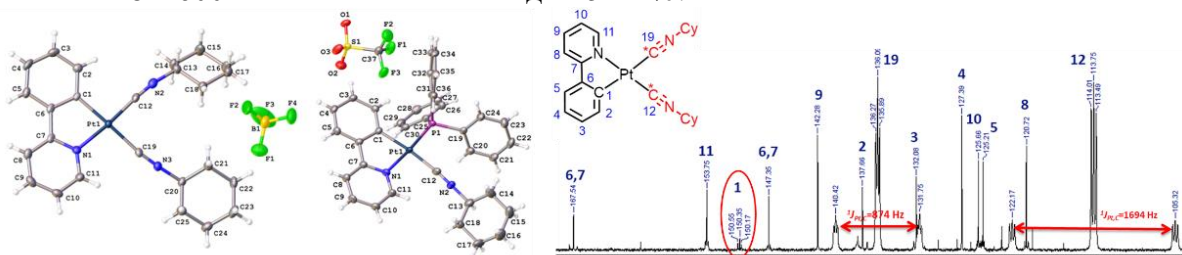
# ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) С ИЗОЦИАНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЗМ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Соколова Э.В., Каткова С.А., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
198504, Россия, Петергоф, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26  
st055686@student.spbu.ru

Циклометаллированные комплексы платины(II) имеют высокую практическую значимость за счёт своих уникальных фотохимических и фотофизических свойств, обусловленных хорошей стабильностью, высокими квантовыми выходами люминесценции и возможностью настройки спектральных характеристик путём варьирования циклометаллирующих и вспомогательных лигандов. Внедрение в молекулу гетеролептического *C,N*-циклометаллированного комплекса платины(II)  $[Pt(C^{\wedge}N)(L,L')]^Z$  сильных  $\sigma$ -донорных лигандов, в частности изоцианидов, увеличивает разницу в энергии между ВЗМО и НСМО комплекса, что повышает эффективность излучательного процесса и позволяет получать высокоэффективные металлоорганические эмиттеры [1, 2].

В работе синтезирована серия изоцианидных комплексов:  $[Pt(ppy)Cl(CNCy)]$  (**2**),  $[Pt(ppy)(CNCy)_2](BF_4)$  (**3**) и  $[Pt(ppy)(CNCy)(PPh_3)](OTf)$  (**4**) ( $Hppu = 2$ -фенилпиридин). Структура **2–4** однозначно установлена на основании данных современных физико-химических методов исследований (HR ESI<sup>+</sup>-MS, ИК спектроскопия, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} и <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} и методом РСА). Установлено, что в растворе комплекса **4** в CDCl<sub>3</sub> находятся в равновесии оба геометрических изомера (соотношение 7:1 с преобладанием *транс*-(*C*<sub>ppu</sub>, *C*<sub>CNCy</sub>), для **2** и **3** в растворе детектирован только один изомер). Используя  $[Pt(ppy)(^{13}CNCy)(PPh_3)](OTf)$  (**3\***) с обогащённой <sup>13</sup>C изоцианидной группой (около 50% <sup>13</sup>C), определено абсолютное значение константы спин-спинового взаимодействия через металлоцентр – *транс*-<sup>3</sup>*J*<sub>C,C</sub> = 38 Гц. В твёрдой фазе соединения **2–4** люминесцируют в области 481–600 нм с квантовым выходом 5–12%.



Структуры комплексов **3** и **4** по данным РСА и спектр ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} комплекса **3\***.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kinzhalov M. A. et al. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 2209–2222.
2. Chou P.-T. et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 638–655.

Исследование проведено при поддержке РФФИ (18-33-20073), Совета по грантам Президента РФ (проект МК-1476.2019.3) и с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования» и «Образовательный ресурсный центр по направлению химия».

# ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ ПРИ АМИНО-ГРУППЕ В $\alpha$ -ФОСФИНО- $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТАХ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ГОМОГЕННОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ НА ИХ ОСНОВЕ

Софьичева О.С.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088 Казань, Россия.  
olga.soficheva@iopc.ru*

Поиск новых гомогенных каталитических систем селективных по отношению к отдельным низкомолекулярным фракциям линейных  $\alpha$ -олефинов  $C_4$ - $C_8$  актуальная задача современной металлоорганической химии. Интерес нашей научной группы обращен к фосфорилированным в  $\alpha$ -положение производным природных  $\alpha$ -аминокислот, которые показали, что образование каталитически активных форм никельорганических катализаторов для селективной ди- и тримеризации этилена может быть достигнуто при использовании фосфорорганических соединений, содержащих хелатные центры РССО [1,2]. Однако исследования показали, что настройка электрофильности фосфорного центра за счет варьирования заместителей при атоме фосфора является недостаточным условием селективного протекания процесса олигомеризации этилена. Поэтому в рамках настоящей работы исследовано влияние заместителя при NH-группе производных  $\alpha$ -фосфино- $\alpha$ -аминокислот структуры  $Ph_2PCH(NHR)COOH$ , где  $R = C_6H_5$ , 2- $(CH_3O)C_6H_4$ , 2- $(COOH)C_6H_4$ , 2- $(COOCH_3)C_6H_4$ , 2,5- $(COOCH_3)_2C_6H_3$ , пиридин-3-ил, пиридин-4-ил, 4,6-диметилпиримидин-2-ил, пиразин-2-ил, и установлено методом квантово-химического анализа молекулярных структур и относительной термодинамической стабильности лигандов и предположительно образующихся комплексов никеля на их основе, что влияние мезомерных эффектов заместителей при NH-группе на никелевый центр практически сводится к нулю за счет наличия  $sp^3$ -гибридного атома углерода и лишь стерический фактор оказывает главное влияние на стадии роста и обрыва цепи в процессах гомогенной олигомеризации этилена, а именно наличие (гетеро)атома или объемного заместителя в *орто*-положении бензольного кольца при NH-группе  $\alpha$ -дифенилфосфиноглицинов, что смещает молекулярно-массовое распределение продуктов гомогенной олигомеризации этилена в сторону образования бутена-1, гексена-1 и октена-1.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Soficheva O.S., Bekmukhamedov G.E., Dobrynin A.B., Heinicke J.W., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Mendeleev Commun.* **2019**, 29, 575.
2. Bekmukhamedov G.E., Sukhov A.V., Kuchkaev A.M., Yakhvarov D.G. *Catalysts*, **2020**, 10 (5), 498.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-29-08051.

# ОКСАФОСФОЛЕНЫ И ФОСФАКУМАРИНЫ: СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПРАКТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

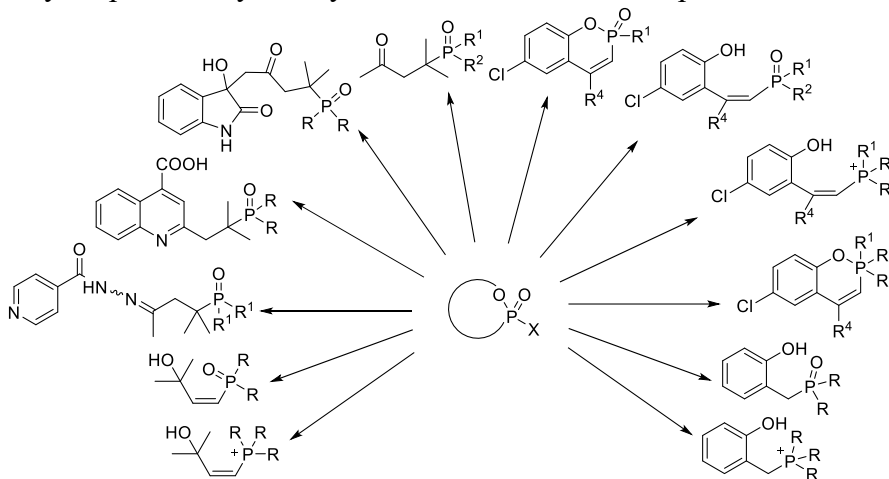
Татаринов Д.А.<sup>1</sup>, Терехова Н.В.<sup>1</sup>, Микуленкова Э.А.<sup>1,2</sup>, Любина А.П.<sup>1</sup>, Сапунова А.С.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>, Миронов В.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8.

<sup>2</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18  
datint@iopc.ru

Фосфорсодержащие гетероциклы являются интенсивно исследуемым классом соединений [1-3]. Среди них оксафосфолены и фосфакумарины выделяются высокой реакционной способностью, что позволяет получать на их основе соединения различных классов, представляющие интерес как в практическом, так и в теоретическом плане.

В данной работе представлены синтетические возможности и практический потенциал применения оксафосфоленов и фосфакумаринов содержащих эндоциклический  $OP(O)C$  фрагмент и получаемых на их основе фосфонатов, фосфинатов, фосфиноксидов, фосфониевых солей и фосфоранов [4-]. Ряд соединений показал высокую противоопухолевую активность и антимикробное действие.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Jeon W. H. Son J.-Y. Kim S.-E., Lee P. H. *Adv. Synth. Catal.*, 2015, **357**, 811-817.
2. Li X., Zhang D., Pang H., Shen F., Fu H., Jiang Y., Zhao Y. *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4919-4922.
3. Koleva A.I., Petkova-Yankova N.I., Nikolova R.D. *Molecules*. **2019**, 24, 2030.
4. Tatarinov D. A., Kuznetsov D. M., Voloshina A. D., Lyubina A. P., Strobykina A. S., Mukhitova F. K., Polyancev F. M., Mironov V. F. *Tetrahedron* **2016**, 72, 8493-8501.
5. Tatarinov D. A., Kuznetsov D. M., Fayzullin R. R., Mironov V. F. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 918, 121313.
6. Terekhova N. V., Tatarinov D. A., Shaihutdinova Z. M., Pashirova T. N., Lyubina A. P., Voloshina A. D., Sapunova A. S., Zakharova L. Ya, Mironov V. F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2020**, 30, 127234.

Представленная работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90219.

## СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ 2-ГИДРОКСИАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Терехова Н.В.<sup>1</sup>, Татаринов Д.А.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>, Сапунова А.С.<sup>1</sup>,  
Любина А.П.<sup>1</sup>, Миронов В.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН,  
420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8  
nataliia.terek@gmail.com

Фосфониевые соли являются известным классом биологически активных объектов, широко изучаемым по всему миру. В частности, особое внимание они привлекают из-за возможности выступать в качестве молекулярных векторов, противоопухолевых и антимикробных агентов [1,2].

В работе представлен синтез ряда 2-гидроксиарилзамещенных фосфониевых солей **1** с различной структурой фосфониевого фрагмента, полученных в соответствии со схемой 1 [1].

Полученные фосфониевые соли показали высокую антимикробную активность в отношении грам-положительных бактерий и некоторых грибов [3]. При этом их отдельные структурные модификации привели к изменению наблюдаемых антимикробных свойств.

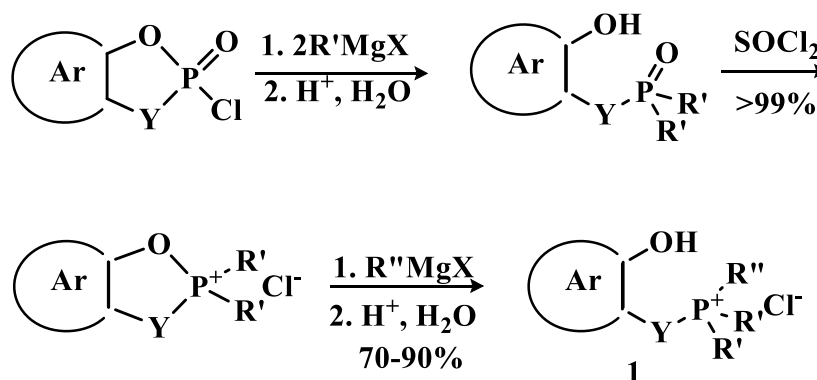


Схема 1. Общая схема синтеза 2-гидроксиарилзамещенных фосфониевых солей

### ЛИТЕРАТУРА

1. Jeena M.T., Kim S., Jin S., Ryu J.-H. *Cancers (Basel)*, **2019**, 12, 4.
2. Xue Y., Xiao H., Zhang Y. *Int. J. Mol. Sci.*, **2015**, 16, 3626.
3. Tatarinov D.A., Kuznetsov D.M., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Strobykina A.S., Mukhitova F.K., Polyancev F.M., Mironov V.F. *Tetrahedron*, **2016**, 72, 8493.
4. Terехова N.V., Tatarinov D.A., Shaihtudinova Z.M., Pashirova T.N., Lyubina A.P., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Zakharova L.Y., Mironov V.F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2020**, 30, 127234.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90219

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНЕЗЕМА

Файзулина З.З.<sup>1</sup>, Ахметова А.И.<sup>1</sup>, Демин Д.А.<sup>1</sup>, Давлетбаев Р.С.<sup>2</sup>, Давлетбаева И.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Россия, г. Казань, К. Маркса, д. 72

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н.  
Туполева, Казань, Россия  
420111, Россия, г. Казань, К. Маркса, д. 10  
faizulina.alin@yandex.ru

В настоящее время большой интерес представляют амфифильные соединения, содержащие на поверхности привитые гидрофобные и гидрофильные ответвления. Наиболее используемыми прекурсорами при синтезе амфифильных частиц являются алкоксисиланы, в частности тетраэтоксисилан (ТЭОС). Существуют различные пути синтеза амфифильных частиц. Один из вариантов – это использование тройных блок-сополимеров, а также применение метода core-shell, где последовательно прикрепляют к поверхности ядра термодинамически несовместимые олигомеры.

В данной работе синтезированы и исследованы ассоциированные в олигомерной среде амфифильные разветвленные производные кремнезема (ASiP) (рис.). Особенности их получения основаны на гель-золь технологии, где размеры кластеров кремнезема ограничиваются оболочкой термодинамически несовместимых олигомеров полиоксиэтиленгликоля и полидиметилсилоксана, внутри которой происходит их формирование.

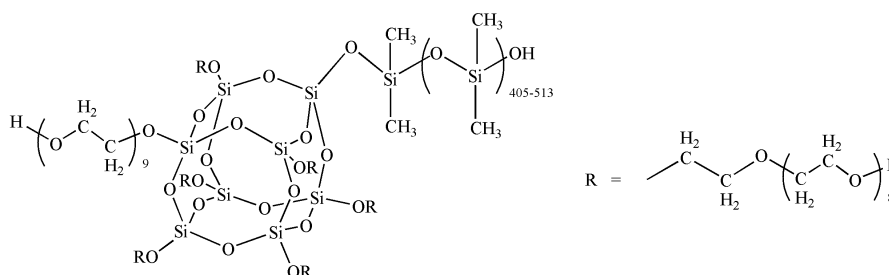


Рис. 1. Схематическое изображение ASiP.

С использованием динамического светорассеяния установлено, что ASiP имеют широкое распределение по размерам частиц с наибольшей интенсивностью для частиц 100 нм. Показано, что ASiP проявляет способность к образованию различных мицеллярных структур. Было установлено, что ASiP перспективны в качестве модификаторов каталитических систем анионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана. В этом случае происходит принципиально новое многофункциональное воздействие на кинетические и технологические факторы полимеризации, на молекулярно-массовые характеристики и на физико-механические свойства композиционных материалов на их основе. Полученные ASiP были также использованы в качестве модификаторов, оказывающих значительное влияние на надмолекулярную организацию блок-сополимеров, получаемых на основе макроинициаторов и 2,4-толуилендиизоцианата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00360.



## ДИАМИДОФОСФИТЫ НА ОСНОВЕ $\beta$ -ГИДРОКСИАМИДОВ В АСИММЕТРИЧЕСКОМ АЛЛИЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ

Чучелкин И.В., Фирсин И.Д., Трунина В.М.

РГУ имени С.А. Есенина, Рязань, Россия  
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.  
Chuchelkin1989@gmail.com

Неизвестные ранее диамидофосфитные лиганды **L** синтезированы взаимодействием хлордиамидофосфитов с *N*-Boc-аминоспиртами и псевдодипептидами. По реакции новых диамидофосфитов с  $[Pd(allyl)Cl]_2$  в присутствии  $AgBF_4$  получены комплексы состава  $[Pd(allyl)(L)_2]BF_4$  и  $[Pd(allyl)(L)]BF_4$  (Рисунок 1).

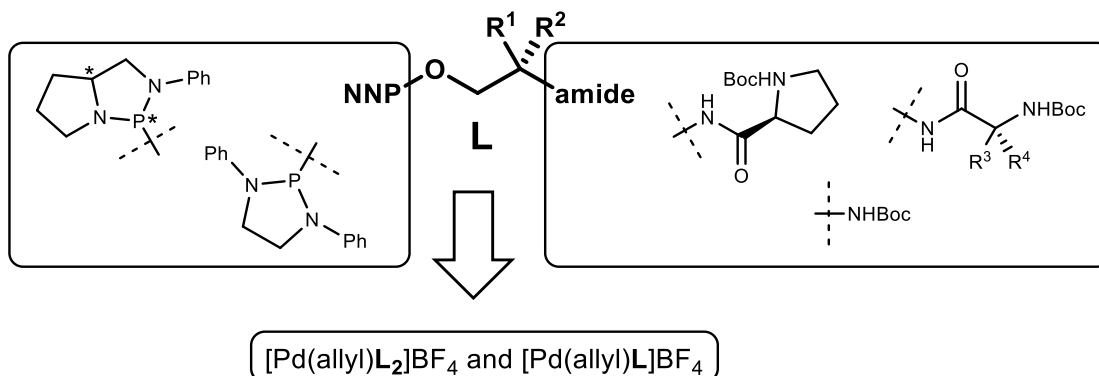


Рис. 1.

Диамидофосфитные индукторы хиральности были протестированы в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения (*E*)-1,3-дифенилаллил этил карбоната с применением в качестве нуклеофилов диметилмалоната (до 98 % *ee*) и пирролидина (до 92 % *ee*), а также алкилирования коричневого ацетата этил 2-оксоциклогексан-1-карбоксилатом (до 86 % *ee*) и этил 2-оксоциклопентан-1-карбоксилатом (до 73 % *ee*) (Рисунок 2).

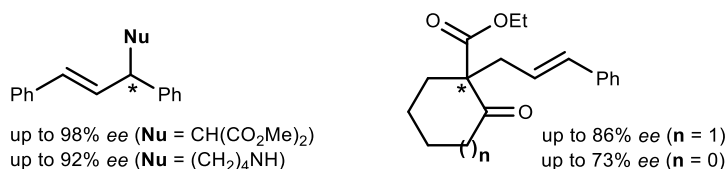


Рисунок 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИКЛОБУТАДИЕН-НИКЕЛЬ БРОМИДА: ВЛИЯНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ПРОТЕКАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Швыдкий Н.В.<sup>1</sup>, Перекалин Д.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия  
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.  
nikich-shv@mail.ru

Первые циклобутadiеновые комплексы переходных металлов были получены еще на заре развития металлоорганической химии, однако до сих пор свойства и каталитическая активность этого класса соединений изучены фрагментарно [1]. Во многом это обусловлено отсутствием удобных методов синтеза циклобутadiеновых комплексов. Нами предложен простой способ получения циклобутadiен-никель бромида  $[(C_4Et_4)NiBr_2]_2$  из легкодоступных реагентов в присутствии магния и этилового спирта (схема 1).

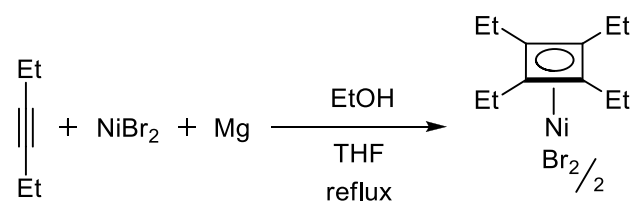


Схема 1. Новый метод синтеза  $[(C_4Et_4)NiBr_2]_2$ .

Доступная методика синтеза позволяет более подробно исследовать химические свойства фрагмента [циклобутadiен-никель] [2]. Показано, что полученный комплекс  $[(C_4Et_4)NiBr_2]_2$  является удобным синтоном для синтеза других циклобутadiеновых производных никеля с различными лигандами (Схема 2).

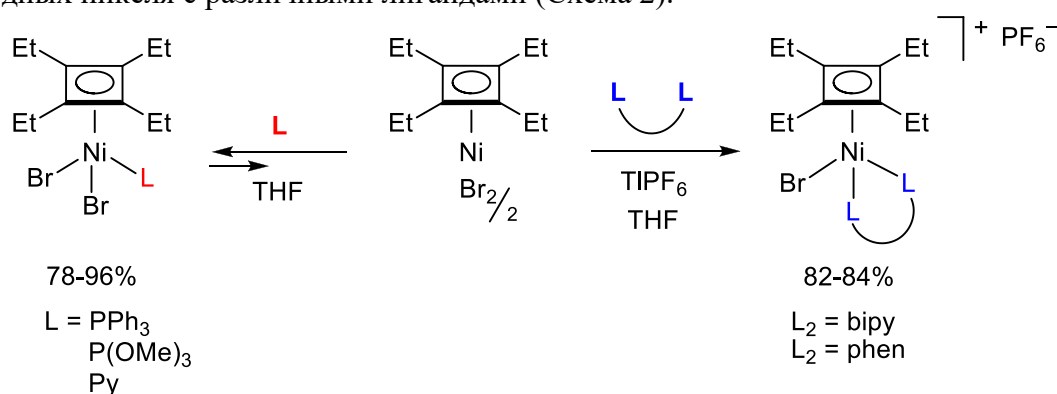


Схема 2. Применение  $[(C_4Et_4)NiBr_2]_2$  в металлоорганическом синтезе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Shvydkiy N.V., Perekalin D.S. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 349, 156-168.
2. Shvydkiy N.V., Dlin E.A., Ivanov K.V., Buyanovskaya A. G., Nelyubina Y.V., Perekalin D.S. *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 6801-6806.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №19-73-00278.

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ ОСТАТКАМИ АМИНОБИС(МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ) КИСЛОТЫ И ФРАГМЕНТАМИ ЕЁ АММОНИЕВОЙ СОЛИ

Якимова Л.С., Шибаета К.С., Султанаев В.Р., Стойков И.И.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, Казань, Кремлевская, 18  
mila.yakimova@mail.ru*

Для лечения различных видов онкологических заболеваний человека предложен целый ряд наносистем, включая дендримеры, мицеллы, липосомы, углеродные нанотрубки, полимеры, наночастицы, жидкие кристаллы и нанокапсулы (как комплексы «хозяин-гость»), которые были получены и изучены в качестве систем-носителей адресной (или таргетной) доставки генного материала и лекарственных препаратов [1]. Одной из важных задач при конструировании подобных систем является достижение их стабильности и растворимости в воде. Ранее значительные усилия исследователей были сосредоточены на разработке подходов к повышению растворимости (тия)каликсаренов в воде путем введения в их платформу полярных функциональных групп или фрагментов, таких как сульфонатные, фосфонатные, карбоксильные, амино- и аминокислотные группы, фрагменты гуанидиния, пептидов и сахаридов [2]. Кроме того, было показано, что конформация каликсарена является существенным параметром, который влияет на агрегационные свойства амфифилов [3]. Так, известно, что каликсарены в конформации *конус* образуют мицеллы, в то время как цилиндрическая форма *1,3-альтерната* благоприятствует ламеллярной структуре. Таким образом, и конформация, и функциональные группы на нижнем и верхнем ободах каликсарена играют определяющую роль в способности к самосборке.

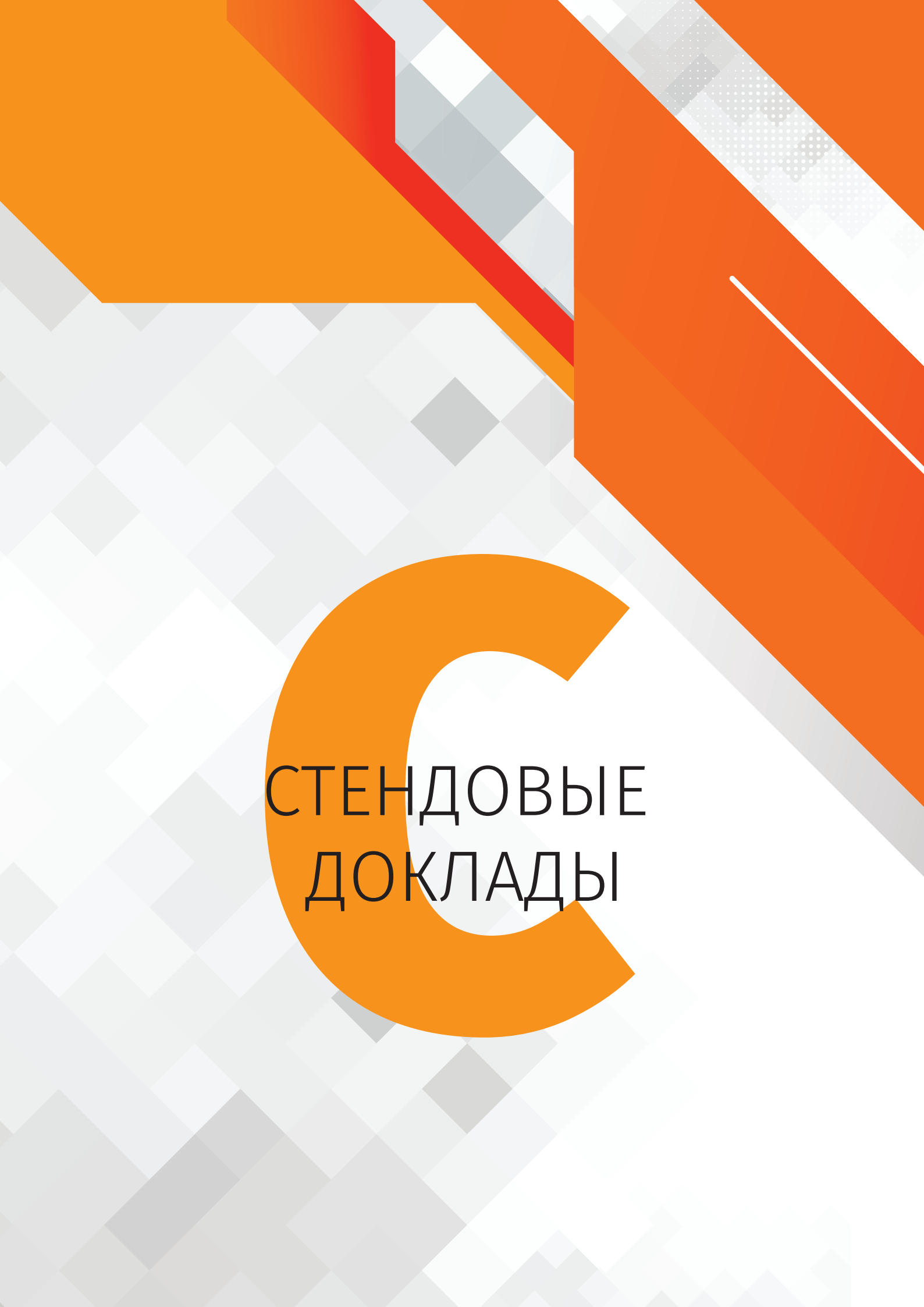
В связи с этим нами были изучены агрегационные свойства впервые синтезированных анионных производных тиакаликс[4]арена, функционализированных по нижнему ободу остатками тетрааминобис(метиленфосфоновой кислоты) и ее аммониевой соли. Обнаружено, что в присутствии катионов серебра в воде образуются частицы нанометрового размера, причем размер частиц зависит от типа терминальной функциональной группы (кислотная или солевая).

На основе синтезированных фосфорорганических макроциклов и *n-трет-*бутилтиакаликс[4]арена, содержащего гуанидиниевые фрагменты, были получены интерполиэлектrolитные ассоциаты, которые способны к селективному распознаванию лизоцима в ряду модельных белков (лизоцим, бычий сывороточный альбумин, гемоглобин).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Breyer B., Jiang W., Cheng H., Zhou L., Paul R., Feng T., He T.-C. *Curr. Gene Ther.*, **2001**, 1, 149-162.
2. Dudic M., Colombo A., Sansone F., Casnati A., Donofrio G., Ungaro R. *Tetrahedron*, **2004**, 60, 11613-11618.
3. Arimori S., Nagasaki T., Shinkai S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 8, 887-889.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 18-73-10094.



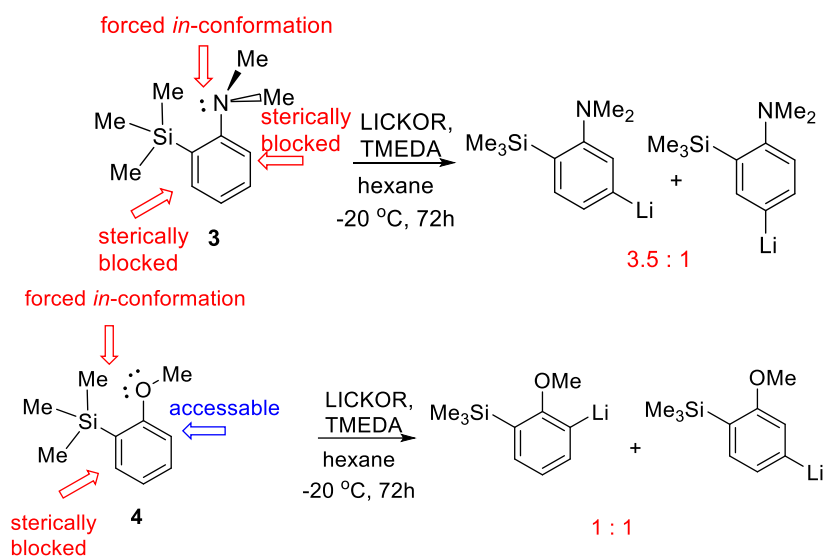
СТЕНДОВЫЕ  
ДОКЛАДЫ

# STERICALLY FACILITATED *META*-METALLATION OF AROMATIC AMINES

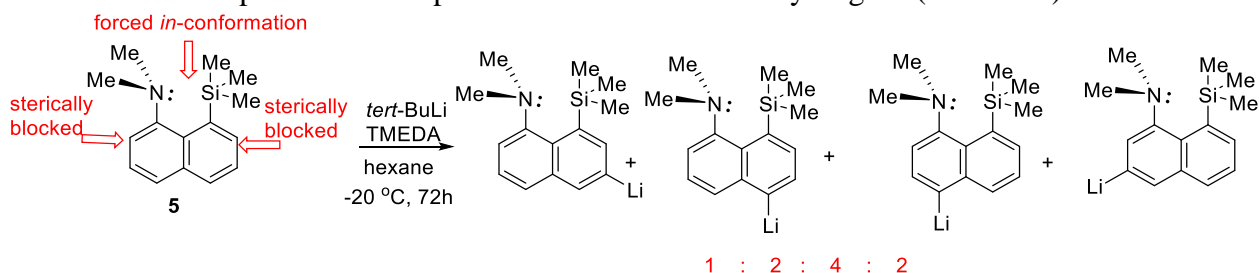
Antonov A.S.<sup>1</sup>, Bardakov V. G.<sup>1</sup>, Mulloyarova V.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry, St. Petersburg State University  
198504, Russian Federation, St. Petersburg, Petergof, Universitetskii pr. 26  
aleksandr.antonov@spbu.ru*

In present work the influence of the bulky trimethylsilyl substituent on the selectivity of metallation of dimethylaniline **3**, anisole **4** and 1-dimethylaminonaphthalene **5** is studied. The neighboring SiMe<sub>3</sub> group forces dimethylamino and methoxy groups to occupy a conformation with an unshared electron pair turned towards silicon atom. This forced conformation prevents NMe<sub>2</sub> and OMe groups from providing the DOM-effect, thus facilitating *meta*-metallation with the use of bulky LiCKOR (Scheme 1). While the inverted NMe<sub>2</sub> group completely suppresses *ortho*-metallation, the less bulky and more electron withdrawing OMe group demonstrates more rotation freedom allowing selective *ortho*-metallation with smaller reagents such as *n*-BuLi or *tert*-BuLi.



Treating of **5** with LiCKOR-TMEDA leads to the formation of a complicated mixture of products, which is explained the proximity of PA values for the related anions. Expectedly, the sterical hindrance prevents the deprotonation of H-7 or H-2 hydrogens (Scheme 2).



This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 16-33-60030).

# COPPER(II)-BASED SILSESQUIOXANES: UNUSUAL SKELETAL REARRANGMENT AND CATALYTIC ACTIVITY

Astakhov G.S.<sup>1,2</sup>, Bilyachenko A.N.<sup>1,2</sup>, Levitsky M.M.<sup>1</sup>, Eliseeva D.D.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS), Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

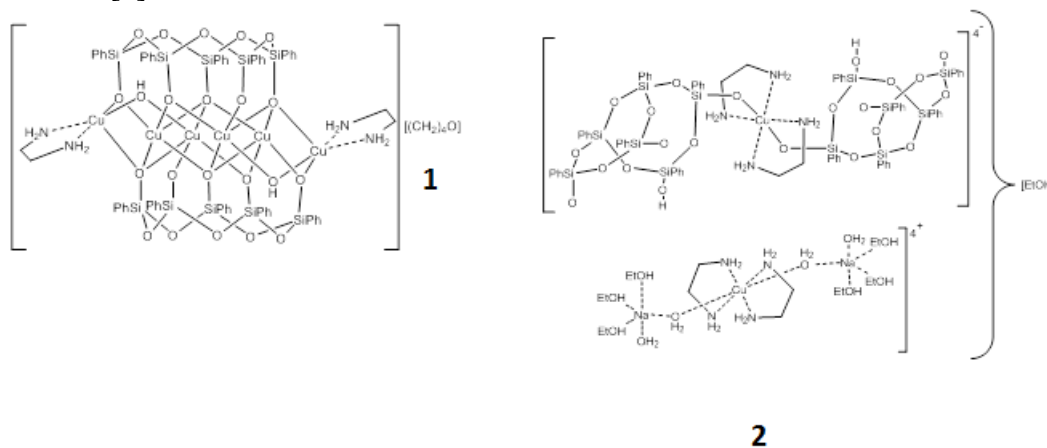
*28, Vavilov St., GSP-1, B-334, Moscow 119991, Russia*

<sup>2</sup>*Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, Russia*

*6, Miklukho-Maklaya St., Moscow 117198, Russia*

*astakhovgrigorii@gmail.com*

Cage-like metallasilsesquioxanes (CLMSs) may consider as organic-inorganic hybrid materials [1], having unique geometry and due their intriguing magnetic and catalytic properties [2-5]. Herein, we report an unusual skeletal rearrangement of piperazine into ethylenediamine for the first time as a result of an attempt to synthesize piperazine-linked MOF using cage Cu(II), Na-phenylsilsequioxane as a potential building block. Instead of the expected “metallasilsesquioxane-based MOF”, a Cu<sub>6</sub> complex **1** coordinated both by silsesquioxane and ethylenediamine ligands, was isolated [6]. An effort to reproduce this result *via* direct interaction of Cu-phenylsilsequioxane and ethylenediamine surprisingly afforded two other types of complexes, copper-sodium **2** and copper **3** ionic products [6]. Compound **2** was found to catalyze the oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as well as the transformation of cyclohexanol to cyclohexanone under the action of tert-butyl hydroperoxide [6].



## REFERENCES

1. Du Y., Liu H. *Dalton Trans.*, **2020**, DOI: 10.1039/D0DT00587H
2. Levitsky M.M., Bilyachenko A.N. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 306, 235-269.
3. Levitsky M.M., Bilyachenko A.N. *et al. Coord. Chem. Rev.*, **2019**, DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213015.
4. Levitsky M.M., Bilyachenko A.N. *et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2017**, 426, Part B, 297-304.
5. Levitsky M.M., Bilyachenko A.N., Shul'pin G.B. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 849-850, 201-218.
6. Astakhov G.S., Bilyachenko A.N., Levitsky M.M. *et al. Inorg. Chem.*, **2020**, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03680.

This work was funded by RFBR projects № 19-33-90165 and № 19-03-00488.

# BLUE DIGERMENE ( $t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ )<sub>2</sub>Ge=Ge(SiMe $t$ Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: ITS ELECTRONIC STRUCTURE AND CONFORMATIONAL ISOMERISM

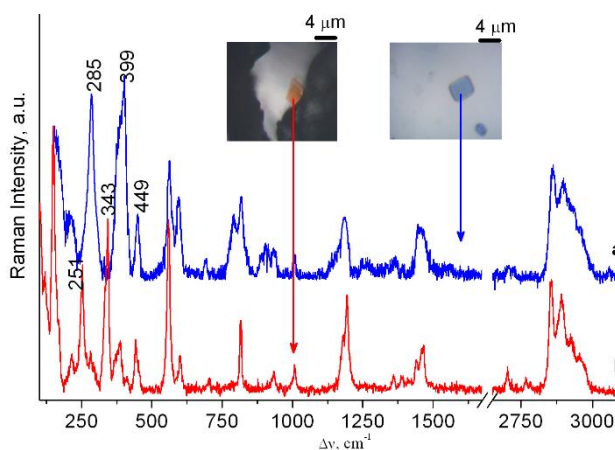
Aysin R.R.<sup>1</sup>, Bukalov S.S.<sup>1</sup>, Leites L.A.<sup>1</sup>, Lee V.Ya.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Moscow, RUSSIA.

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, JAPAN.

aysin@ineos.ac.ru, buklei@ineos.ac.ru

The structure of digermene ( $t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ )<sub>2</sub>Ge=Ge(SiMe $t$ Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**1**) was investigated by experimental (Raman and UV-vis) as well as computational (NCA, TD DFT and QTAIM) methods. Some digermenes were known to undergo dissociation to corresponding germynes [1,2]. In contrast, temperature-dependent Raman and UV-vis spectra have demonstrated that **1** does not dissociate on heating either to 120 °C as a solid or to 80 °C in solution, thus preserving the integrity of its double Ge=Ge bond. This is in line with calculated thermodynamic parameters of this reaction:  $\Delta H = 25.1$  and  $\Delta G = 8.3$  kcal/mol. Raman and NCA results allowed estimation of the region of the  $\square\text{Ge=Ge}$  vibrational frequency of digermenes as 270–340  $\text{cm}^{-1}$ . When illuminated with a red laser beam of enhanced power ( $>5\text{mW}$ ), the solid **1** turns irreversibly from blue to orange-red, the colour transformation is followed by disappearance of the  $\square\text{Ge=Ge}$  Raman band. This process is evidently photodissociation caused by proximity of the red laser wavelength 632.8 nm to the intrinsic absorption of **1** at 616 nm. Temperature dependence of the Raman spectrum has revealed conformational isomerism in solid digermene **1** due to hindered rotation about the Ge-Si bonds, the conformers differing in mutual disposition of Me and bulky  $t\text{Bu}$  groups.



**Fig. 1.** **a.** Initial Raman spectrum of solid **1** at room temperature; **b.** after illumination.

## REFERENCES

1. V.Ya. Lee, K. McNeice, Y. Ito, and A. Sekiguchi, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3272–3274.
2. V.Ya. Lee, K. McNeice, Y. Ito, A. Sekiguchi, and N. Geinik, J.Y. Becker, *Heteroatom Chem.*, **2014**, 25, 313–319.

The authors acknowledge partial financial support from the Presidium of the Russian Academy of Sciences (program N AAAA-A18-118013190080-2).

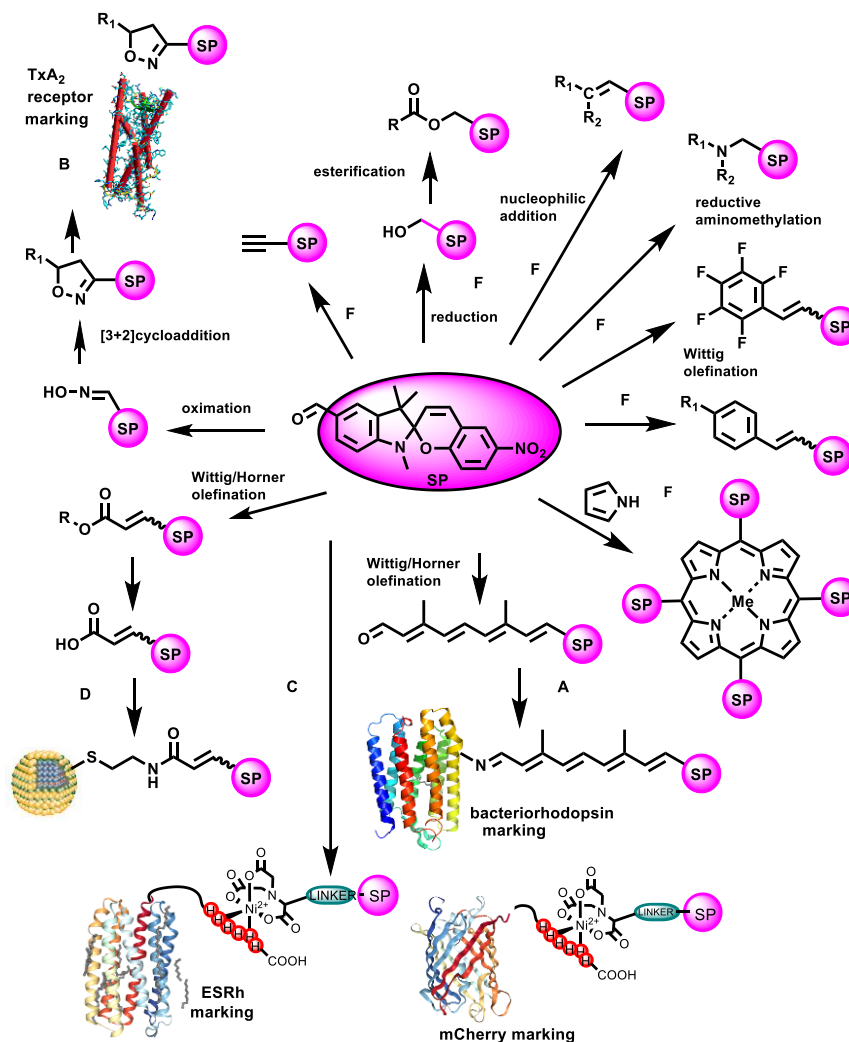
# PHOTOCHROMIC LABELS AS A NEW CHALLENGE FOR NANOBIPHOTONICS

Belikov N.E.<sup>1</sup>, Demina O.V.<sup>1</sup>, Lukin A.Yu.<sup>2</sup>, Varfolomeev S.D.<sup>1</sup>, Khodonov A.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS,  
119334, 4 Kosygina St., Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*MIREA - Russian Technological University,  
119571, 86 Vernadsky Ave., Moscow, Russia  
khodonov@gmail.com*

A promising way for the new hybrid photoactive/photocontrollable systems and materials design consists in the covalent binding of the photochromic probes via their covalent “immobilization” on various substrates, e.g. polymers, lipids, proteins and quantum dots. Developing the new generation of photochromic probes containing substituents with appropriate functional group type will be required for the implementation of this procedure. We developed a number of new photochromic probes and labels on the 5'-substituted spirobenzopyran scaffold. All the types of labels were prepared by the effective synthetic approach which included the direct modification of spiropyran molecule. The choice of the target reactive group or “molecular address” was determined by type and nature of the target structure.



The reported study was funded by RFBR, project number 20-03-00139.



## EFFECT OF SUBSTITUENT SIZE ON STABILISATION OF THE TRIPLET PHOSPHINIDENE

Ganushevich Yu.S.,<sup>1</sup> Melnikov E.A.,<sup>1</sup> Zagidullin A.A.,<sup>1</sup> Akimov A.V.,<sup>2</sup> Korchagin D.V.,<sup>2</sup> Misochko E.Ya.,<sup>2</sup> Kafiyatullina A.G.,<sup>3</sup> Miluykov V.A.<sup>1</sup>

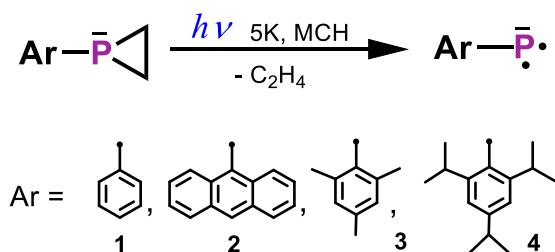
<sup>1</sup>*A.E. Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry of RAS, Kazan, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka, Russia*

<sup>3</sup>*Ilya Ulyanov State Pedagogical University, Ulyanovsk, Russia*

Phosphinidenes (PR) are extremely reactive species, in which the phosphorus atom carries a  $\eta^1$ -single substituent. Phosphinidenes may exist in a triplet or a singlet ground state, the triplet state is more preferable. In contrast to the widely studied high-spin carbenes (CR<sub>2</sub>) and nitrenes (NR), in which spin-spin interaction is dominated, in the triplet phosphinidenes - spin-orbit interaction prevails. Study of a heavy atom effect based on the simple model of triplet phosphinidene is an important fundamental task on the way to understanding of spin-spin and spin-orbit interactions contribution in magnetic effects of molecular magnets.

Up to date, only a few examples of the high-spin phosphinidenes detection are known. Exceedingly reactive mesitylphosphinidene generated from phosphirane precursor has been observed in a solid argon matrix at 4.2 K by EPR, IR and UV spectroscopy. [1, 2] In order to further understand these small phosphorus compounds we have prepared various arylphosphiranes and examined their photolysis in the glassy methylcyclohexane.



The triplet phosphinidenes PhP, AnthP, MesP and TippP were generated by UV photolysis of the corresponding aryl-substituted phosphinidene precursors and characterised by EPR spectroscopy. ZFS parameter D, determined from the EPR spectra of the studied triplet phosphinidenes, increased in the order  $D(\text{AnthP}) < D(\text{MesP}) < D(\text{TippP}) < D(\text{PhP})$ .

### REFERENCES

1. Li X., Weissman S.I., Lin T.-S., Gaspar P.P. *JACS*, **1994**, *116* (17), 7899.
2. Bucher G., Borst M.L.G., Ehlers A.W., Lammertsma K., Ceola S., Huber M., Grote D., Sander W. *Angew. Chem.*, **2005**, *117* (21), 3353.

The reported study was funded by RFBR, project number 20-33-70255.

## 7 PROBLEMS OF ORGANOMETALLICS CHALLENGED BY THE COMPLEXES OF DPP-BIANM

Dodonov V.A., Kushnerova O.A., Zemnyukova M.N., Fedushkin I.L.

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences,  
603950, Russia, Nizhny Novgorod, Tropinina 49  
dodonov@iomc.ras.ru*

There is an urgent demand for the modern organometallic chemistry to take action on a number of global challenges of humanity, e.g. global warming and CO<sub>2</sub> emissions, hydrogen fuel, molecular electronics, photocatalysis etc. [1] Remarkable disclosures of transition-metal organometallics have clouded the derivatives of non-transition metals in XX century. Only after impressive discoveries of low-valent compounds, non-transition metals were finally recognized to be able to challenge modern chemistry problems [2].

Our research group approach for turning the reactivity of non-transitional elements is based on the redox-active ligand dpp-bian = 1,2-bis[(2,6-di-isopropylphenyl)-imino]acenaphthene. This report summarizes recent advances in the chemistry of diazametallacycles (dpp-bian)M (M = Na, Mg, Al, Ga, Yb) into seven research fields: intramolecular solvent-induced electron transfer [3], activation and modification of small molecules [4], controlled transformation of organic molecules [5], two-electron oxidative addition of main group metals [6], Na-, Ga- and Al- metalacycloaddition [7-8], ligand supported polymerization of cyclic ethers [9], lanthanide redox-isomerism.

### REFERENCES

1. Higgins S. J., Nichols R. J., Martin S., Cea P., van der Zant H. S. J., Richter M. M., Low P. J., *Organometallics* **2011**, *30*, 7-12.
2. Arnold J., *Dalton Trans.* **2008**, 10.1039/B812066H, 4334-4335.
3. Fedushkin I. L., Skatova A. A., Dodonov V. A., Chudakova V. A., Bazyakina N. L., Piskunov A. V., Demeshko S. V., Fukin G. K., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5159-5170.
4. Fedushkin I. L., Skatova A. A., Dodonov V. A., Yang X.-J., Chudakova V. A., Piskunov A. V., Demeshko S., Baranov E. V., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9047-9056.
5. Dodonov V. A., Xiao L., Kushnerova O. A., Baranov E. V., Zhao Y., Yang X.-J., Fedushkin I. L., *Chem. Commun.* **2020**, 10.1039/D0CC03270K.
6. Fedushkin I. L., Dodonov V. A., Skatova A. A., Sokolov V. G., Piskunov A. V., Fukin G. K., *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1877-1889.
7. Dodonov V. A., Chen W., Zhao Y., Skatova A. A., Roesky P. W., Wu B., Yang X. J., Fedushkin I. L., *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8259-8267.
8. Zhang W., Dodonov V. A., Chen W., Zhao Y., Skatova A. A., Fedushkin I. L., Roesky P. W., Wu B., Yang X.-J., *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14994-15002.
9. Dodonov V. A., Morozov A. G., Rumyantsev R. V., Fukin G. K., Skatova A. A., Roesky P. W., Fedushkin I. L., *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16559-16573.

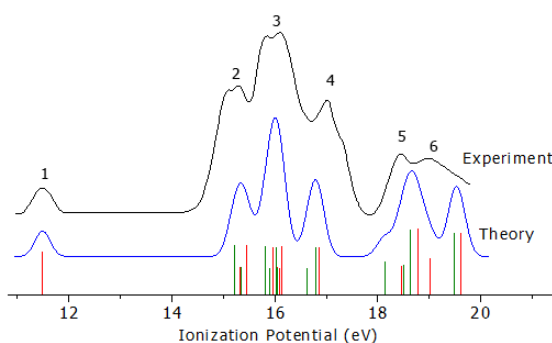
This work was supported by Grant of President No MK-643.2020.3.

# ELECTRONIC STRUCTURE AND UPS SPECTRA OF HEXAFLUORIDE RHENIUM

Dotsenko A.A.

*Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia  
dotsenko.aa@dvfu.ru*

This work is devoted to the study of the electronic structure of valence band of some fluorides and oxyfluorides rhenium (VI) using the methods of ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and density functional theory (DFT). The work presents theoretical and experimental UV spectra, data on the geometry of compounds, the composition of molecular orbitals (MO), density of states (DOS) and band structure. It is known that rhenium fluorides have a number of specific properties that make it difficult to secretion them in their pure form, they are very sensitive to moisture and many of them are reduced even by inactive metals such as iron and nickel.



Experimental and theoretical UPS spectra of rhenium hexafluoride

Used in manufacture of active elements of semiconductor quantum generators and qubit systems for quantum computers. At low temperatures, rhenium oxifluorides and fluoride experience phase transition sequences associated with orientation ordering of octahedral ions. The nature of the distorted phases is different. In fluoride systems, they are ferroelastics, and in oxifluorides both ferroelastic and ferroelectric structures are know [1]. The established relationship between spectral and structural properties of compounds with their electronic structure and the orbital nature of chemical bonds will help to clarify the understanding of the issues described above and to carry out directed synthesis of new materials with predetermined characteristics and properties. The electronic structure was calculated in the DFT approximation using the Quantum Espresso and FireFly software packages, according to our proposed methods [2].

## REFERENCES

1. Oliver W.D., Welander P.B. Materials in superconducting quantum bits // *Materials issues for quantum computation*. 2013., V. 38., № 10., P. 816–825.
2. Dotsenko A.A., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Mirochnik A.G., Shcheka O.L., Sedakova T.V., Sergienko V.I. Halide Perovskite-Derived Compounds  $\text{Rb}_2\text{TeX}_6$  (X = Cl, Br, and I): Electronic Structure of the Ground and First Excited States // *Inorganic Chemistry*. 2019., V. 58., № 10., P. 6796–6803.

The research is carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. FZNS-2020-0003 № 0657-2020-0003).

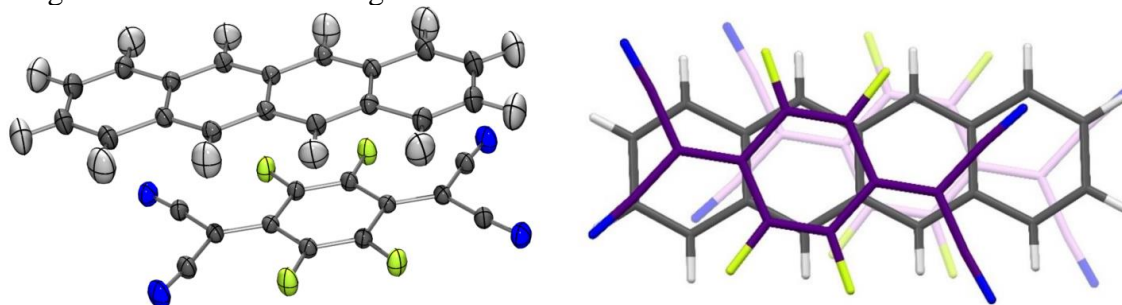
# UNDERSTANDING INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN CO-CRYSTAL OF TETRACENE-F<sub>4</sub>TCNQ VIA ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION AND ITS TOPOLOGY

Ivshin K.<sup>1</sup>, Kataeva O.<sup>1</sup>, Nohr M.<sup>2</sup>, Hampel S.<sup>2</sup>, Büchner B.<sup>2</sup>, Knupfer M.<sup>2</sup>

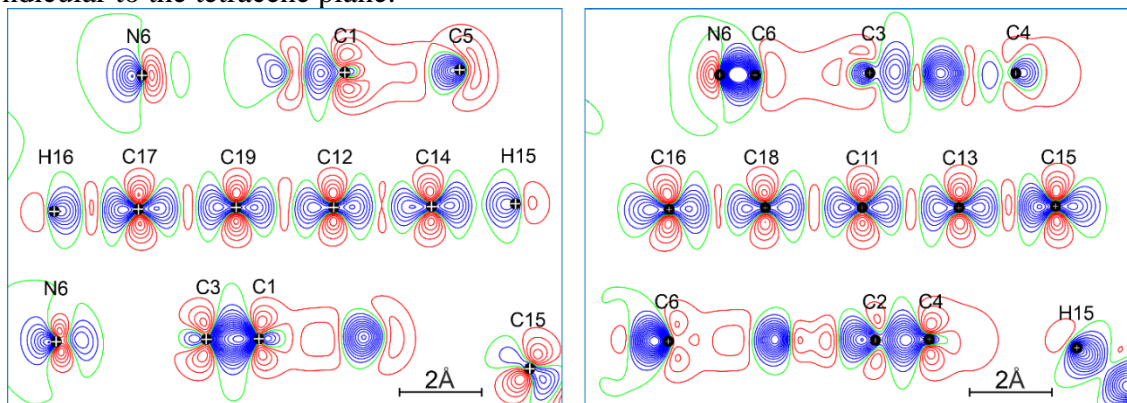
<sup>1</sup> Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Arbuzov str. 8, 420088 Kazan, Russia.

<sup>2</sup> Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW), Helmholtzstraße 20, D-01069 Dresden, Germany  
kamil.ivshin@yandex.ru

High-quality single crystals of charge transfer compound tetracene-F<sub>4</sub>TCNQ (1:1) were grown by physical vapor transport and characterized by IR and UV/vis spectroscopy, as well as by precision X-Ray single crystal diffraction in combination with topological analysis of electron density distribution. The co-crystal is assembled *via* weak non-covalent  $\pi\cdots\pi$  interactions. Experimental static deformation density maps demonstrate the regions of charge accumulation directed towards the areas of electron density depletion within the stacks composed of alternating donor and acceptor molecules, the energy of these interactions is estimated to be 11.3 kcal/mol per one acceptor molecule. The cumulative energy of multiple side-on F $\cdots$ H, N $\cdots$ H intermolecular attractive interactions is approximately the same as the value for face-to-face interactions. The estimation of the charge transfer degree by various methods gives the value in the range 0.10 *e* -0.20 *e*.



**Fig. 1.** The stacking fragment containing A...D dimer in ORTEP presentation, 70% probability (left) and the shift of the acceptor component in A...D...A trimer, a view perpendicular to the tetracene plane.



**Fig. 2.** Experimental static electron deformation density within the stacks of F<sub>4</sub>TCNQ and tetracene. View perpendicular to the plane of tetracene molecule. Contours are 0.05 eÅ<sup>-3</sup>. Negative, zero, positive contours are red, green, blue

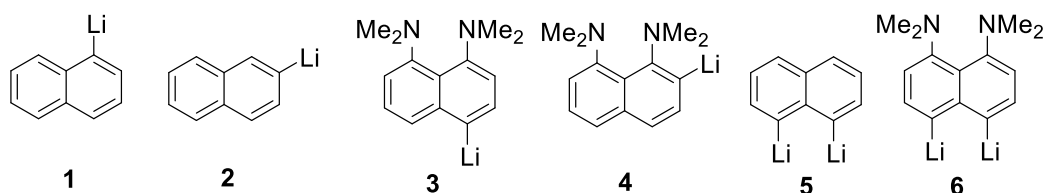
This work was partially supported by the joint DFG-RFBR grant 14-03-91343.

# SELF-ASSOCIATION OF NAPHTHYLLITHIUMS IN SOLUTION: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY

Karpov V.V.<sup>1</sup>, Antonov A.S.<sup>1</sup>, Tupikina E.Y.<sup>1</sup>

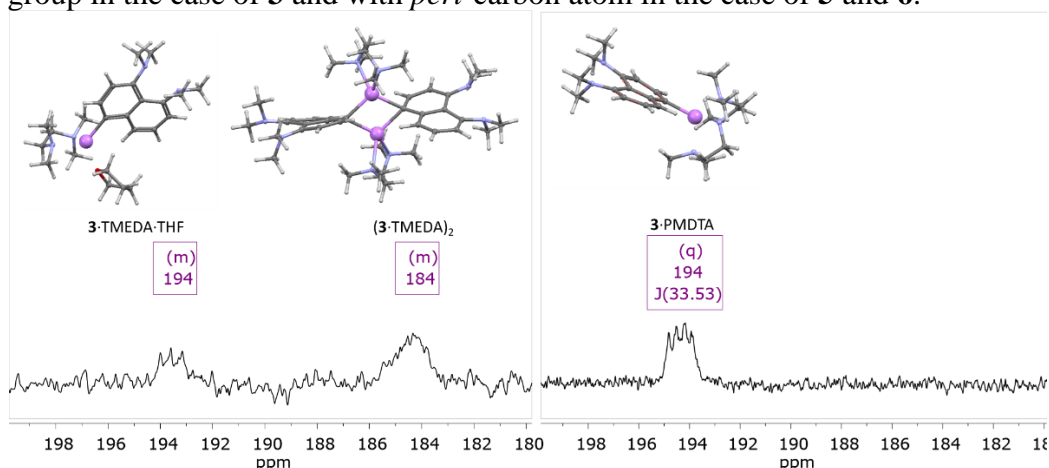
<sup>1</sup>*Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia  
199034, Russia, Saint Petersburg Universitetskaya emb. 7/9  
valerkarp@mail.ru*

The tendency of organolithiums to form complicated aggregates strongly affecting their reactivity elevates the importance of their structural studies in solutions in order to predict and understand the reactivity of these compounds. In present research we aimed to perform multinuclear low temperature NMR investigation of the series of  $\alpha$ - and  $\beta$ -lithionaphthalenes **1–6** (Figure 1) supported by quantum chemical calculations in order to reveal their aggregation state in solutions and clarify how it is influenced by the presence of nitrogen ligands such as TMEDA and PMDTA. The calculations were performed using Gaussian16 software package and hybrid exchange correlation functional B3LYP. For geometry optimization 6-311++G(d,p) basis set was used. For NMR parameters calculations specially designed pcS-2 basis set was used. We obtained following NMR parameters: chemical shifts of  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^7\text{Li}$  nuclei and spin-spin coupling constants  $^1J_{\text{CLi}}$ .



**Fig. 1.** Investigated series of  $\alpha$ - and  $\beta$ -lithionaphthalenes.

We have demonstrated that compounds **1–3** in neat THF and in the presence of TMEDA exist as equilibrating mixture of dimeric and monomeric forms; the addition of PMDTA expectedly stabilises monomeric forms, allowing us to clearly observe  $^{13}\text{C}$ - $^7\text{Li}$  spin-spin coupling (Figure 2). In contrast lithionaphthalenes **4–6** exist exclusively as monomer even in neat THF. This feature originates from the coordination of lithium atom with neighbouring  $\text{NMe}_2$  group in the case of **3** and with *peri*-carbon atom in the case of **5** and **6**.



**Fig. 2.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of **3** in THF in presence of TMEDA (left) and PMDTA (right)

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 16-33-60030).

## STUDY OF INTERACTION OF VANADIUM (V) WITH QUERCETIN USING SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Khalitova A.I., Sarsenbekova A.Zh., Zakirova K.N., Kaikenov D.A.,  
Kasymova M.S.

*E.A. Buketov Karaganda State University, Universitetskaya str. 28, Karaganda,  
100028, Republic of Kazakhstan  
khalfiya2212@inbox.ru*

As well known, flavonoids are a very important class of phenolic compounds occurring in all parts of plants [1]. They are present in various kinds of food, plant based beverages and pharmaceutical preparations. Flavonoids have received increased attention during the last years because of their wide range of biological activities. These compounds are widely used in medical practice and have a number of pharmacological properties (antioxidant, kapillaryo- and hepato-protective) and exhibits anti-inflammatory activity as well.

One of easily accessible and biological active flavonoids is quercetin (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>).

It is flavonoid of the flavonol type that contains one carbonyl group and five hydroxyl ones. Owing to these features, quercetin as all flavonoids easily forms complex compounds with transition metals. Many complexes of quercetin with different metals have been described in literature [2, 3]. Application of organic reagents as ligands is perspective because the potential useful complex should have enough acidic and basic groups located for formation of steady five- and six-membered chelate cycles with metal ions.

Due to unique properties vanadium is widely used in various branches of modern technology and industry. The main consumer of vanadium is ferrous metallurgy, where it is used as an alloying element in the melting of special steel grades. Even its small additions significantly increase the strength of steel, reduce the tendency to overheat, improve weldability and many other physical, mechanical, technological and operational properties. To create the various grades of low alloy carbon steels the vanadium is combined with chromium, nickel, manganese, boron, tungsten and other elements. Metallic vanadium and its alloys are of interest for the development of industries such as rocket building, nuclear industry. Vanadates are used in the manufacture of phosphors, in the ceramics and as catalysts.

But there is practically no information on the complex formation of vanadium with these compounds. In this connection studying of the opportunity of vanadium (V) and quercetin complexation in water-ethanol solutions is of great scientific and practical interest.

In the present work, the interaction of vanadium (V) with quercetin in the water-ethanol medium was studied by the spectrophotometric method. It was found that V (V) reacts with the quercetin in water-ethanol solutions to form a yellow complex compound. It is characterized by a band of maximum absorption in the spectrum at 420 nm. Dependences of the absorbance of solutions of complexes on various factors were studied: time, solvent content, pH of the medium, concentration of quercetin. A spectrophotometric method for determination of vanadium using quercetin has been developed.

### REFERENCES

1. Kostuk V.A., Potapovich A.I. *Bioradicals and bioantioxidants*. - Mn.: BSU, 2004. - 174 p.
2. De Souza R.F.V., De Giovanni W.F. *Redox Report*, **2004**, 9, 97-104.
3. Cornard J.P., Merlin J.C. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, 92, 19-27.

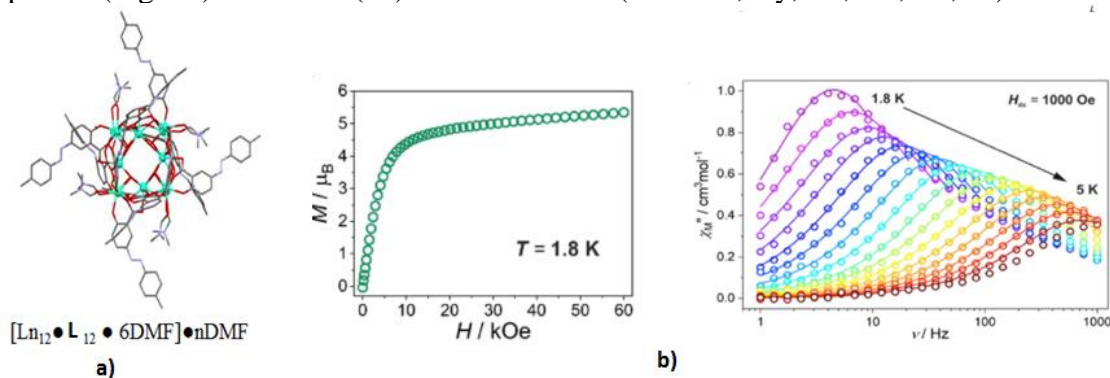
# SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF LANTHANIDE CLUSTERS BASED ON AZO-DERIVATIVES OF SALICYLIC ACID

Kharyushin I.V.,<sup>1</sup> Akhmetzyanova Z.V.,<sup>1</sup> Ovsyannikov A.S.,<sup>1,2</sup> Popova E.V.,<sup>2</sup>  
Solovieva S.E.,<sup>1,2</sup> Antipin I.S.<sup>1,2</sup>

<sup>a</sup> Kazan Federal University, Kremlyovskaya st. 18, 420008, Kazan, Russian Federation

<sup>b</sup> A.E. Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences, Arbuzov st.8, 420088, Kazan, Russian Federation  
haryushin.ivan@gmail.com

Polynuclear lanthanide clusters based on azo-derivatives of salicylic acid are good candidates to design new single-molecular magnets (or SMM) - class of compounds that shows supermagnetic behavior below certain temperature named critical or blocking [1]. These unique properties potentially have a numerous applications in various fields of human knowledge, for instance, quantum computing, quantum dots, magnetic cooling, data storage and modeling of standard quantum systems for studying. Magnetic properties of clusters can be altered by usage different d- or f-cations and variations of ligand structure. The most attractive for designing clusters cations is f – cations due to their high anisotropy that leads to higher blocking temperature [2-3]. On another hand, ligands containing photo-switchable allow to achieve control on magnetic and also luminescent properties of such materials [4]. In particular, the appearance of azogroups in ligand structure open new horizons in design photo-switchable polyfunctional SMMs. Here we report synthesis, crystal structure (Fig. 1a) and magnetic properties (Fig. 1b) of new Ln(III) –based clusters. (Ln = Gd, Dy, Tb, Yb, Eu, Er)



## REFERENCES

1. Layfield, R.A. *Organometallics*, **2014**, 33, 1084; b) Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D.N.; Sessoli, R. *Mrs Bulletin/November*, **2000**, 6, 66.
2. Tang, J. K.; Hewitt, I.; Madhu, N. T.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Benelli, C.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1729; b) Chen, Z.; Zhao, B.; Cheng, P.; Zhao, X. Q.; Shi, W.; Song, Y. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3493–3495; c) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694.
3. S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mronzinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 420–421; b) A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15648–15649; c) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694–8695.
4. C. Yang, L.-M. Fu, Y. Wang, J.-P. Zhang, W.-T. Wong, X.-C. Ai, Y.-F. Qiao, B.-S. Zou, L.-L. Gui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5010–5013; b) J.-C. G. Bünzli, P. Froidevaux, J. M. Harrowfield, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3306–3311.

This work was supported by RSF № 19-73-20035.

# QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF $^{31}\text{P}$ NMR CHEMICAL SHIFTS IN NICKEL COMPLEXES: SCOPES AND LIMITATIONS

Kondrashova S.A., Polyancev F.M., Ganushevich Y.S., Strelnik A.G., Latypov Sh.K.

*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS,  
Arbuzov str. 8, Kazan, Tatarsan, Russian Federation 420088  
kondrashovamail@gmail.com*

Transition metals complexes based on organophosphorus ligands are of particular interest as potential catalysts of many processes which are now of great importance. For rational design of such complexes it is necessary to know their chemical and 3D structure, particularly in solution. The modern 2D NMR correlation methods are very efficient but sometimes they are not conclusive and additional tools are highly needed. In this context the quantum chemical calculations of  $^{31}\text{P}$  NMR chemical shifts, especially of directly attached nuclei, could be very helpful both for structure elucidation and to get insight into electronic particularities as well in such TM complexes.

In this work the scopes and limitations of a simple method for the  $^{31}\text{P}$  NMR chemical shifts calculations of phosphorus atoms directly involved in the formation of coordination bonds with Ni have been analyzed [1]. It was established that, for neutral singlet Ni-complexes based on  $\sigma$ - and  $\pi$ -type ligands the  $^{31}\text{P}$  NMR shifts can be calculated well in the frame of the Kohn-Sham level of theory with hybrid functionals. In the case of charged complexes, the predictions are less accurate due to inherent fluxionality of the systems. For complexes with triplet contamination this approach cannot be used. It was found that the most accurate results can be reached with the PBE0/6-311G(2d,2p)//PBE0/6-31+G(d) combination (RMSE<7 ppm), while the GGA type functionals showed most unreliable results, particularly for the  $\pi$ -donating phosphorus.

Thus, in Ni complexes the Kohn-Sham level calculations can be safely used to predict  $^{31}\text{P}$  NMR shifts of directly coordinated phosphorus. It is important that the method allows for the assignment of challenging structures with several coordination types.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Latypov S. K., Kondrashova S. A., Polyancev F. M., Sinyashin O. G. *Organometallics*, **2020**, 39(8), 1413-1422.

This work was supported by the Russian Science Foundation (18-43-160003).



## CHIRAL PYRIDOXONIUM O-TERPENYL DITHIOPHOSPHONATES

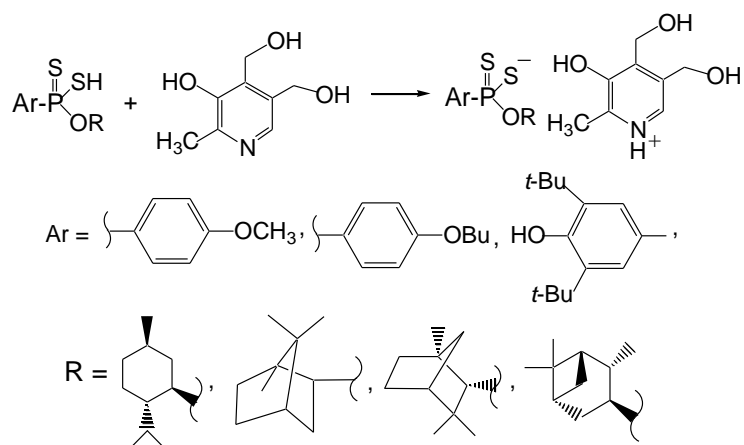
Nizamov I.S.<sup>1</sup>, Yakovlev A.A.<sup>1</sup>, Nizamov I.D.,<sup>1</sup> Batyeva E.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kazan Federal University, Kazan, Russia  
420008, Kazan, Russia, Kremlyovskaya Street, 18

<sup>2</sup>A.E. Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia  
420088, Russia, Kazan, Arbutov Street, 8  
isnizamov@mail.ru

Pyridine based vitamins such as vitamin B<sub>6</sub> (pyridoxine and its derivatives) are one of the most promising natural structures. In particular, vitamin B<sub>6</sub> is watersoluble cofactor for numerous enzymatic reactions in prokaryotic and eukaryotic cells with established transporters and an important role in supporting redox homeostasis. Antibiotic derivatives of vitamin B<sub>6</sub> scaffolds are of considerable interest for treating widespread and life threatening viral and microbial infections especially in a view of emergent resistance of pathogenic microorganisms towards existing medications. Pyridine alkaloids such as pyridoxine seem to form pyridoxonium salts of rather strong organic salts. Much less attention has been paid to development of nitrogen-containing salts based on dithiophosphonic acids to create new biologically active structures.

Being a relatively strong acids, the aryldithiophosphonic acids may form salts with nitrogen-containing compounds as well as with pyridoxine by increasing the coordination number of the nitrogen atom. The reaction of (*S*)-(-)-menthol, (*1S*)-*endo*-(-)-borneol, (*1R*)-*endo*-(+)-fenchyl alcohol and (*1S,2S,3S,5R*)-(+)-isopinocampheol substituted aryldithiophosphonic acids with pyridoxine under mild conditions resulted in the formation of optically active pyridoxinium aryldithiophosphonates. Among different solvents tested to carry out the reactions, benzene and protic polar solvents, such as ethanol, were found to be favorable. The 1:1 mixture of benzene and ethanol was usually used.



*In vitro* antimicrobial activities of 1% concentrations in DMSO of salts prepared were studied using gel diffusion test on Mueller-Hinton agar. These salts possess antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P, *Bacillus cereus*, and *Candida albicans*.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, Project no. 18-415-160012-p.

# HOMOGENOUS ASYMMETRIC HYDROSILYLATION OF KETONES: PROGRESS AND PERSPECTIVES

Uvarov V.M.<sup>1</sup>, de Vekki D.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemical Technology of Polymers. St. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia.  
190013, Russia, St. Petersburg, Moskovsky pr. 26  
chem.wissenschaft@yandex.ru*

Asymmetric hydrosilylation of prochiral ketones results in formation of chiral alcohols - valuable building blocks and intermediates in numerous branches of chemistry. Potentially, it is a good alternative to asymmetric transfer hydrogenation, organocatalyzed reduction and, especially, to asymmetric hydrogenation by molecular hydrogen and reduction by metal hydrides due to very mild reaction conditions, relatively safe reagents, good functional group tolerance, as well as direct synthesis of silylated (protected) alcohols. However, until recently its practical application in synthetic chemistry was limited by the high price and low commercial availability of catalytic systems, as well as high substrate dependence [1].

After several decades of basic research focused mainly on the noble-metal catalyzed asymmetric hydrosilylation of ketones, a dramatic progress in the development of catalytic systems based on a broad range of first-row transition metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) as inexpensive and environmentally more benign precatalysts has been achieved. This progress is reviewed in our recent paper [2]. Predominantly catalysts are formed *in-situ* from readily available salts and presynthesized chiral ligands, which tend to have simple modular design. Such approach allows systematically tune the properties and better perspectives of practical application. Many of such catalytic systems approach or even reach the activity and selectivity of the state of the art rhodium-based catalysts, while enabling reactions under ambient conditions and use of a variety of silylation agents.

Another clear trend is expansion of the scope of ketone substrates, which can be hydrosilylated with high enantioselectivity under mild conditions. Moreover, unlike earlier, many authors tend to demonstrate practical applicability of the proposed catalytic systems for the existing synthetic challenges of important building blocks or intermediates in addition to the model reactions.

Despite unquestionable advances, hydrosilylation of simple dialkyl ketones, aryl ketones bearing *ortho*-substituents, diaryl and heteroaryl ketones still remains challenging. At the same time fundamental aspects, such as elucidation of reaction mechanisms and nature of active catalytic species, also remain an important research topic.

Looking forward, the strong progress in the development of inexpensive catalytic systems with easily accessible and tunable chiral ligands will likely lead to emergence of commercially available solutions in the near future, comparable, for example, to the catalysts for various coupling reactions. After many years of fundamental research, the asymmetric hydrosilylation of prochiral ketones may become an efficient and convenient tool for various branches of synthetic organic chemistry.

## REFERENCES

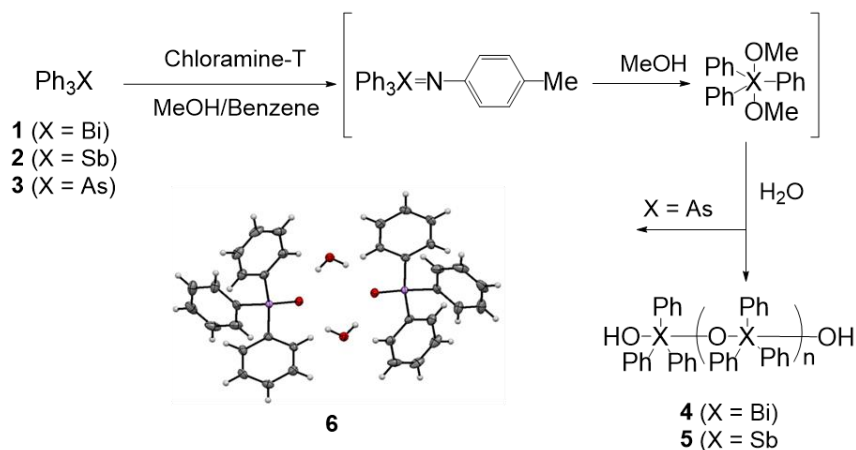
1. Marciniak B., Maciejewski H., Pietraszuk C., Pawluć P. *In Advances in Silicon Science*. Ed. B. Marciniak, Springer, 2009.
2. Uvarov V.M., de Vekki D.A. *J. Organomet. Chem.*, **2020**, 923, Article 121415. doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121415.

# OXIDATION OF TRIPHENYLPNICTOGENS IN THE SYNTHESIS OF DIPHENYLPNICTOGENIC ACIDS

Yakubenko A.A.<sup>1</sup>, Antonov A.S.<sup>1</sup>

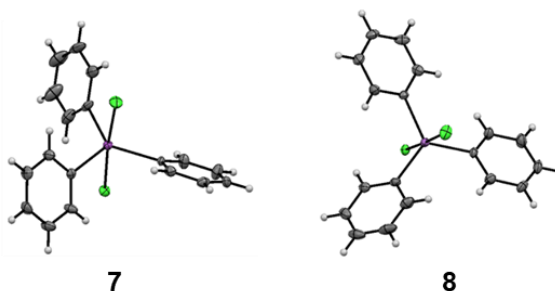
<sup>1</sup>*Institute of Chemistry, Saint Petersburg University  
26 Universitetskii prospect, Petergof, St. Petersburg 198504, Russia  
yakubenkoartyom@gmail.com*

Previously it has been demonstrated by Ogawa et al. that oxidation of triarylbi-muthines with chloramine-T leads to the formation of corresponding diarylbismuthinic acids [1]. The latter are of significant interest for the investigation of non-covalent forces stabilising their self-associates: while organophosphoric acids are well investigated, hydrogen bonding and structure features of organobismuthinic, -antimonic and -arsenic acids remain unclear. However, our attempts to reproduce abovementioned synthesis for the diphenylbismuthinic acid demonstrated that reported reaction proceeds differently and leads to the formation of triphenylbismuthine oxide **4** as a polymeric substance. Similarly, oxidation of triphenylantimony **2** and triphenylarsine **3** leads to the formation of corresponding oxides **5** and **6** (Scheme 1).



**Scheme 1.**

Via the treatment with hydrochloric acid polymeric oxides **4** and **5** can be easily converted to monomeric dichlorides **7** and **8**, respectively (Figure 1). Thus, it has been proven that oxidation of triphenylpnictogen ( $\text{XPh}_3$ ) with chloramine-T does not involve the cleavage of X-C bond.



**Fig. 1.** Molecular structure of  $\text{Ph}_3\text{BiCl}_2$  and  $\text{Ph}_3\text{SbCl}_2$

## REFERENCES

- Ogawa, T., Murafuji, T., Iwata, K., Suzuki *Chem. Lett.* **1988**, 17, 2021-2024  
This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 20-03-00231).

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-(4,4-ДИЭТОКСИБУТИЛ)ФОСФАМИДОВ (ГЕТЕРО)АРОМАТИЧЕСКИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

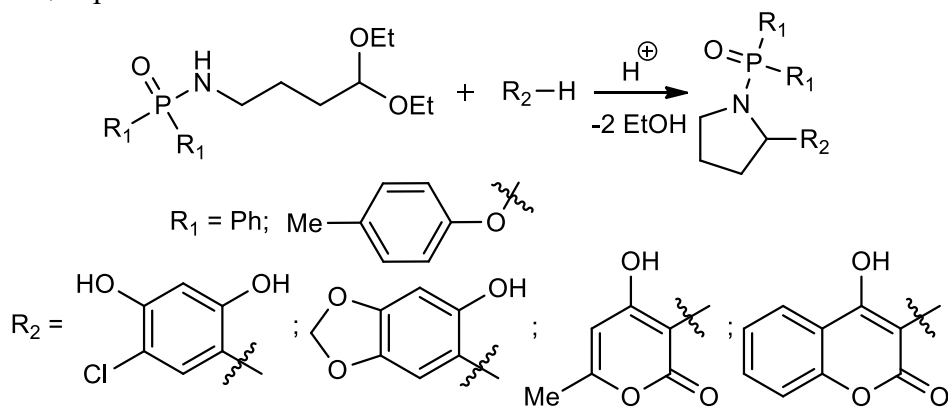
Абдуллаева Д.С.<sup>1</sup>, Смолобочкин А.В.<sup>2</sup>, Газизов А.С.<sup>2</sup>, Бурилов А.Р.<sup>2</sup>, Пудовик М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань ул. Арбузова, д. 8  
dinka0902@mail.ru

Известно, что производные 2-(гетеро)арилпирролидина, содержащие у атома азота фосфорорганический фрагмент, проявляют противовирусные, противоопухолевые, противомикробные свойства. Поэтому разработка новых, более простых и удобных в препаративном отношении способов получения соединений этого класса остаётся одной из важных задач химии 2-гетероарилпирролидинов.

Нами разработан новый подход к получению 2-(гетеро)арилпирролидинов, содержащих у атома азота фосфорорганический фрагмент, на основе кислотно-катализируемой реакции N-(4,4-диэтоксипентил)фосфамидов с (гетеро)ароматическими нуклеофилами. К преимуществам метода можно отнести высокий выход целевых соединений, мягкие условия реакции и отсутствие необходимости использования дорогостоящих реактивов.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных - докторов наук (№ МД-585.2019.3)

# ПЕРЕГРУППИРОВКА ТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИМИДИНОВ В ТРИАЗОЛО[4,3-а]ПИРИМИДИНЫ, ВЫЗЫВАЕМАЯ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СВЯЗИ С=N

Агарков А.С.<sup>1,2</sup>, Коноров Г.В.<sup>2</sup>, Сапунова А.С.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>, Ширяев А.К.<sup>3</sup>,  
Соловьева С.Е.<sup>1,2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

<sup>2</sup> Казанский федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

<sup>3</sup> Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

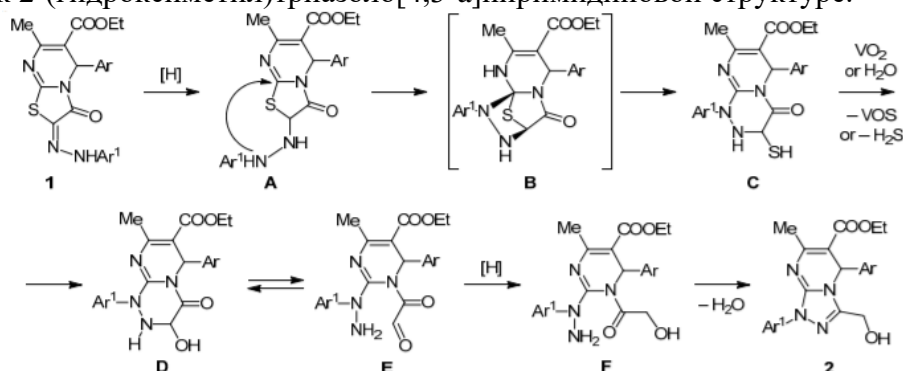
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д.244

artem.agarkov.95.chem@mail.ru

Тиазоло[3,2-а] и триазоло[4,3-а]пиримидины являются одними из перспективных структурными фрагментами для разработки лекарственных веществ, в том числе и противораковых препаратов [1]. Строение этих гетероциклов напоминает пурин, что может быть использовано в конструировании структур, активно связывающихся с биологическими мишенями.

Настоящая работа посвящена синтезу производных триазоло[4,3-а]пиримидинов методом восстановления тиазоло[2,3-а]пиримидинов, а также оценке цитотоксичности и выявлению зависимости цитотоксичность-структура полученных гетероциклических соединений.

Оказывается, что перегруппировка инициируется восстановлением гидразилиденовой связи С=N. После восстановления атом азота гидразинильной группы атакует тиазолопиримидиновый каркас (С-8А) и образуется промежуточное или переходное состояние В. Десульфурация, вызванная либо оксидом ванадия (IV), либо водой, приводит к образованию альдегида Е, который восстанавливается до промежуточного соединения F. Окончательная внутримолекулярная конденсация приводит к 2-(гидроксиметил)триазоло[4,3-а]пиримидиновой структуре.



Строение полученных соединений подтверждено комплексом физико-химических методов (ИК, ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С спектроскопия) анализа. Изучена цитотоксическая активность синтезированных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Keshari A. K., Singh A. K., Saha S.. *Mini-Reviews in Med. Chem.*, **2017**, 17, 1488 – 1499
2. Lashmanova E.A., Agarkov A.S. *Chem. Heterocycl. Comp.*, **2019**, 55, 1217-1221

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90124

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС [3-(ФТОРФЕНИЛАЗО-ПЕНТАДИЕН-2,4) ЭТИЛЕНДИИМИНОВ] И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНОМ МЕДИ(II)

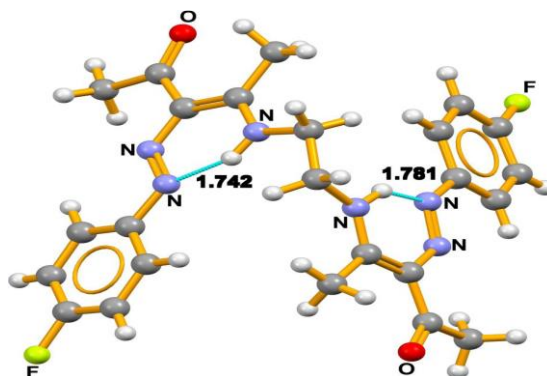
Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М.

*Бакинский Государственный Университет*

В литературе известно, что β-дикетоны и их производные применяются для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения ряда металлов [1]. Эти реагенты являются высокоизбирательными реагентами для определения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , а также они используются для группового концентрирования металлов [2].

На основе 3-(фторфенилазо-пентадиен-2,4) был синтезирован новый реагент бис [3-(фторфенилазо-пентадиен-2,4)] этилендиимин. Изучена их кристаллическая структура. Спектрофотометрическим методом изучено их комплексообразование с ионами меди. Было рассмотрено влияние третьего компонента на комплексообразование Cu-R. Разными физикохимическими методами изучен состав реагирующих веществ. Изучено влияние посторонних ионов на комплексообразование. Разработанная методика может быть применена для определения микроколичеств меди в медьсодержащих объектах.

Методом рентгеноструктурного анализа определена структура этого соединения. Кристаллы орторомбические:  $a=18,9757(10) \text{ \AA}$ ,  $b=10,7254(6) \text{ \AA}$ ,  $c=22,2875(12) \text{ \AA}$ ,  $Z=8$ . Пр.гр  $P2_1/n$ .



**Рис1.** Молекулярная структура бис [3-фторфенилазо-пентадиен-2,4]этилендиимина.

Основные характеристики фотометрического метода определения комплексов меди(II)

Комплекс	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	Me:R	$\text{pH}_{\text{opt}}$	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4}$	Подчинение закону Бера, $\text{Cu}$ мг/мл
Cu-R	442	1:1	3	0,42	2,0-24
Cu-R-фен	444	1:1:1	2	0,48	2,0-25,6
Cu-R-2, 2' –дип	447	1:1:1	2	0,47	1,8-25,6
Cu-R-Эд	452	1:1:1	2	0,51	1,8-25,6
ОНТ+анилин[9]	660	-	3,6-5,4	0,28	0,2-20

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mahmudov K.T., Alieva R.A., Gadjeva S.R., Chiraqov F.M.//Photometrik determination of copper (II) in nickel alloys using azoderivatives of ethylacetate. J.Analyt. chem.. 2008. 63, 435-438
2. Ramesh V., Rao G.N. Экстракция металлов промышленным β -дикетонным экстрагентом. Indian I. Teshol.1987, 25 (9), 418-420.

# ФИКСАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА КОМПЛЕКСАМИ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ СОДЕРЖАЩИМИ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫЙ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИН

Базанов А.А.<sup>1</sup>, Базякина Н.Л.<sup>1</sup>, Разборов Д.А.<sup>1</sup>, Москалёв М.В.<sup>1</sup>, Скатова А.А.<sup>1</sup>,  
Федюшкин И.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева, Нижний Новгород  
Россия  
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49  
V.andrey2010@yandex.ru

Пространственно-затрудненные аценафтен-1,2-диимины (Ar-bian) нашли широкое применение в координационной химии благодаря наличию жесткого дииминового фрагмента и возможности варьирования арильных заместителей при атомах азота. Металлокомплексы d-элементов, содержащие Ar-bian лиганды, показали высокую эффективность в качестве катализаторов гидрирования алкинов, полимеризации олефинов и реакций образования C–C связей.

Особый интерес представляют соединения металлов главных подгрупп, содержащие Ar-bian лиганды. Популярность таких соединений обусловлена идеей реализации лиганд-промотируемых превращений органических субстратов, с участием данных металлокомплексов. При этом наиболее изученными являются молекулярные системы, содержащие 2,6-*i*Pr-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-заместители при атомах азота (dpp-bian), в то время как координационная химия соединений с остальным множеством Ar-bian лигандов остается мало изученной.

В настоящей работе мы сообщаем о получении бисамидных производных магния и кальция (**1**, **2**) на основе 1,2-бис([2,6-дибензгидрил-4-метилфенил]имино)аценафтена (dbhmp-bian) путем его восстановления избытком соответствующего металла. Полученные комплексы способны фиксировать две молекулы CO<sub>2</sub>, образуя продукты внедрения (**3**, **4**) диоксида углерода по связи металл–азот (Схема).

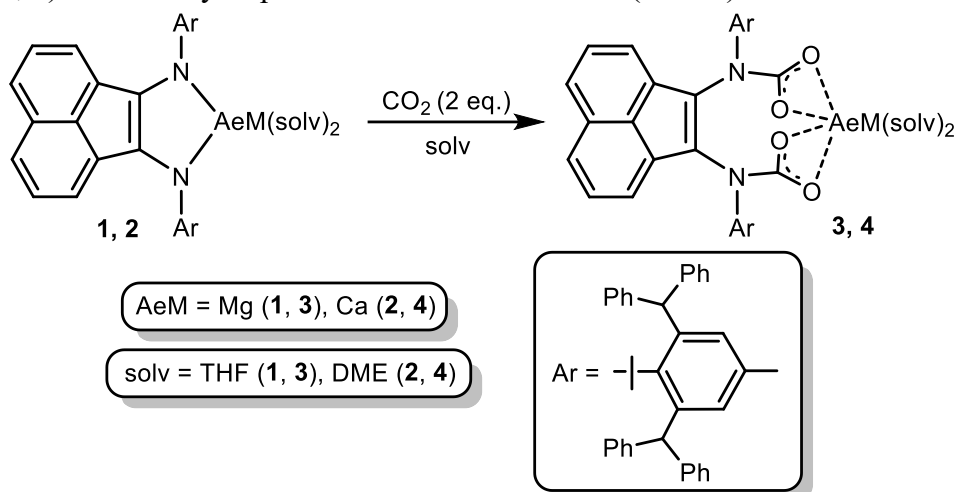


Схема 1.

Соединения **1-4** выделены в индивидуальном состоянии с высокими выходами и охарактеризованы как спектральными методами, так и рентгеноструктурным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-13-00052.

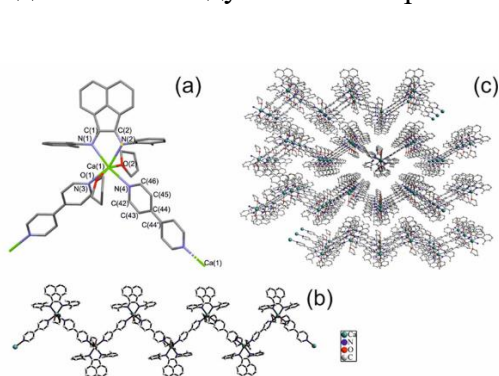
# КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНОГО АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВОГО ЛИГАНДА

Базякина Н.Л., Макаров В.М., Федюшкин И.Л.

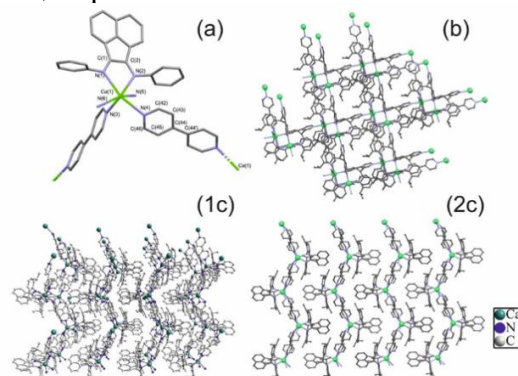
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева Российской академии, Нижний Новгород, Россия,  
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая д.49.  
nb@iomc.ras.ru

За последние несколько десятилетий металл-органические каркасы (МОК) стали одной из наиболее быстро развивающихся областей химии. Использование редокс-активных фрагментов в их синтезе способно существенно расширить или придать специфическую реакционную способность МОК. В данной работе представлен синтез и исследование свойств новых координационных полимеров на основе комплексов щелочноземельных металлов с редокс-активным dpp-bian-(dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) и 4,4' – бипиридином (bpy) в качестве линкерного лиганда для конструирования материалов с редокс-активными свойствами.

Из исходного соединения (dpp-bian)Ca(thf)<sub>4</sub> и bpy были получены каркасные соединения [ {(dpp-bian)Ca(bpy)(thf)<sub>2</sub>}(thf)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (**1**) и [ {(dpp-bian)Ca(bpy)(thf)<sub>2</sub>}(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**2**) по стратегии самосборки. Реакция (dpp-bian)Sr(thf)<sub>4</sub> с bpy приводит к образованию [ {(dpp-bian)Sr(bpy)(thf)<sub>2</sub>}(thf)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (**3**). Соединения **1** и **3** имеют одну и ту же общую формулу [ {(dpp-bian)M(bpy)(thf)<sub>2</sub>}(thf)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>, и образуют одномерные координационные полимеры. Соединение **2** представляет собой двумерную сеть. Формирование одномерной или двумерной сети зависит от используемых растворителей. Когда реакция проводится в сольватирующем растворителе ТГФ, образуется одномерный координационный полимер. Использование смеси бензола и ТГФ приводит к образованию двумерной сети. Молекулярные структуры соединений **1-3** определены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Термическая стабильность указанных комплексов изучалась методом термогравиметрического анализа (ТГА). Наличие двух неспаренных электронов позволяет использовать ЭПР-спектроскопию для характеристики соединений **1** и **3**. Для всех образцов произведены магнетохимические измерения, которые указывают на наличие слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий между спинами парамагнитных центров.



**Рис. 1.** (a) Структурный мотив соединения **1**, (b) структура **1**, (c) упаковка **1** в матрице.



**Рис. 2.** (a) Структурный мотив соединения **2**, (b) структура **2**, (1c и 2c) упаковка **2** в матрице.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-13-00336.



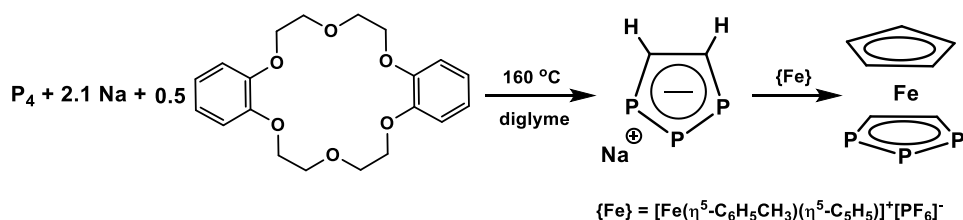
# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА, МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ И ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 ЭФИРА

Безкишко И.А., Петров А.В., Загидуллин А.А., Милуков В.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
bezkishko@iopc.ru

Создание синтетических подходов, позволяющих формировать связь фосфор-углерод путем прямой функционализации белого фосфора остается актуальной и практически значимой задачей в современной элементоорганической химии, поскольку позволит отказаться от использования сильно токсичных и коррозионно-активных соединений ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  и т.д.) [1]. Ранее, нами был предложен удобный и эффективный подход к синтезу 4,5-диарил-1,2,3-трифосфолидов натрия, который заключается в проведении трёхкомпонентной реакции между металлическим натрием, белым фосфором и различными диарил ацетиленами в кипящем диглиме в присутствии межфазного катализатора дибензо-18-краун-6 [2].

В развитии данной работы, мы предприняли попытку синтеза алкил замещенных 1,2,3-трифосфолидов натрия и ввели в трехкомпонентную реакцию гексин-3, однако в  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах наблюдалась картина характерная для незамещенного 1,2,3-трифосфолид-аниона [3]. Дальнейшее исследование данного процесса позволило установить, что в данных условиях гексин-3 не успевает вступить в реакцию и испаряется из реакционной смеси, однако при этом в смеси появляется источник  $\text{C}=\text{C}$  фрагмента. Анализ литературных данных позволил установить, что краун-эфир (18-краун-6 и 15-краун-5) могут разрушаться под действием металлического калия или алкоголятов калия с образованием гликолятов и этилена [4]. Таким образом, нами показано, что разрушение краун-эфира имеет место и в случае реакции с соединениями натрия. Кроме того, введение в реакцию с  $\text{P}_4$  и  $\text{Na}$  стехиометрических количеств дибензо-18-краун-6, позволило выделить незамещенный 1,2,3-трифосфолид натрия и получить на его основе ранее неизвестный 1,2,3-трифоссаферроцен.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Borger, J. E.; Ehlers, A. W.; Sloopweg, J. C.; Lammertsma, K. *Chem. - Eur. J.*, **2017**, 23, 11738–11746.
2. Bezkishko I.A., Zagidullin A.A., Petrov A.V., Miluykov V.A., Burganov T.I., Katsyuba S.A., Sinyashin O.G. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 844, 1-7.
3. Turbervill R. S. P., Goicoechea J. M. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6100-6102.
4. Grobelny Z., Stolarzewicz A., Maercker A. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 604, 283–286.

Авторы выражают благодарность РФФИ (№20-33-70255) за финансовую поддержку.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СТАБИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА 1',3',3'-ТРИМЕТИЛСПИРО[2H-1-БЕНЗОПИРАН-2,2'-ИНДОЛИНА] И СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

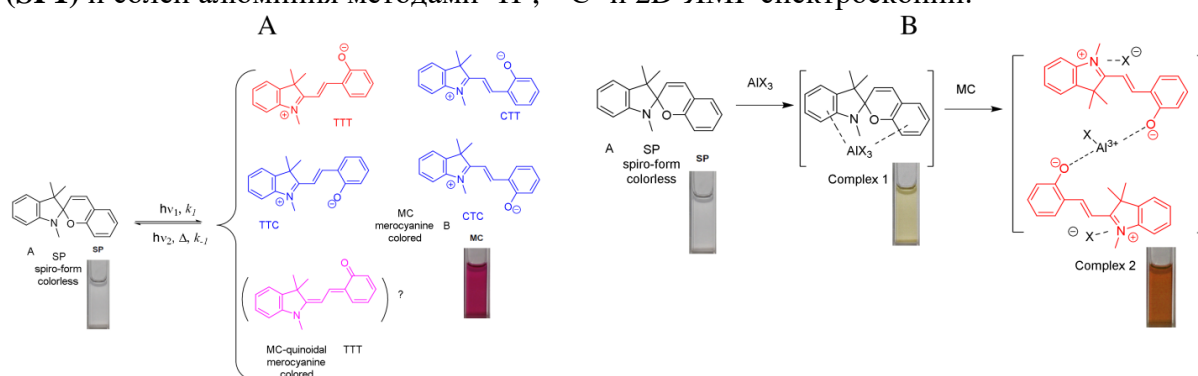
Беликов Н.Е.<sup>1</sup>, Мельникова И.А.<sup>1</sup>, Лукин А.Ю.<sup>2</sup>, Варфоломеев С.Д.<sup>1</sup>, Левина И.И.<sup>1</sup>, Демина О.В.<sup>1</sup>, Ходонов А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4

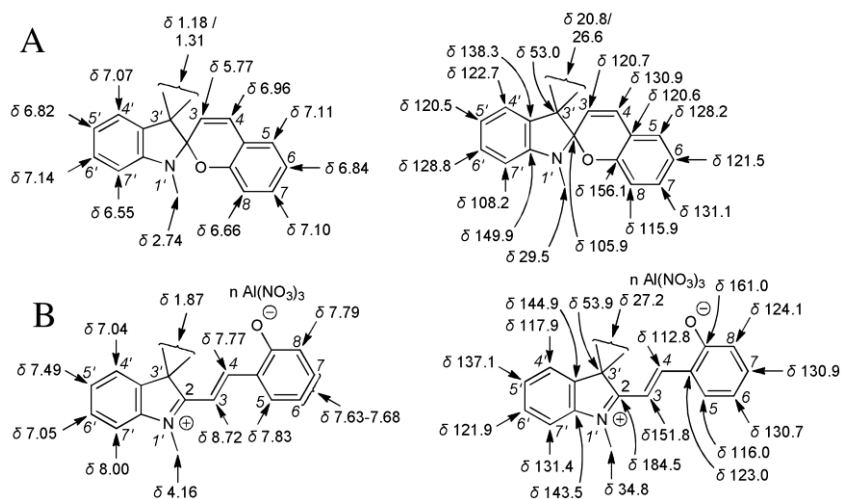
<sup>2</sup>МИРЕА - Российский технологический университет,  
119571, Россия, г. Москва, пр-кт Вернадского, 86  
khodonov@gmail.com

Фотоуправляемые фотохромные ионофоры и искусственные рецепторы, позволяющие контролировать процесс комплексообразования и свойства образующихся продуктов с помощью освещения образца светом с определенной длиной волны, привлекают особый интерес исследователей в различных областях.

Целью данного исследования являлось изучение строения стабильного комплекса фотохромного спиропирана - 1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолина] (SP1) и солей алюминия методами <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- и 2D-ЯМР спектроскопии.



Нами впервые было сделано полное отнесение сигналов как для протонов, так и для ядер углерода молекулы спиро-формы (SP1) и его стабильного комплекса с солями алюминия.



**Рис. 1.** Химические сдвиги ЯМР-спектров спиро-формы (A) и комплекса 2 (B) в CD<sub>3</sub>OD: <sup>1</sup>H-ЯМР (2 левые фигуры) и <sup>13</sup>C-ЯМР (2 правые фигуры), n=1/2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00139.

# ДИАЦЕТИЛЕН-ПРОИЗВОДНЫЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Белов Р.Н.<sup>1</sup>, Бурилов В.А.<sup>1</sup>, Соловьева С.Е.<sup>2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань,  
Россия 420008, Россия, г. Казань ул. Кремлевская, 18

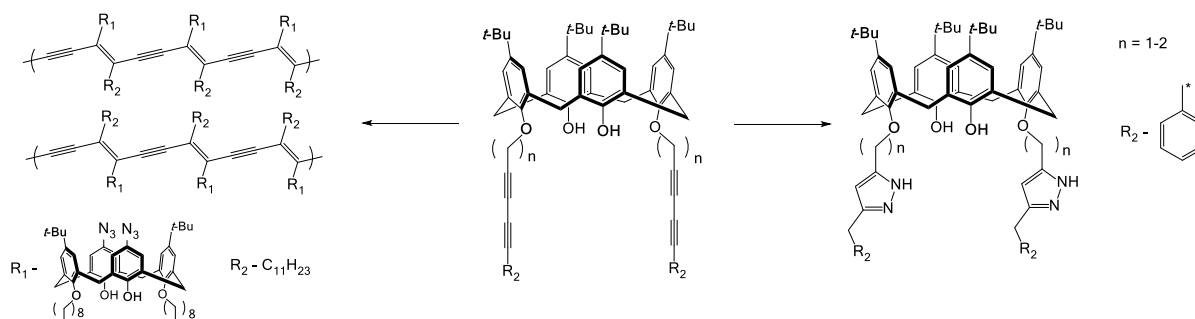
<sup>2</sup>ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420029, Россия, г.Казань, ул.Ак.Арбузова, 8  
belov.rom-77@yandex.ru

Каликс[4]арены представляют собой класс макроциклов, которым уделяется особое внимание благодаря возможности функционализации как верхнего, так и нижнего обода и получению различных производных. Такие соединения используются в синтезе рецепторов для извлечения ионов различных металлов, а также для получения катализаторов на основе макроциклических каликсареновых платформ [1].

Как известно, 1,3-диины применяются для синтеза  $\pi$ -сопряженных ацетиленовых полимеров. За счет образования сопряженной цепи и возможности изменять боковые заместители полидиацетиленовые полимеры обладают различными хроматическими свойствами [2]. А возможность конъюгации диацетиленов с каликс[4]ареновыми макроциклами по нижнему ободу позволяет синтезировать прекурсоры для различных соединений.

Диацетилены также способны взаимодействовать с различными нуклеофилами с образованием гетероциклических соединений [3]. Введение азотсодержащих гетероциклических фрагментов на каликсареновую платформу позволяет получать макроциклические кластеры известных терапевтических препаратов, а также перспективные лиганды для металлокомплексного катализа.

В ходе работы были получены новые производные каликс[4]арена с азидными группами на верхнем ободу и сложноэфирными группами на нижнем, а также дизамещенный по нижнему ободу каликс[4]арен с дииновыми группами. В дальнейшем планируется использовать полученные прекурсоры в синтезе полидиацетиленовых и гетероциклических соединений на макроциклической платформе.



**Рис. 1.** Схема синтеза полидиацетиленовых и гетероциклических соединений на макроциклической платформе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Agrawal Y.K., Pancholi J.P., Vyas J.M. *J. Sci. Ind. Res.*, **2009**, 68, 745-768.
2. Qian X., Stadler B. *Chem. Mater.*, **2019**, 31, 1196-1222.
3. Danac R., Rusu R., Rotaru A., Pui A., Shova S. *Supramol. Chem.*, **2012**, 1, 1-13.

# РЕАКЦИЯ 5,5-ДИМЕТИЛ-2-(2-ОКСО-1,2-ДИФЕНИЛЭТИЛОКСИ)-1,3,2-ДИОКСАФОСФОРИНАНА С ГЕКСАФТОРАЦЕТОНОМ: ОБРАЗОВАНИЕ КАРКАСНОГО И СПИРАНОВОГО ПЕНТААЛКОКСИФОСФОРАНОВ

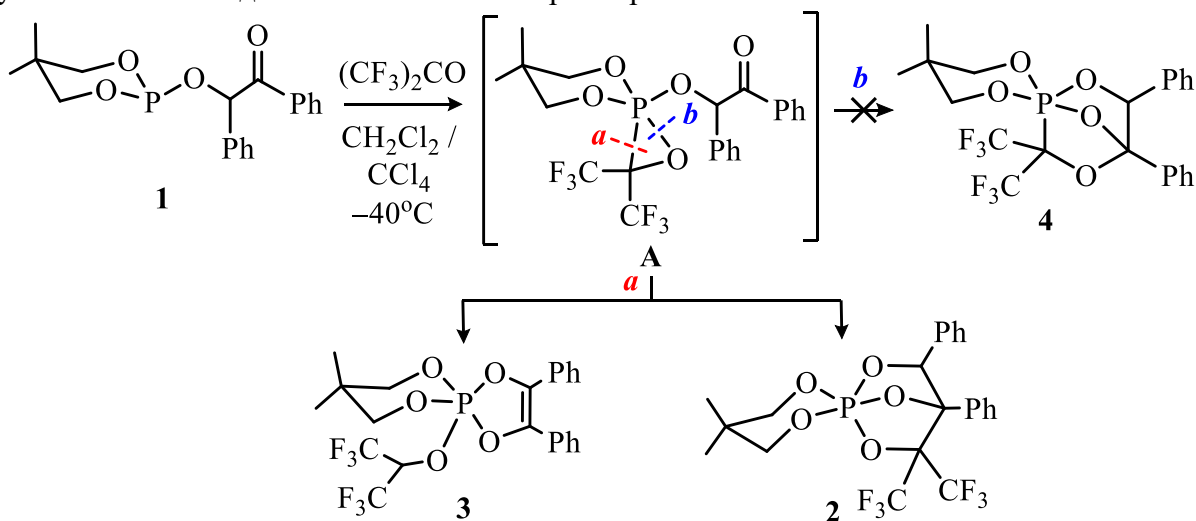
Блинова Я.С.<sup>1,2</sup>, Димухаметов М.Н.<sup>2</sup>, Миронов В.Ф.<sup>1,2</sup>, Каратаева Ф.Х.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казань, Россия

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
blinowa.yana2015@yandex.ru

Производные пентакоординированного атома фосфора являются ключевыми интермедиатами в реакциях фосфорилирования и дефосфорилирования, протекающих в живой клетке, которые играют важную роль в ее энергетике, записи информации в виде ДНК и РНК и других процессах [1, 2]. Они также являются интермедиатами во многих важных реакциях, применяющихся в органическом синтезе, таких как реакции Виттига, Мицунобу, Эванса, оксафосфорановая конденсация и др. В связи с этим разработка новых методов синтеза производных пятикоординированного фосфора является актуальной задачей.

В данной работе во взаимодействие с гексафторацетоном был вовлечен 5,5-диметил-2-(2-оксо-1,2-дифенилэтилокси)-1,3,2-диоксафосфоринан (**1**), который содержит шестичленный цикл, существенно менее стабилизирующий конфигурацию тригональной бипирамиды. Реакция осуществляется по двум параллельным направлениям – с образованием каркасного РОС-фосфорана (**2**) и спирофосфорана (**3**). Процесс включает первоначальное хелетропное [1+2]-циклоприсоединение фосфита к карбонильной группе гексафторацетона с промежуточным образованием оксафосфирана с пентакоординированным атомом фосфора (**A**). Далее процесс протекает по пути *a* с разрывом связи P–C и образованием соединений (**2**, **3**). Направление *b* – разрыв связи P–O и образование P–C-фосфорана (**4**) – не реализуется. Строение фосфоранов (**2**, **3**) установлено методом ЯМР и масс-спектрометрии.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Erdmann V.A. *Chemical Biology of Nucleic Acids*. Springer-Verlag, **2014**, 599 p.
2. Lassila J.K. *Annu. Rev. Biochem.*, **2011**, *80*, 669-702.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00751).



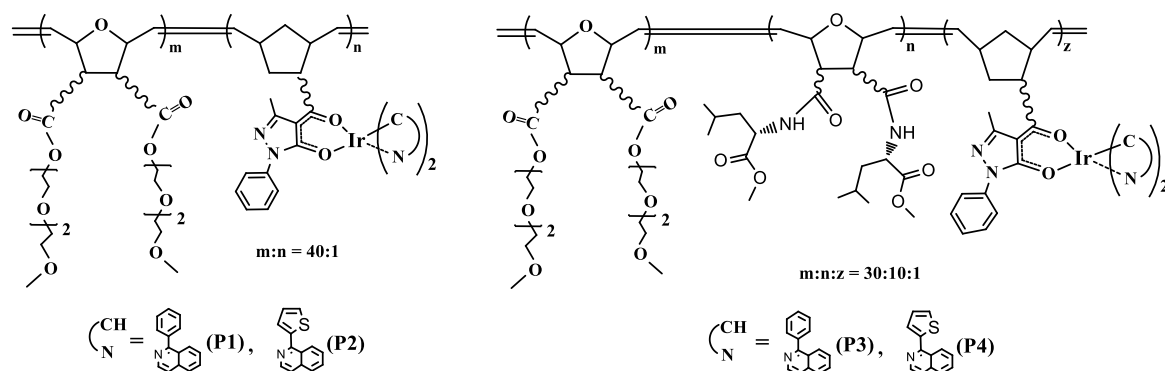
# ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ИРИДИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИНОРБОРНЫ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ СЕНСОРЫ КИСЛОРОДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Бочкарев Л.Н.<sup>1</sup>, Шляпугина Я.В.<sup>1</sup>, Ковылина Т.А.<sup>1</sup>, Лермонтова С.А.<sup>1</sup>,  
Клапшина Л.Г.<sup>1</sup>, Лукина М.М.<sup>2</sup>, Комарова А.Д.<sup>2</sup>, Ширманова М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия  
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.  
lnb@iomc.ras.ru

<sup>2</sup>Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия  
603005, Россия, г. Нижний Новгород пл. Минина и Пожарского, д.10/1

Методом ROMP синтезированы новые функционализированные полинорборны, содержащие в боковых цепях олигоэфирные и аминокислотные группы и циклометаллированные комплексы иридия(III).



Полимеры **P1-P4** хорошо растворимы в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, EtOH, MeOH,  $\text{H}_2\text{O}$ . В органических растворителях и в воде полимеры **P1-P4** проявляют интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) красного цвета, обусловленную переходами с переносом заряда с металла на лиганд ( $^3\text{MLCT}$ ) и лиганд-центрированными ( $^3\text{LC}$ ) переходами в циклометаллированных комплексах иридия, связанных с полимерной цепью. Квантовые выходы ФЛ полимеров **P1-P4** составляют 2.5-10.0% в дегазированных растворах  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 0.5-3.8% в дегазированных водных растворах. Кислород является активным тушителем ФЛ иридиевых люминофоров, вследствие этого квантовые выходы синтезированных иридийсодержащих полимеров в аэрированных растворах уменьшаются в 1.5-3 раза. Время жизни фосфоресценции **P1**, **P3** в дегазированных (2.2 мкс, 2.4 мкс) и аэрированных (1.6 мкс, 1.2 мкс) водных растворах также заметно различаются. Предварительными исследованиями установлено, что иридийсодержащие полимеры обладают низкой цитотоксичностью по отношению к опухолевым клеткам линий СТ26 и А431. Таким образом, низкая цитотоксичность и чувствительность люминесцентных параметров к молекулярному кислороду позволяет рассматривать синтезированные иридийсодержащие полимеры как потенциальные оптические сенсоры кислорода в биологических объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00102.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ НОВЫХ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ (НЛО) PUSH-PULL ХРОМОФОРОВ D-Π-A'-Π-A, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОНИКЕ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Будникова Ю.Г., Дудкина Ю.Б., Балакина М.Ю., Калинин А.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
yulia@iopc.ru*

В настоящее время наблюдается стремительный рост интереса к полимерным материалам с высокими значениями и долговременной стабильностью НЛО отклика, предназначенным для использования в фотонике и оптоэлектронике. Органические НЛО хромофоров представляют собой сопряженные молекулы с концевыми электронодонорной и электроноакцепторной группами, связанными между собой π-электронным мостиком. Усиленный NLO-отклик органических хромофоров можно объяснить эффективной настройкой и изменением межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий посредством молекулярной инженерии. В частности, внутримолекулярный перенос заряда между сильными донорными и акцепторными группами способствует усилению гиперполяризуемости на молекулярном уровне. Соединения на основе сопряженной структуры облегчают перенос электронов между донорной и акцепторной группами, вызывая эффективную делокализацию π-электронов и, следовательно, высокую нелинейность. С помощью этой конструкции донор-π-мостик-акцептор (D-π-A) легко конструировать новые структуры хромофоров, расширять спектры поглощения, регулировать уровни энергии ВЗМО и НВМО и завершать внутримолекулярное разделение заряда. Проблемой остается разработка новых оперативных и информативных методов контроля свойств как отдельных компонентов будущих НЛО хромофоров - отдельных строительных блоков (как донорных, так и акцепторных, так и π-мостика), так и push-pull системы в целом, что позволяло бы осуществлять прогнозирование перспективности применения структурных фрагментов НЛО хромофоров, их свойств, в том числе переноса заряда, обратимости переноса электронов, значений энергий граничных орбиталей и т.д. Электрохимические методы являются многообещающими, поскольку позволяют быстро извлекать необходимую информацию о редокс-свойствах вещества. Современный математический аппарат позволяет проводить моделирование и расчет энергетических характеристик, скоростей переноса электрона и т.д., на основании которых возможно прогнозировать свойства НЛО хромофоров, установить влияние донорной группы на величину энергетической щели ( $\Delta E_g$ ), сольватохромный эффект и т.д. Новые возможности представляет твердофазная электрохимия хромофоров в полимерной матрице, установление эффекта полимера, его природы на редокс- и НЛО свойства хромофора. В докладе обсуждаются новые данные по разработке электрохимических подходов для отбора и оценки эффективности компонентов НЛО хромофоров D-π-A'-π-A со сложной структурой π-электронного мостика, содержащего вспомогательную акцепторную группу, A', перспективных для применения в фотонике и органической электронике.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-29-0800.

# ДИЗАЙН И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Co, Ni и Fe С ПРОТОН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ В БИОМИМЕТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Будникова Ю.Г., Хризанфорова В.В.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
yulia@iopc.ru*

Острая потребность в новых, эффективных и дешевых химических катализаторах обусловлена требованиями формирующегося "зеленого" поля химии. Рациональный дизайн, совершенствование и создание новых биомиметических каталитических систем, подражающих действию металлоэнзимов и биологических нанореакторов должно базироваться на каркасных структурах, содержащих координирующие P,N,S-атомы, связанные с атомами переходного неблагородного металла (Co, Ni, Fe), и образующих некоторые полости во второй координационной сфере из макроциклов и редокс-активных «неинноцентных» лигандов.

В докладе обсуждаются возможности создания новых биоинспирированных гомогенных металлических катализаторов, понимания химических принципов, на которых основана реакционная способность биологического активного сайта, и использование новых синтетических подходов для модификации катализатора, что позволит осуществить в мягких условиях редокс-процессы окисления-восстановления водорода в подражание гидрогеназам и процессы связывания CO<sub>2</sub> в подражание другим металлоэнзимам на матрице металлокомплекса, в частности, моно и биядерных комплексах кобальта, никеля, железа. Рассмотрены результаты исследования, связанного с выбором структур лигандов и комплексов металлов подгруппы никеля (Co, Ni, Fe) на их основе, позволяющих осуществлять в мягких условиях редокс-процессы окисления водорода H<sub>2</sub>/восстановления H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> (в подражание гидрогеназам), окислительное присоединение и восстановительное присоединение – превращения на матрице металлокомплекса в условиях обмена электронами (в подражание редуктазам и оксидазам, формат дегидрогеназам, CO дегидрогеназам). Установлены изменения в структуре, координационном числе металла и реакционной способности, зависимые от редокс-состояния, для определения решающих факторов для наибольшей каталитической эффективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-03-00084.



# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ *N*-(ПИРАЗИН-2-ИЛ) $\alpha$ -ФЕНИЛМЕЗИТИЛФОСФИНОГЛИЦИНА И ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА НА ЕГО ОСНОВЕ МЕТОДАМИ $^{31}\text{P}$ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИОНИЗАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕМ

Бузюрова Д.Н.<sup>1</sup>, Софьичева О.С.<sup>1</sup>, Нестерова А.А.<sup>1,2</sup>, Кагилев А.А.<sup>1,2</sup>, Гафуров З.Н.<sup>1</sup>,  
Бабаев В.М.<sup>1</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088 Казань, Россия.

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия.

[daina.buziurova@iopc.ru](mailto:daina.buziurova@iopc.ru)

Изменение электронной плотности на фосфоре в фосфорорганических лигандах, принимающих участие в гомогенной олигомеризации этилена в сочетании с комплексами Ni(0), способно оказывать влияние на  $\beta$ -H-отщепление и, как следствие, влиять на стадию роста и обрыва цепи [1,2], поэтому в рамках настоящей работы получена новая  $\alpha$ -фосфино- $\alpha$ -аминокислота с несимметричными заместителями при атоме фосфора.

Мониторинг реакции трехкомпонентной конденсации фенилмезитилфосфина, 2-аминопиразина и моногидрата глиоксиловой кислоты методами  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР) показал, что процесс образования новой  $\alpha$ -фосфино- $\alpha$ -аминокислоты *N*-(пиразин-2-ил)  $\alpha$ -фенилмезитилфосфиноглицина **1** протекает ступенчато через основной промежуточный интермедиат – аммониевую соль фенилмезитилфосфиногликолята **1a**. Масс-спектрометрическое исследование показало наличие пика интермедиата **1a**, подверженного быстрому процессу окисления,  $[\text{M}+\text{H}]^+$  с  $m/z$  319.1 в положительном и  $[\text{M}-\text{H}]^-$  с  $m/z$  317.0 в отрицательном режимах через 1.5 часа после начала реакции и одновременное появление пика продукта **1**  $[\text{M}+\text{H}]^+$  с  $m/z$  380.1 в положительном и  $[\text{M}-\text{H}]^-$  с  $m/z$  378.1 в отрицательном режимах, что свидетельствует о ступенчатом механизме образования. Кроме того, осуществлен препаративный электролиз с участием **1** и  $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})_2]$  в электрохимической ячейке в ДМФА в отсутствие специально добавленного фонового электролита. Полученный раствор изучили методом масс-спектрометрии ИЭР. Было обнаружено, что на масс-спектре раствора после электролиза присутствует пик с  $m/z$  608.2, соответствующий протонированному никельорганическому комплексу на основе **1**, экспериментальное изотопное распределение которого согласуется с теоретическим изотопным распределением.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Heinicke J., Köhler M., Peulecke N., He M., Kindermann M., Keim W., Fink G. *Chemistry–A European Journal*, **2003**, 9(24), 6093.
2. Bekmukhamedov G.E., Sukhov A.V., Kuchkaev A.M., Yakhvarov D.G. *Catalysts*, **2020**, 10(5), 498.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-29-08051.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ O, N, S – ФЕРРОЦЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА

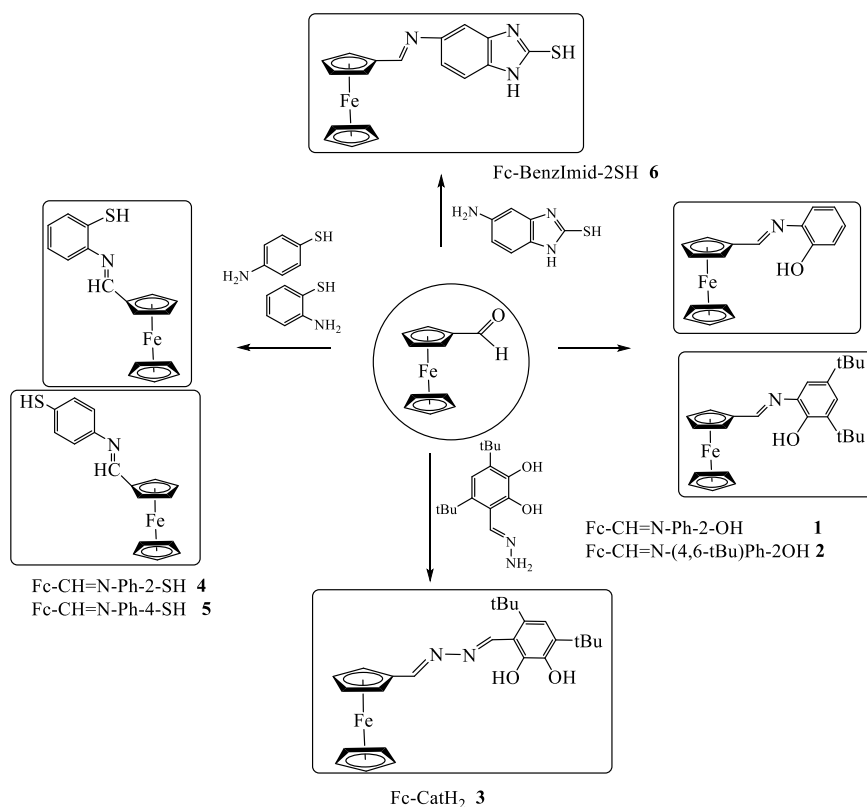
Бурмистрова Д.А.<sup>1</sup>, Смолянинов И.В.<sup>2</sup>, Поддельский А.И.<sup>3</sup>,  
Арсеньев М.В.<sup>3</sup>, Охлобыстин А.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия  
414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, д. 16.

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской  
академии наук, Ростов-на-Дону, Россия  
344006, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

<sup>3</sup> Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии  
наук, Нижний Новгород, Россия  
603137, Россия, г. Н. Новгород, ул. Тропинина, 49  
burmistrova.da@gmail.com

Основания Шиффа являются удобными строительными блоками, позволяющими конструировать широкий набор веществ с заданными свойствами путем варьирования различных редокс-активных групп. Получены ферроцилсодержащие основания Шиффа (**1-6**), сочетающие металлоорганический фрагмент с пирокатехиновой, (тио)фенольной группой, изучены электрохимические превращения синтезированных соединений.



Обнаружено, что электроактивация ферроцилной группы в результате внутримолекулярного переноса электрона приводит к внутримолекулярной циклизации с образованием бензоксазолов, бензотиазолов (**1, 2, 4**), способствует окислению концевых тио-групп и формированию дисульфидов (**5, 6**), ведет к превращению пирокатехинового фрагмента в *o*-бензохиноновый (**3**).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-29-08003.

## ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ ТИЕТАНОКСИДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Валиева А.Р., Шарипов И.М., Магадеева Г.Ф., Клен Е.Э., Халиуллин Ф.А.

Бакирский государственный медицинский университет  
450008, г.Уфа, ул. Ленина, 3;  
enfisfarm@mail.ru

С целью поиска новых биологически активных соединений нами синтезирован ряд тиетаносодержащих производных гетероциклов с различной степенью окисления серы в тиетановом цикле. Было установлено, что среди полученных соединений тиетаноксидсодержащие производные проявляют *цис-транс*-изомерию, изомеры которых отличаются положением S=O в тиетановом цикле относительно гетероциклического заместителя (схема 1) [1].

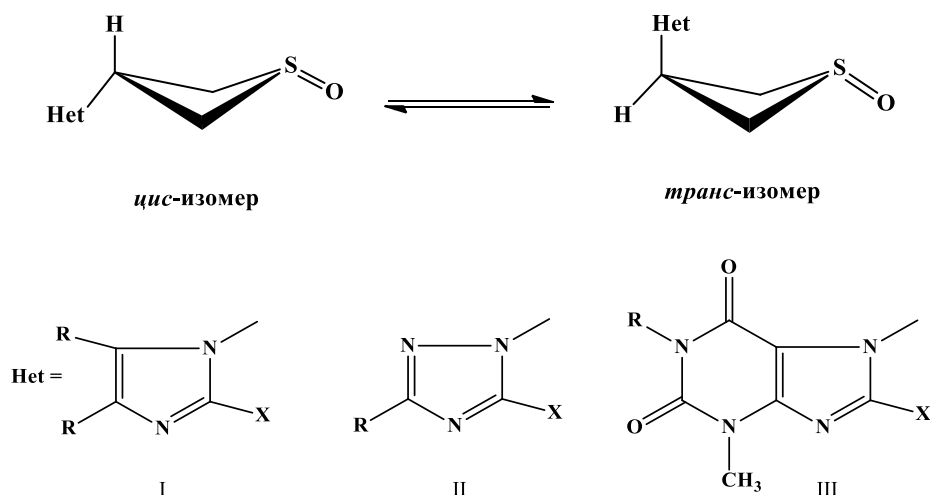


Схема 1. *Цис*- и *транс*-изомеры тиетаноксидсодержащих производных гетероциклов

Среди синтезированных производных гетероциклов только некоторые из изомеров удалось получить в чистом виде, что позволяет изучить как конформационное равновесие, так и условия и механизм перехода одних изомеров в другие. Диметилловый эфир 2-бром-1-(1-оксотиетанил-3)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты и его производные, производные 3,5-дибром-1-(1-оксотиетанил-3)-1,2,4-триазола выделены в виде смеси *цис-транс*-изомеров, в то время как среди синтезированных производных 2,4,5-трибром-1-(1-оксотиетанил-3)имидазола и 8-бром-3-метил-7-(1-оксотиетанил-3)ксантина выделен только один вид изомера. *Цис-транс*-изомерия синтезированных соединений была подтверждена данными ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии. Так, в ЯМР<sup>1</sup>H спектре диметиллового эфира 2-бром-1-(1-оксотиетанил-3)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты наблюдаются сигналы протонов тиетаноксидного цикла и двух ОСН<sub>3</sub>-групп *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении приблизительно 6:1 соответственно [2].

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Block E. Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Thietanes, Thietes and Fused-ring Derivatives. Eds A.R. Katritzky, C.W. Rees. Oxford-N.-Y.: Pergamon, 1997, 7, 423.
2. Халиуллин, Ф.А. Гидразинолиз диметилловых эфиров 1-тиетанилзамещенных 2-бромимидазол-4,5-дикарбоновых кислот / Ф.А. Халиуллин, А.Р. Валиева, Г.Ф. Магадеева // Журнал органической химии.- 2015.- Т.51.- № 1.- С. 94-97.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КО-ЛОКАЛИЗАЦИИ ЛИПОСОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОННЫМИ ПАВ, С МИТОХОНДРИЯМИ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК

Васильева Л.А.<sup>1,2</sup>, Кузнецова Д.А.<sup>1</sup>, Гайнанова Г.А.<sup>1</sup>, Бахтияров Д.И.<sup>3</sup>, Галкина И.В.<sup>3</sup>, Сибгатуллина Г.В.<sup>4</sup>, Самигуллин Д.В.<sup>4</sup>, Лукашенко С.С.<sup>1</sup>, Петров К.А.<sup>1,3</sup>, Захарова Л.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Российская федерация, Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия,

420015, Российская федерация, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

<sup>3</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия

420008, Российская федерация, Казань, ул. Кремлёвская, д. 18

<sup>4</sup>Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420111, Российская федерация, Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31

lkely@bk.ru

Поиск эффективных наноконтейнеров для доставки лекарственных средств, в том числе для лечения онкологических заболеваний, является актуальным направлением наномедицины. На сегодняшний день большую популярность приобретает разработка транспортеров с внутриклеточным нацеливанием, например, на митохондрии. Таргетность в данном случае основана на электростатическом притяжении положительно заряженных липосом к отрицательно заряженной мембране митохондрий.

Целью настоящей работы являлся сравнительный анализ ко-локализации липосом, модифицированных двумя типами катионных ПАВ с делокализованным положительным зарядом, а именно с имидазольной головной группой и гидроксипропилильным фрагментом и трифенилфосфониевой головной группой при мольном соотношении ПАВ/липид, равном 1:50.

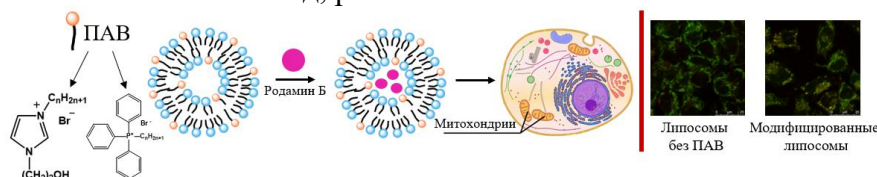


Рис. 1. Схема эксперимента

Были получены катионные липосомы с высокими значениями эффективности инкапсулирования (40-60%) флуоресцентного зонда родамина Б. Системы имели положительный дзета-потенциал на уровне 40-55 мВ и были стабильны в течение 2-3 месяцев. С использованием метода конфокальной микроскопии проведен анализ ко-локализации липосом, загруженных родамином Б, с митохондриями двух опухолевых клеточных линий: аденокарциномы двенадцатиперстной кишки (Hu Tu 80) и карциномы легкого (A-549). Количественный анализ коэффициента Пирсона показал, что модификация липосом катионными ПАВ способствует более высокой степени колокализации липидных формулировок с митохондриями опухолевых клеток по сравнению с немодифицированными липосомами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 19-73-30012.

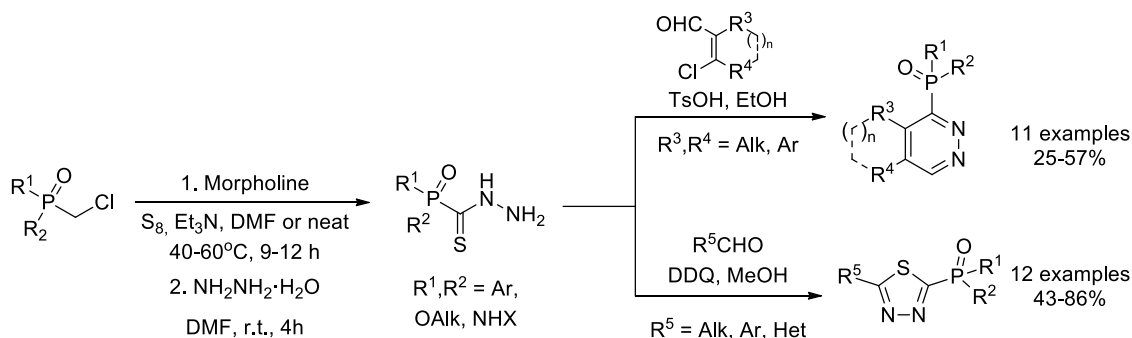
# СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОРИЛЗАМЕЩЕННЫХ N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Волкова Ю.А., Козлов М.А., Комков А.В., Заварзин И.В.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
119991 Москва, Ленинский просп. 47.  
yavolkova@gmail.com

Фосфорилзамещенные гетероциклы представляют интерес, как соединения, обладающие широким спектром биологической активности и рядом практически важных свойств [1]. Среди фосфорилзамещенных пяти- и шестичленных N-гетероциклов обнаружены эффективные противовоспалительные, нейропротекторные и противораковые агенты. Кроме того, фосфорилзамещенные гетероциклы широко применяются в металлокомплексном катализе в качестве лигандов. Высокая практическая значимость фосфорилзамещенных гетероциклов обуславливает актуальность разработки для них новых синтетических подходов.

Исходя из полученных ранее результатов [2] и основываясь на химии тиогидразидов, нами был предложен и впервые получен новый класс реагентов для синтеза фосфорилсодержащих гетероциклических соединений – гидразиды фосфорилтиоуравьиной кислоты. Было найдено, что их взаимодействие с альдегидами в окислительных условиях позволяет получать 2-фосфорил-1,3,4-тиадиазолы. Кроме того, показана возможность их трансформации в 3-фосфорил-1,2-пиридазины в реакции с β-хлорвинилальдегидами. Обе трансформации носят общий характер для алифатических, ароматических и стероидных альдегидов.



## ЛИТЕРАТУРА

- (a) Eto M. *Organophosphorus pesticides*. CRC press: 2018. (b) George A., Veis A. Phosphorylated proteins and control over apatite nucleation, crystal growth, and inhibition. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4670.
- (a) Kozlov M., Kozlov A., Komkov A., Lyssenko K., Zavarzin I., Volkova Y. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 2904. (b) Kozlov M., Komkov A., Losev T., Tyurin A., Dmitrenok A., Zavarzin I., Volkova Y. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 11533. (c) Komkov A.V., Komendantova A.S., Menchikov L.G., Chernoburova E.I., Volkova Y.A., Zavarzin I.V. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3734.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 18-73-00321.

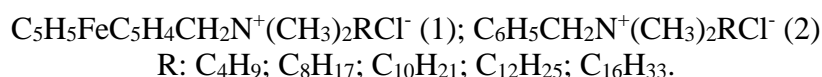
## БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛЬНЫМ И БЕНЗИЛЬНЫМ КАТИОНАМИ

Ворончихина Л.И., Журавлев О.Е., Суворова А.М.

*Тверской государственный университет  
170002, г. Тверь, пер. Садовый, 35  
Zhuravlev.OE@tversu.ru*

Ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой четвертичные соли алифатических либо гетероциклических аминов, в последнее время привлекают к себе внимание на предмет использования их в «зеленой» химии, в области органического синтеза, в производстве полимерных материалов и др. Внимание к ионным жидкостям связано с их исключительным набором свойств, главными из которых являются: низкое давление насыщенных паров, широкий интервал жидкого состояния, термическая и электрохимическая устойчивость, высокая электропроводность, негорючесть. Относительно антимикробной активности ИЖ в литературе сравнительно мало работ, и они в основном посвящены ионным жидкостям на основе солей имидазолия. Известно, что на биологическую активность оказывает влияние как природа катиона, так и аниона, поэтому введение в структуру катиона ИЖ нетрадиционных заместителей, например, ферроценилметильного радикала, может привести к изменению антимикробной активности ионной жидкости.

В данной работе представлены результаты исследований антимикробной активности ИЖ, различающихся структурой катиона, а именно содержащие бензильный и ферроценилметильный радикалы при одинаковом анионе Cl<sup>-</sup>. Ферроценилметильные ИЖ (1) получены кватернизацией алкилхлоридами N,N-диметиламинометилферроцена, бензильные ИЖ (2) получены кватернизацией диметилбензиламина:



Антимикробная активность синтезированных ИЖ изучена в отношении шести видов микроорганизмов – стафилококка, антропоида, препарата 209, сенной палочки, E.ColiO<sub>55</sub>, E.ColiO<sub>24</sub>. Изучена степень чувствительности грам - положительных и грам – отрицательных микроорганизмов к исследованным ИЖ, взятых в сухом виде, а также разбавленных от 2,5 мг/мл до 0,08 мг/мл. Установлено, что ферроценилметильные производные ИЖ проявляют большую активность в растворе (зона подавления роста 25-30 мм) нежели в сухом виде, однако их активность остается на уровне бензалкония (R=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> в (2)). В отличие от бензильных производных, ферроценильные ИЖ проявляют одинаково высокую активность по отношению как к грам – положительным, так и грам – отрицательным микроорганизмам в предельно низких концентрациях, что дает основания предполагать наличие у этих соединений широкого спектра антимикробного действия.

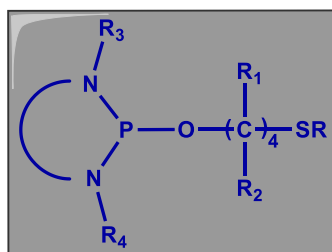
# ***P,S*-БИДЕНТАТНЫЕ 1,3,2-ДИАЗАФОСФОЛИДИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ 1,4-ТИОЭФИРОСПИРТОВ ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОГО АЛЛИЛИРОВАНИЯ**

Гаврилов В.К., Трунина В.М.

Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, 390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46  
[saturayb@yandex.ru](mailto:saturayb@yandex.ru)

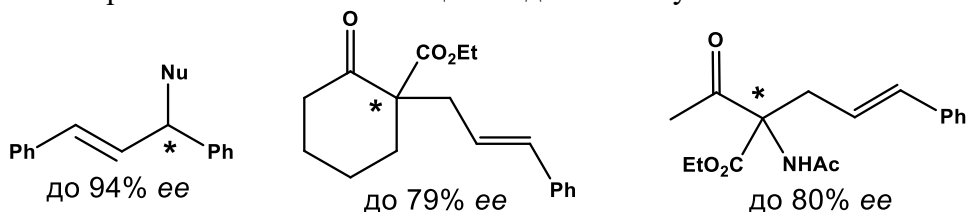
*P,S*-бидентатные лиганды фосфитной природы составляют немногочисленную группу хиральных индукторов, применяемых в металлокомплексном катализе. Все известные хиральные *P,S*-бидентатные лиганды фосфитного типа располагают однотипными фосфорными центрами на основе биснафтолов, бисфенолов либо фенола. В литературе описан только один пример синтеза и применения в асимметрическом катализе *P,S*-бидентатного диамидофосфита [1].

Прямым фосфорилированием различных 1,4-тиоэфирспиртов получена небольшая библиотека неизвестных ранее *P,S*-бидентатных диамидофосфитных лигандов, в том числе располагающих асимметрическими атомами фосфора в составе 1,3,2-диазафосфолидиновых циклов.



Новые лиганды легко очищаются методом флэш-хроматографии, способны к длительному хранению в сухой атмосфере и могут быть наработаны в количестве нескольких граммов. Их строение было доказано с привлечением данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  (в т. ч. методов двумерной ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC и  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC) и элементного анализа.

Они протестированы в Pd-катализируемых реакциях аллильного алкилирования и аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата с участием диметилмалоната и пирролидина, а также в Pd-катализируемом алкилировании циннамилацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом и этил-2-ацетиамидо-3-оксобутаноатом.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Gavrilov K.N., Chuchelkin I.V., Zheglov S.V., Firsin I.D., Zimarev V.S., Gavrilov V.K., Maximychev A.V., Perepukhov A.M., Goulioukina N.S. *Mendeleev Commun.*, **2020**, *30*, 31-33.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 19-13-00197.

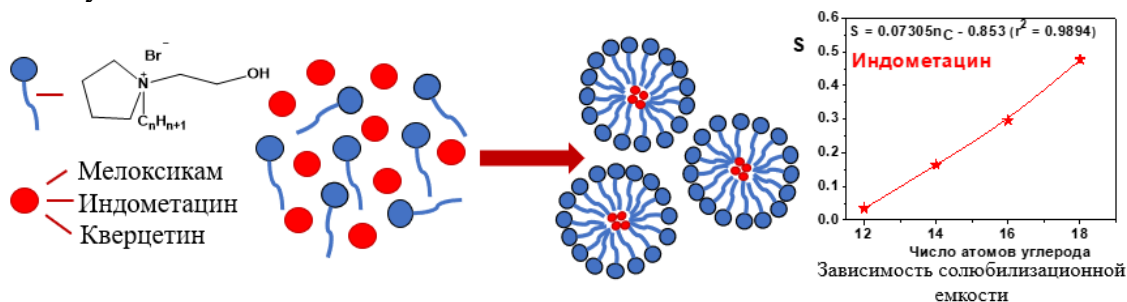
# СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ МИЦЕЛЛЯРНЫМИ РАСТВОРАМИ 1-АЛКИЛ-1-(2- ГИДРОКСИЭТИЛ)ПИРРОЛИДИНИЙ БРОМИДОВ

Гайнанова Г.А., Васильева Л.А., Валеева Ф.Г., Васильева Э.А., Лукашенко С.С.,  
Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8  
ggulnara@bk.ru*

Известно, что более 40% лекарственных средств нерастворимы в воде, а это определяет их пониженную биодоступность. Поэтому повышение растворимости лекарств с помощью различных методик является актуальной задачей. Использование мицеллярных систем – одно из направлений преодоления нерастворимости в воде большого ряда лекарственных веществ. Дополнительным преимуществом использования мицелл в качестве носителей является то, что такие композиции можно реализовать в промышленных масштабах.

В настоящей работе была исследована солюбилизационная емкость ряда пирролидиниевых ПАВ (ППАВ- $n$ , где  $n = 12, 14, 16, 18$ ), содержащих гидроксиэтильную группу, по отношению к нестероидным противовоспалительным препаратам индометацину и мелоксикаму, а также к соединению с антиоксидантными свойствами кверцетину.



**Рис. 1.** Солюбилизация лекарственных веществ в присутствии ППАВ.

Для мицеллярных растворов пирролидиниевых амфифилов спектрофотометрическим методом получены значения солюбилизационной емкости по отношению к плохо растворимым в воде лекарственным веществам. Солюбилизация кверцетина и мелоксикама в присутствии ППАВ- $n$  была исследована в ацетатном буфере при  $\text{pH} = 4.4$ , а индометацина – в водном растворе. Показано, что увеличение длины алкильного радикала приводит к возрастанию солюбилизационной емкости агрегатов. Для индометацина зависимость солюбилизационной емкости от числа атомов углерода в алкильном радикале имеет линейный характер с коэффициентом корреляции, равным 0.9894, а для кверцетина и мелоксикама проходит через максимум, который наблюдается для гексадецильного производного. Кроме того, для индометацина показана возможность его солюбилизации предмицеллярными агрегатами ППАВ-16 и ППАВ-18.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160015.



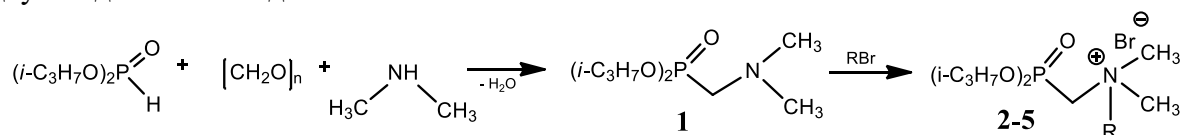
# СИНТЕЗ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Гайнеев А.М., Давлетшин Р.Р., Осипова Е.В., Галкина И.В.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, 420008, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 29/1.  
gajjnee@mail.ru

В настоящее время значительный прогресс достигнут в понимании механизмов антибактериального действия антисептиков и дезинфицирующих средств, среди которых получили широкое распространение и показали высокую эффективность четвертичные аммониевые соли (ЧАС). Однако, антимикробное действие препаратов со временем снижается, ввиду развития резистентности у патогенных микроорганизмов, что служит стимулом для поиска новых соединений, обладающих высоким антимикробным действием [1,2]

Нами была получена серия простых фосфорилированных четвертичных аммониевых солей – соединений, обладающих потенциальным биологическим действием. Мы предполагаем, что введение фосфорильной группы в остов ЧАС может увеличить их биологическую активность, ввиду сходства их структуры с фосфолипидной мембраной бактерий. Фосфорилированные ЧАС получали по двухстадийной методике синтеза:



R=n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, n-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, n-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>

На первой стадии для получения аминофосфоната **1** нагревали смесь водного диметиламина, бензола и параформа до растворения последнего, а затем добавляли диизопрропилфосфит.

В реакции алкилирования нами были использованы высшие бромалканы, поскольку введение одного или двух длинноцепочечных алкильных радикалов в кватернизированный атом азота молекулы ЧАС, приводит к возникновению у соединения антимикробных свойств [3].

На второй стадии, полученный аминофосфонат **1** нагревали с бромалканами в среде пропанола-2 в течение нескольких часов при температуре 50-60°C. Полученные продукты **2-5** были очищены и охарактеризованы комплексом физических методов исследования: ЯМР <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным анализом, ТГ и ДСК-анализом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Obłąk E., Piecuch A., Guz-Regner K., Dworniczek E. *FEMS Microbiology Letters*, **2014**, 350, 190-198.
2. Галкина И.В., Бахтиярова Ю.В., Бахтияров Д.И., Ившин К.А., Краснюк И.И., Герасимов А.В., Катаева О.Н., Галкин В.И. *Журнал общей химии*, **2017**, 87, 1419-1423.
3. Shelton R.S., van Campen M.G., Tilford C.H., Lang C.H., Nisonger H.C., Bandelin L., Rubenkoenig F.J., Rubenkoenig H.L. *Journal of the American Chemical Society*, **1946**, 68, 753-755.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-90255.

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) НА ОСНОВЕ 10-АРИЛ-5,10-ДИГИДРОФЕНАРСАЗИНОВ С ПИРИДИЛЬНЫМ СО-ЛИГАНДОМ

Галимова М.Ф.<sup>1</sup>, Бегалиев Т.А.<sup>2</sup>, Зуева Е.М.<sup>2</sup>, Добрынин А.Б.<sup>1</sup>,  
Мусин Р.Р.<sup>2</sup>, Мусина Э.И.<sup>1</sup>, Карасик А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова - ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия

420015, Россия, г. Казань ул. К.Маркса, д. 68

milya1949@mail.ru

Люминесценция комплексов меди(I) с органическими лигандами, как правило, обусловлена кластер-центрированными, лиганд-центрированными и межлигандными переходами (LLCT), а также переходами с переносом заряда между металлоцентром и лигандами (MLCT, (M+X)MLCT). Это означает, что можно настраивать эмиссию комплексов путем подбора соответствующих лигандов. Недавно нами были получены биядерные комплексы меди (I) на основе 10-(арил)феноксарсинов [1], которые не проявили видимой люминесценции. В данной работе представлен синтез сходных биядерных комплексов меди (I) на основе 5,10-дигидрофенарсазинов, содержащих в качестве со-лиганда пиридин.

Комплексы меди (I) **1-4** были получены взаимодействием иодида меди и 10-(арил)-5,10-дигидрофенарсазинов **L1-L4** в эквимолярном соотношении в пиридине при комнатной температуре (схема 1). Структура полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и данными элементного анализа. Окончательно структура комплексов подтверждена методом РСА, согласно которому в полученных комплексах реализуется *транс*-ориентация однотипных лигандов по отношению к плоскости Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.

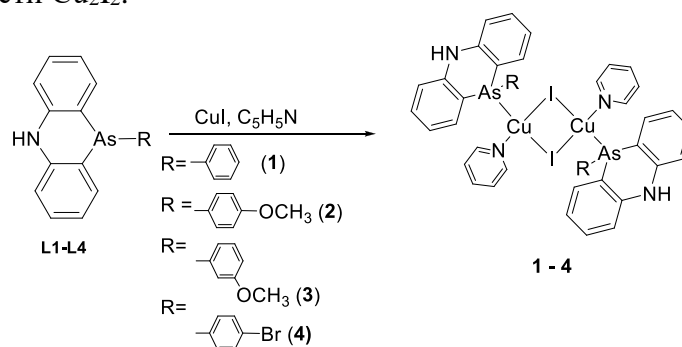


Схема 1.

Комплексы **1-4** обладают люминесценцией ( $\lambda_{\text{макс}}=511-557$  нм) при УФ-облучении в твердом состоянии. Согласно квантово-химическим расчетам установлено, что полоса люминесценции обусловлена (X,M)PyCT переходом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Musina E.I., Galimova M.F., Musin R.R., Dobrynin A.B., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A., Karasik A.A., Sinyashin O.G. *ChemistrySelect*, **2017**, 2, 11755 – 11763.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160022.

# МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) НА ОСНОВЕ 10-(АРИЛ)ФЕНОКСАРСИНОВ

Галимова М.Ф.<sup>1</sup>, Бегалиев Т.А.<sup>2</sup>, Зуева Е.М.<sup>2</sup>, Кондрашова С.В.<sup>1</sup>, Латыпов Ш.К.<sup>1</sup>,  
Добрынин А.Б.<sup>1</sup>, Мусин Р.Р.<sup>2</sup>, Мусина Э.И.<sup>1</sup>, Карасик А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова - ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия  
420015, Россия, г. Казань ул. К.Маркса, д. 68  
milya1949@mail.ru

Комплексы платины(II) с органическими лигандами признаны одними из лидеров в люминесценции, поскольку обладают рядом преимуществ, таких как высокая стабильность, излучение в видимой области, высокие квантовые выходы излучения и длительное время жизни в возбужденном состоянии [1], что делает их перспективными для использования в качестве люминофоров для OLED (органических светоизлучающих устройств) [2,3] и других люминесцентных устройств [4].

Нами были получены дихлоридные и диiodидные комплексы платины (II) на основе 10-(арил)феноксарсинов (Схема 1). Строение полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и данными элементного анализа. Окончательно структура комплексов подтверждена методом РСА, согласно которому комплексы **1-3** имеют *цис*-строение, а комплексы **4-6** – *транс*-строение. Методом спектроскопии ЯМР было обнаружено, что комплексы платины(II) проявляют *цис/транс*-изомерию в растворе.

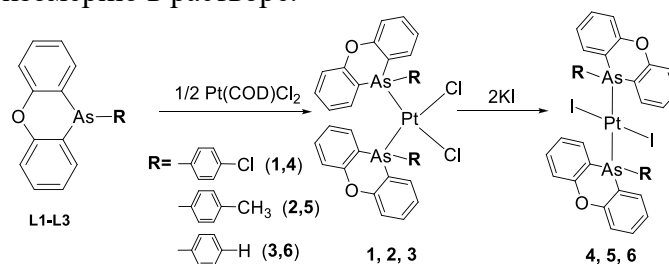


Схема 1.

Оказалось, что *цис*-комплексы **1-3** не проявляют видимой люминесценции, тогда как *транс*-комплексы **4-6** обладают интенсивной красной люминесценцией ( $\lambda_{\text{макс}}=661-669$  нм) при УФ-облучении в твердом состоянии. Согласно квантово-химическим расчетам установлено, что полоса люминесценции обусловлена d-d\* переходом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mauro M., Aliprandi A., Septiadi D., Kehra N.S., Cola L.D. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 4144-4166.
2. Garner K.L., Parkes L.F., Piper J.D., Williams J.A.G. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 476-487.
3. Pittkowski R., Strassner T. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2018**, *14*, 664-671.
4. Shou R.-E., Chai W.-X., Song L., Qin L.-S., Shi H.-S., Wang T.-G. *J. Cluster Sci.*, **2017**, *28*, 2185-2203.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90061.

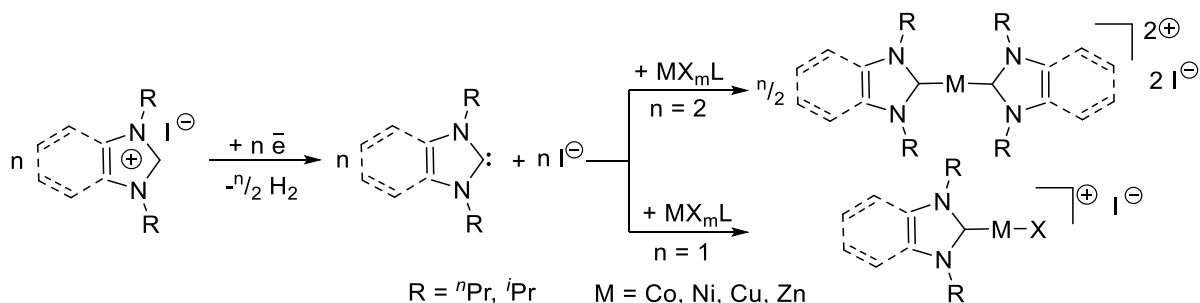
# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ *N*-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЗДНИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гафуров З.Н.<sup>1</sup>, Кантюков А.О.<sup>1</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, ул. Академика Арбузова, д. 8

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия, 420008, ул. Кремлевская, д. 18.  
zulfargo@gmail.com

Уникальные свойства *N*-гетероциклических карбенов, такие как их изолобальное сходство с фосфинами, низкая токсичность, сильно выраженные  $\sigma$ -донорные свойства и легко настраиваемые электронные и стерические эффекты (при варьировании заместители при атоме азоте), делают их незаменимыми лигандами в координационной химии. Комплексы переходных металлов, содержащие *N*-гетероциклические карбены играют важную роль в химии материалов, медицине и, особенно, в области гомогенного катализа [1,2]. На сегодняшний день, основным методом получения комплексов переходных металлов с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами является реакция переметаллирования с использованием комплексов серебра (I) [1].



**Схема 1.** Электрохимический синтез новых *N*-гетероциклических карбеновых комплексов поздних переходных металлов.

В настоящей работе представлен новый метод синтеза *N*-гетероциклических карбеновых комплексов поздних переходных металлов (кобальта, никеля, меди и цинка), основанный на использовании электрохимического подхода (Схема 1). Преимуществами такого метода являются следующие: синтез протекает при комнатной температуре и в одну стадию, вместо комплексов металлов в качестве прекурсоров применяется обычная металлическая пластина, используемая в качестве электрохимически растворимого анода. В качестве растворителя используется ацетонитрил, а растворенная в нем соль имидазолия несет функции как источника *N*-гетероциклического карбена, так и фонового электролита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гафуров З.Н., Кантюков А.О., Кагилев А.А., Балабаев А.А., Сияшин О.Г., Яхваров Д.Г. *Изв. Акад. наук, сер.хим.*, **2017**, 66 (9), 1529-1535.
2. Luconi L., Gafurov Z., Rossin A., Tuci G., Sinyashin O., Yakhvarov D., Giambastiani G. *Inorg. Chim. Acta.*, **2018**, 470, 100-105.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90288.

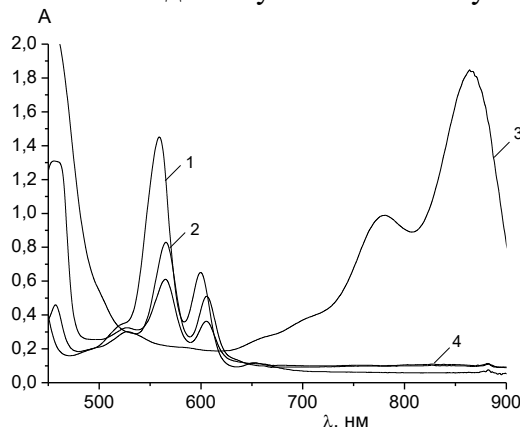
# ПИРИДИН И ИМИДАЗОЛ КАК РЕГУЛЯТОРЫ ТАУТОМЕРИЗАЦИИ МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА ЦИНКА В РАСТВОРЕ

Глазкова М.Е., Агеева Т.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,  
Россия  
153035, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.  
mega2010@mail.ru

Металлопорфирины обладают выдающимися свойствами, в том числе, способностью образовывать изопорфирины под действием органических пероксидов [1]. Эти соединения обладают каталитической, биологической активностью, могут быть использованы в органическом синтезе [2]. В настоящее время большой интерес представляет исследование свойств изопорфиринов, а также различных факторов, влияющих на их образование. Нами исследовано влияние экстраординации на способность мезо-тетрафенилпорфирината цинка к образованию таутомеров – металлоизопорфиринов.

Спектральным методом было изучено взаимодействие экстракомплексов мезо-тетрафенилпорфирината цинка с пиридином ((Py)ZnTPP) и имидазолом ((Im)ZnTPP) с пероксидом бензоила (ПБ) в хлороформе при температуре 298 К. При взаимодействии (Py)ZnTPP с ПБ (десятикратный избыток) наблюдается появление полос поглощения в ближней ИК-области, что характерно для образования изопорфиринов, в то время как (Im)ZnTPP с ПБ практически не взаимодействуют в таких же условиях (рисунок).



**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения: 1 – (Py)ZnTPP в  $\text{CHCl}_3$ , 2 – (Im)ZnTPP в  $\text{CHCl}_3$ , 3 – (Py)ZnTPP с добавлением ПБ ( $5,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в  $\text{CHCl}_3$  через 3 часа 40 минут,  $T = 298 \text{ K}$ , 4 – (Im)ZnTPP с добавлением ПБ ( $5,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в  $\text{CHCl}_3$  через 2 часа,  $T = 298 \text{ K}$

Таким образом, образование изопорфиринов можно регулировать координирующими добавками; наличие пиридина или имидазола значительно замедляют процесс образования соответствующих изопорфиринов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Николаева О.И., Румянцева Ю.В., Койфман О.И. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **2011**, 54(3), 104-108.
2. Bhuyan J. *Dalton Trans.*, **2015**, 44(36), 15742-15756.

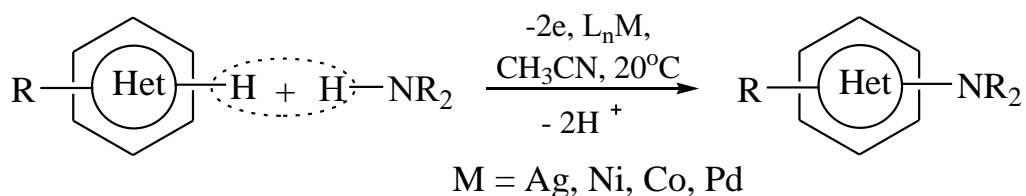
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00986.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Грязнова Т.В., Никаншина Е.О., Холин К.В., Будникова Ю.Г.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, Россия  
tatyana@iopc.ru*

Прямая функционализация С-Н связей обеспечивает наиболее эффективный путь трансформации молекул, что привлекает к ней огромное внимание. Изучение образования связи С-Н путем активации С-Н связей субстрата имеет очень важное значение для органической химии как потенциально более экологически приемлемой альтернативы классическим реакциям кросс-сочетания. Одна из сложнейших проблем в области С-Н замещения, в том числе с участием N-нуклеофилов, заключается в необходимости участия окислителя на стадии восстановительного элиминирования, причем для каждой пары субстратов приходится проводить скрининг. Применение электрохимических методов в ароматическом нуклеофильном замещении водорода позволит повысить атомную эффективность, избежать применения окислителя и, в конечном счете, снизить техногенную нагрузку на окружающую среду, что, безусловно, отвечает требованиям «зеленой» химии. Работа посвящена изучению закономерностей С-Н функционализации гетероароматических соединений в электрохимических условиях для создания удобных каталитических методов конструирования С-Н связей. Мы исследовали электрохимическое окислительное аминирование гетероароматических соединений, производных азолов и пиридинов, вторичными аминами в присутствии некоторых солей переходных металлов. В качестве катализаторов были протестированы соли палладия, никеля, кобальта и серебра. Совместный электролиз смеси ароматического субстрата и вторичного амина в присутствии каталитических количеств соли переходного металла в окислительных условиях при комнатной температуре приводит к 2-аминированным производным гетероароматических азолов, либо пиридинов.



Закономерности электрохимических процессов изучены методами ЦВА, ЭПР и ЯМР-спектроскопии. На основании полученных данных предложен механизм окислительного аминирования гетероароматических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-13-00016.

# ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ С ДИ- И ТЕТРАКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Губанова Ю.О.<sup>1</sup>, Шарутин В.В.<sup>1</sup>, Шарутина О.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия 454080, Пр. Ленина 76,

Реакции пентафенилсурьмы с поликарбонowymi кислотами представляют интерес в связи с тем, что могут приводить к продуктам различного строения. Так взаимодействием пентафенилсурьмы с дикарбонowymi кислотами в зависимости от условий реакции могут быть получены кислые карбоксилаты тетрафенилсурьмы, либо карбоксилаты *бис*(тетрафенилсурьмы) [1,2]. Производные тетракарбонowych кислот в литературе не описаны.

Взаимодействием пентафенилсурьмы с дифеновой кислотой происходит замещение атома водорода на фрагмент Ph<sub>4</sub>Sb в двух карбоксильных группах с образованием соединения **1** (см. рисунок). Продуктом реакции пентафенилсурьмы с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой является тетраядерное соединение **2** вне зависимости от мольного соотношения реагентов (см. рис.1). Строение соединений **1** и **2** установлено методом рентгеноструктурного анализа.

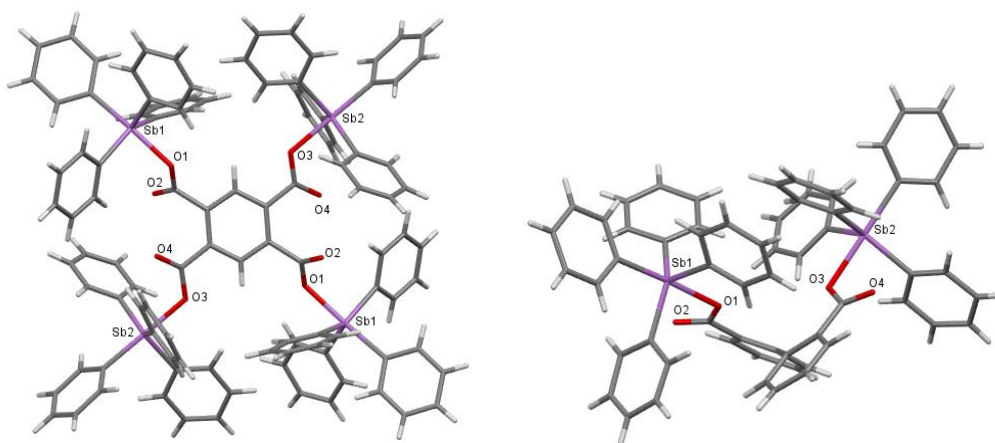


Рис. 1. Молекулярные структуры соединений **1** и **2**

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шарутин В.В., Шарутина, О.К., Губанова Ю.О. *Бутлеровские сообщения*, **2014**, 39(7), 139–141.
2. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Y.O., Bregadze V.I., Glazun S.A., Andreev P.V. *Mendeleev Communications*, **2018**, 28(6), 621–622.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-33-90061.

# СИНТЕЗ, АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ХИРАЛЬНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ТИОМОЧЕВИН, ИХ НИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Гумерова С.К., Никитина К.А., Зиннатуллин Р.Г., Бадеева Е.К., Пашагин А.В., Любина А.П., Сапунова А.С., Волошина А.Д., Катаева О.Н., Метлушка К.Е.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ  
РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
syumbelya07@mail.ru

Известно, что ацилированные тиомочевинны, как сами по себе, так и в составе комплексов являются соединениями с широким спектром биологической активности. Структурные их аналоги – (тио)фосфорилированные тиомочевинны – изучены гораздо в меньшей степени, а хиральные представители этого ряда не изучены вовсе.

Нами были синтезированы и протестированы на биологическую активность ряд хиральных *N*-(тио)фосфорилированных тиомочевин, никелевые комплексы на их основе и некоторые оксазолидины, производные фосфорсодержащих тиомочевин, содержащих свободную гидроксильную группу. Антибактериальная активность *in vitro* изучалась в диапазоне концентраций тестируемых соединений 500-0.97 мкг/мл методом серийных разведений в жидких питательных средах [1]. В качестве тест-объектов использовали культуры грамположительных бактерий: *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*; грамотрицательных бактерий *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*. Оценку цитотоксического действия изучаемого ряда соединений в отношении нормальной и опухолевой клеточных линий проводили путем подсчета жизнеспособных клеток с помощью многофункциональной системы Cytell Cell Imaging (GE Healthcare Life Science, Швеция), используя приложение Cell Viability BioApp.

Было показано, что отдельные представители исследованного ряда соединений проявляют активность по отношению к тест-штаммам грамположительных бактерий (некоторые из них превосходят по антибактериальной активности препарат сравнения в 2-8 раз) [2, 3]. Выявлены также и соединения, проявляющие умеренную цитотоксичность на опухолевой линии М-HeLa, при этом оказавшиеся нетоксичными в отношении линии нормальных клеток печени человека (Chang liver).

Таким образом, нами был синтезирован ряд хиральных фосфорсодержащих тиомочевин и их производных и выявлены соединения, являющиеся потенциальными антибактериальными и противоопухолевыми агентами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волошина А.Д., Семенов В.Э., Стробыкина А.С., Кулик Н.В., Крылова Е.С., Зобов В.В., Резник В.С. *Биоорганическая химия*, **2017**, *43*, 197-204.
2. Metlushka K.E., Sadkova D.N., Shaimardanova L.N., Nikitina K.A., Ivshin K.A., Islamov D.R., Kataeva O.N., Alfonsov A.V., Kataev V.E., Voloshina A.D., Punegova L.N., Alfonsov V.A. *Inorg. Chem. Commun.*, **2016**, *66*, 11-14.
3. Kataeva O.N., Metlushka K.E., Yamaleeva Z.R., Ivshin K.A., Kiiamov A.G., Lodochnikova O.A., Nikitina K.A., Sadkova D.N., Punegova L.N., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Sapunova A.S., Sinyashin O.G., Alfonsov V.A. *Cryst. Growth Des.*, **2019**, *19*, 4044-4056.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-43-160018.



# ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 1-ГИДРОКСИЭТАН-1,1-БИСФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ (HEDP) С МАРГАНЦЕМ(II), ЖЕЛЕЗОМ(III), ГАДОЛИНИЕМ(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Девятов Ф.В., Богатырев О.В.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18  
olbogatyrev@gmail.com*

Интерес к прочным парамагнитным комплексам в настоящее время вызван возможностью их использования в качестве контрастных реагентов (КР) в магнитно-резонансной томографии (МРТ). Введение некоторых комплексов на основе парамагнитных ионов  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Gd^{III}$  в качестве контрастных веществ в МРТ способствует развитию исследования в координационной химии этих ионов металлов. Одним из требований к контрастным агентам является высокая *in vivo* и *in vitro* устойчивость.

Методами рН-потенциометрии, протонной магнитной релаксации и математического моделирования было установлено, что гетероядерные формы системы «Gd(III) – Fe(III) – HEDP» устойчивее гетероядерных комплексов системы «Gd(III) – Mn(II) – HEDP» [1], но менее устойчивы, чем гетероядерные комплексы системы «Fe(III) – Mn(II) – HEDP» [2]. Это связано с существенно меньшим ионным радиусом и большим ионным потенциалом  $Fe^{3+}$  в сравнении с  $Mn^{2+}$ , что приводит к различиям в энергии связей и пространственной координации донорных групп лиганда. Результаты моделирования введения изученных гетероядерных композиций в организм человека (с 1000-кратным разбавлением) демонстрируют доминирование устойчивых гетероядерных форм с высокими значениями коэффициента релаксационной эффективности и практически нулевыми (меньше ПДК) концентрациями свободных катионов, что позволяет рассматривать изученные гетероядерные системы как потенциальные МРТ-контрастные агенты.

В гетероядерных системах «Gd(III) – Fe(III) – HEDP» и «Gd(III) – Mn(II) – HEDP» наблюдается разнообразие и высокая устойчивость гетероядерных комплексов, благодаря чему происходит замещение гомополиядерных форм гадолиния (III) на гетероядерные. Причиной этого может быть существенно меньший радиус 3d- ионов по сравнению с ионом гадолиния (III), что уменьшает межкатионное отталкивание в структуре гетероядерных комплексов. Кроме того, комбинация "жесткого", орбитально контролируемого ковалентного связывания 3d- ионов и "подвижного" электростатического ионного взаимодействия с нуклеофильными центрами лиганда в случае гадолиния (III) приводит к энергетически оптимальным конфигурациям гетероядерных комплексов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Девятов Ф. В., Богатырев О. В., Зарипова Г. И. *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2017**, 11, 2090-2094.
2. Девятов Ф. В., Богатырев О. В., Игнатьева К. А. *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2018**, 8, 1369-1375.

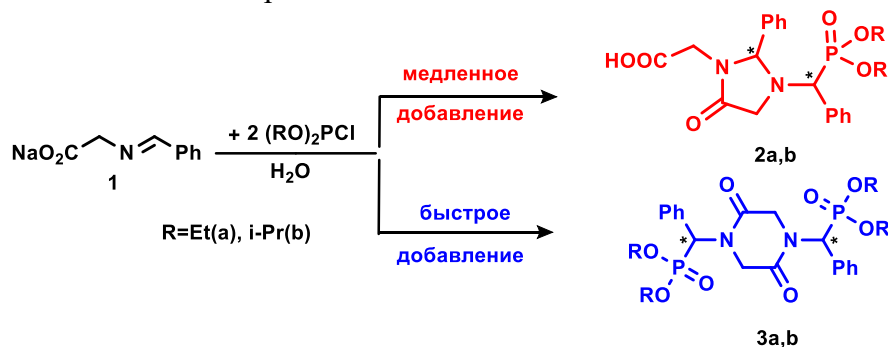
# РЕАКЦИЯ ХЛОРФОСФИТОВ С БЕНЗИЛИДЕНАМИНОАЦЕТАТОМ НАТРИЯ: ПАРАЛЛЕЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,5 ДИКЕТОПИПЕРАЗИНА И ИМИДАЗОЛИДИН-4-ОНА

Димухаметов М.Н.<sup>1</sup>, Данилова Ю.В.<sup>2</sup>, Миронов В.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, ФИЦ "Казанский научный центр РАН", 420088, Казань, ул. Арбузова, д. 8  
tudaris@iopc.ru

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, ул. К.Маркса, д. 68

$\alpha$ -Аминофосфоновые кислоты и их эфиры (а также родственные  $\alpha$ -аминофосфинаты и  $\alpha$ -аминофосфиноксиды) являются изостерами аминокарбоновых кислот, которые имитируют переходное состояние в процессе пептидного расщепления, и обладают высокой и разнообразной биологической активностью [1]. Интерес к химии и биологическим свойствам этих соединений не ослабевает вплоть до настоящего времени. Ранее было показано, что взаимодействие бензилиденаминоацетата натрия с диалкилфосфитами (20°C, CHCl<sub>3</sub>) приводит к образованию 1,4-бис[1-(диалкоксифосфорил)бензил]пиперазин-2,5-дионов (52-58%) [2] и может быть рассмотрено как новый метод получения производных  $\alpha$ -аминоалкилфосфоновых кислот. В данной работе нами представлен новый вариант проведения процесса взаимодействия солей аминокарбоновых кислот с диалкилхлорфосфитами в присутствии воды. Так, при медленном добавлении избытка диалкилхлорфосфита к суспензии бензилиденаминоацетата натрия (**1**) в хлороформе (в отличие от данных работы [2], в которой весь диалкилхлорфосфит был добавлен к соли сразу же), основными продуктами реакции становятся уже не 1,4-бис[1-(диалкоксифосфорил)бензил]пиперазин-2,5-дионы (**3**), а соединения совершенно иной природы – производные имидазолидин-4-она (**2**). Образование подобного рода соединений не известно в химии аминокарбоновых кислот.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Kukhar V.P., Hudson H.R. *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids. Chemistry and Biological Activity*. Chichester. New York. Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto. J. Wiley & Sons, **2000**, 634 p.
2. Dimukhametov M.N., Abaskalova M.A., Davydova E.Yu., Bayandina E.V., Dobrynin A.B., Litvinov I.A., Alfonsov V.A. *Mendeleev Commun.*, **2004**, 14, 35.

# «КУБ ИЛИ ДИМЕР»: ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ $\text{Cu}_2\text{I}_2$ И $\text{Cu}_4\text{I}_4$ С 10-(АРИЛ)ФЕНОКСАРСИНАМИ

Добрынин А.Б.<sup>1,2</sup>, Галимова М.Ф.<sup>1</sup>, Мусина Э.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ», Казань, Россия

420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 10.

E-mail: aldo@iopc.ru

Комплексы галогенидов меди (I) вызывают большой интерес из-за большого разнообразия их фотофизических свойств, связанных со способностью галогенидов меди (I) образовывать различные типы структур [1]. Состав и структура комплексов зависят от геометрии и стерических факторов лиганда, типа растворителя и соотношения «металл – лиганд» [2].

Данная работа посвящена анализу кристаллической структуры иодидных комплексов меди (I) с 10-(арил)феноксарсинами с тетрамерным (кубическим) ядром  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  и димерным ядром  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  (Схема 1).

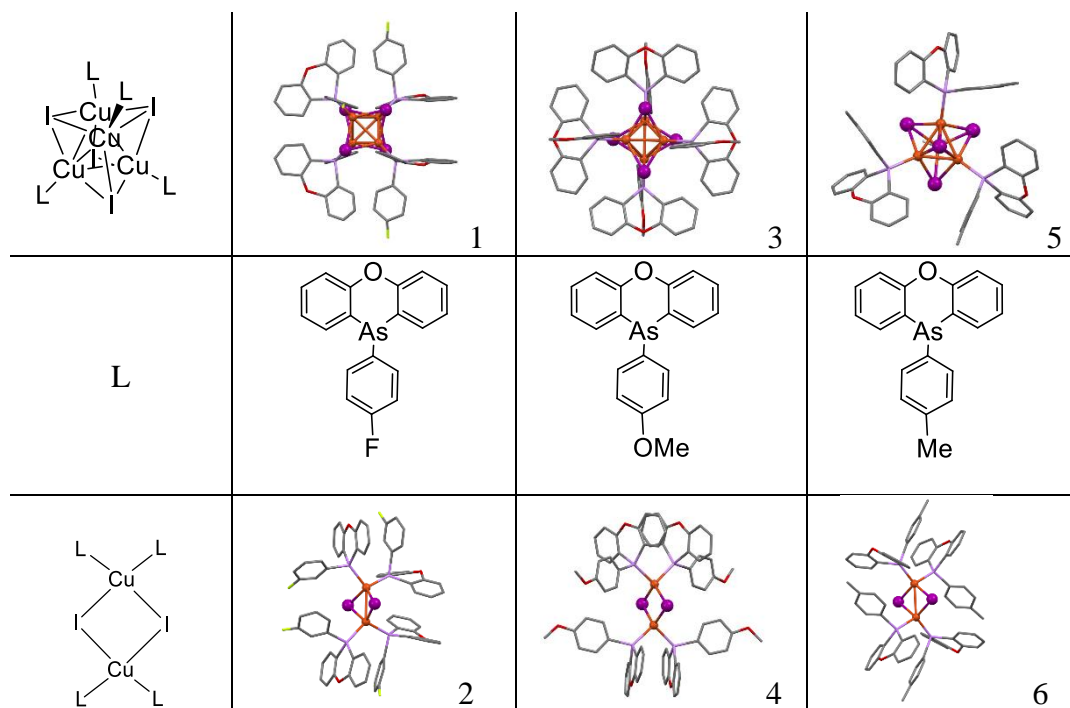


Схема 1.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Benito Q., LeGoff X. F., Nocton G., Fargues A., Garcia A., Berhaut A., Kahlal S., Saillard J.-Y., Martineau C., Trebosc J., Gacoin T., Boilot J.-P., Perruchas S. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 4483-4494.
2. Bartos P., Taborsky P., Necas M. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **2016**, *191*, 645-647.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160022.

# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (I) С 10-М-(АРИЛ)ФЕНОКСАРСИНАМИ

Добрынин А.Б.<sup>1,2</sup>, Галимова М.Ф.<sup>1</sup>, Мусина Э.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ», Казань, Россия

420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 10.

E-mail: aldo@iopc.ru

Комплексы галогенидов меди (I) с органическими лигандами, содержащими различные гетероатомы в качестве донорных центров (S, N, P или As), вызывают большой интерес благодаря разнообразию возможных структур. В частности, для галогенидных комплексов меди характерны следующие типы связывания метал-ион с галогеном: полимерные зигзагообразные цепочки I-Cu-I-Cu-I, лестничные CuI, ромбовидные димеры, четырехъядерные кластеры – кубаны Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> и др. [1,2]. Структура образующихся комплексов зависит как от природы исходного производного меди, так и от стехиометрического соотношения исходных реагентов и наличия координирующего растворителя или со-лиганда.

В данной работе мы обсуждаем особенности структуры комплексов меди (I) с 10-м-(арил)феноксарсинами (Схема 1) и сопоставим с ранее известными комплексами [3].

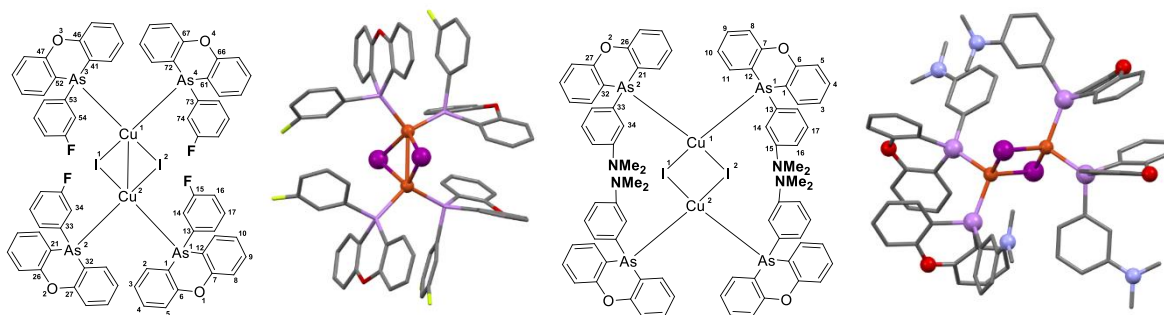


Схема 1.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Добрынин А.Б., Галимова М.Ф., Мусина Э.И., Мингалеева С.В., Карасик А.А. *ЖСХ*, **2020**, DOI 10.26902/JSC\_id65960.
2. Lapprand A., Bonnot A., Knorr M., Rousselin Y., Kubicki M.M., Fortina D., Harvey P.D. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8848-8850.
3. Knorr M., Pam A., Khatyr A., Strohmamm C., Kubicki M.M., Rousselin Y., Aly S. M., Fortin D., Harvey P.D. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5834-5844.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160022.

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ИЗОМЕРОВ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>76</sub>, НЕ ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ ПРАВИЛУ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ

Егорова А.С.<sup>1</sup>, Хаматгаллимов А.Р.<sup>2</sup>, Коваленко В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия

420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.

<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –  
обособленное структурное подразделение «Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.

koval@iopc.ru

Фуллерен C<sub>76</sub> имеет 19151 изомер, среди которых только два удовлетворяют правилу изолированных пентагонов (ПИП). Известно, что фуллерены, не подчиняющиеся ПИП, нестабильны, но могут быть получены в виде экзоэдральных или эндоэдральных производных. Недавно был получен эндоэдральный фуллерен U@C<sub>76</sub>, который был идентифицирован методом РСА как не подчиняющийся ПИП изомер 17418 (C<sub>1</sub>) фуллерена C<sub>76</sub> [1]. Используя наш теоретический подход, включающий DFT-расчеты [2, 3], мы впервые детально исследовали строение молекулы этого изомера с полной расстановкой связей, а также проанализировали состав субструктур, присутствующих в молекуле этого изомера с низкой симметрией. Наиболее интересной оказалась агрегация четырех феналенил-радикальных субструктур, включающей в свой состав пару смежных пентагонов (пенталеновый фрагмент). Это сочетание двух признаков нестабильности – причина невозможности получения этой молекулы. Экспериментально определенные положения урана внутри молекулы фуллерена [1] находятся вблизи атомов углерода фуллеренового каркаса вышеупомянутого агрегата.

Другой не подчиняющийся ПИП изомер 18917 (C<sub>2</sub>) был получен уникальным синтезом и охарактеризован методом РСА в виде экзоэдрального фуллерена C<sub>76</sub>Cl<sub>24</sub> [4]. Молекула этого изомера по форме напоминает двояковыпуклую линзу с двумя короненовыми субструктурами на полюсах; пять пенталеновых фрагментов на ободке «линзы» в соответствии с нашим анализом [2, 3] имеют максимальную спиновую плотность. Следует допустить, что нестабильность этой молекулы связана с двумя структурными особенностями: открытый характер электронной оболочки и локальные перенапряжения, обусловленные пенталеновыми фрагментами.

Таким образом, синтез этих производных, по-видимому, заключается в присоединении: а) недостающих электронов к агрегации радикальных субструктур молекулы изомера 17418 и образованием стабильной ионной пары «металл-фуллерен» U@C<sub>76</sub>, б) атомов хлора к «высокоспиновым» фрагментам молекулы 18917 (C<sub>76</sub>Cl<sub>24</sub>) при одновременной трансформации каркаса исходного ПИП изомера 19151(T<sub>d</sub>).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Cai W., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 18039-18050.
2. Хаматгаллимов А.Р., Коваленко В.И. *Успехи химии*, **2016**, *85(8)*, 836-853.
3. Коваленко В.И., Хаматгаллимов А.Р. Строение и стабильность высших фуллеренов. *М.: Изд-во Российской академии наук*, **2019**. – 212 с.
4. Ioffe I.N., et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5904-5907.

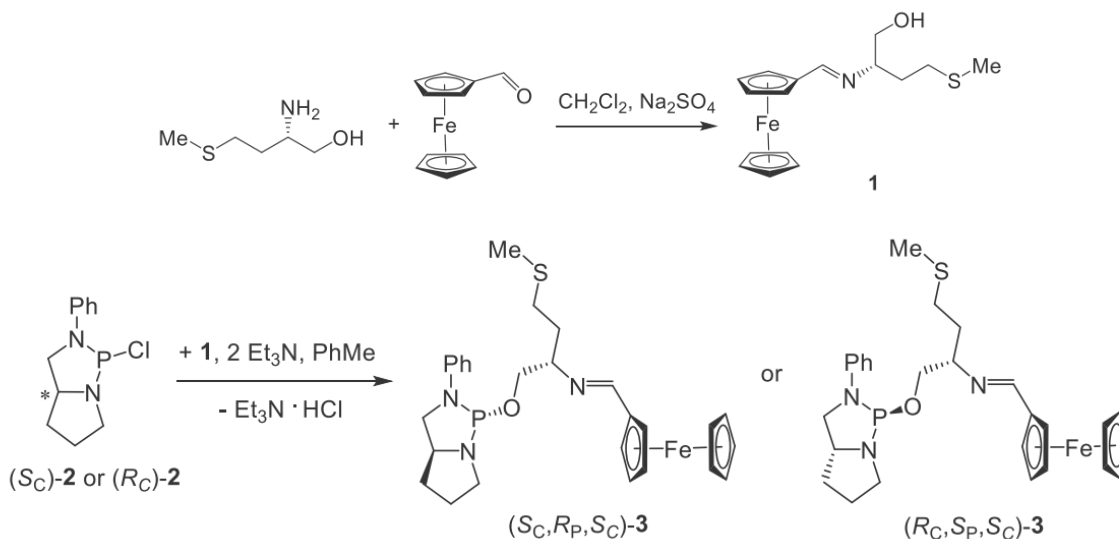
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-29-19110МК.

# ДИАСТЕРЕОМЕРНЫЕ $P^*,N,S$ -ТРИДЕНТАТНЫЕ ДИАМИДОФОСФИТЫ С ФЕРРОЦЕНОВЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ В АСИММЕТРИЧЕСКОМ ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗЕ

Жеглов С.В.<sup>1</sup>, Чучелкин И.В.<sup>1</sup>, Гаврилов В.К.<sup>1</sup>, Фирсин И.Д.<sup>1</sup>, Гаврилов К.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО РГУ имени С.А. Есенина, Рязань, Россия  
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.  
s.zheglov@365.rsu.edu.ru

Синтезированы новые диастереомерные  $P^*,N,S$ -диамидофосфитные лиганды из серии 1,3,2-диазафосфолидинов, содержащие ферроценовый фрагмент, исходя из легко доступных хиральных источников: (S) - или (R) - глутаминовых кислот и (S) - метионина.



Полученные хиральные индукторы были исследованы в Pd-катализируемом асимметрическом аллильном замещении (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом и пирролидином. При этом были получены достаточно высокие энантиомерные выходы (до 93% и 85% ee). В Pd-катализируемом асимметрическом аллильном алкилировании циннамилацетата этил-2-оксоциклогексан-1-карбоксилатом или этил-2-ацетамидо-3-оксобутаноатом получено 73% и 60% ee соответственно. Во всех изученных каталитических превращениях как "природные" (S<sub>C</sub>, R<sub>P</sub>, S<sub>C</sub>) - **3**, так и "неприродные" (R<sub>C</sub>, S<sub>P</sub>, S<sub>C</sub>) - **3** лиганды показали сравнимые асимметричные свойства и привели к образованию энантиомерных продуктов с противоположными абсолютными конфигурациями.

Палладиевые катализаторы на основе (S<sub>C</sub>, R<sub>P</sub>, S<sub>C</sub>) - **3** были как правило, более активны. Следовательно, стереохимия фосфабициклического каркаса была основным фактором, влияющим на химические и оптические выходы продуктов.

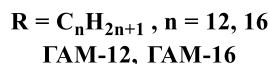
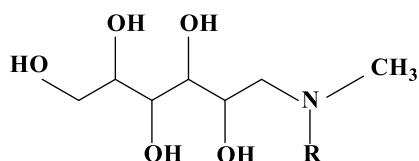
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-13-00197.

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АЛКИЛИРОВАННЫХ N-МЕТИЛ-D-ГЛЮКАМИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С НИТРАТОМ ЛАНТАНА

Жильцова Е.П., Ибатуллина М.Р., Лукашенко С.С., Волошина А.Д.,  
Сапунова А.С., Ленина О.А., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
Zhiltsova@iopc.ru*

Поверхностно-активные вещества с головной группой на основе сахаров обладают высоким практическим потенциалом при использовании в качестве сорбентов, производстве лекарственных препаратов, моющих и косметических средств, пищевых продуктов [1,2]. Нами синтезированы алкилированные производные N-метил-D-глюкамина (ГАМ-12, ГАМ-16) и их металлокомплексы с нитратом лантана(III) ([ГАМ-12×La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] и ([ГАМ-16×La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]).



Исследована их агрегационная [3] и солюбилизационная активность в смешанных системах с цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ) [тензиометрия, кондуктометрия, динамическое светорассеяние, флуориметрия (зонд пирен), спектрофотометрия (солюбилизация красителя Оранж-ОТ)]. Показана биологическая активность алкилированных N-метил-D-глюкаминов и их металлокомплексов. ГАМ-12 и оба металлоПАВ проявляют антибактериальное действие в отношении штаммов бактерий *S. aureus* и *B. cereus*. Причем, переход от лиганда к его металлокомплексу увеличивает антимикробный эффект. Бактериостатическая активность комплекса ГАМ-12 относительно *S. aureus* на уровне эталонного препарата хлорамфеникола, а комплекса ГАМ-16 - вдвое выше. Внутривентриальная острая токсичность (ЛД<sub>50</sub>) комплекса [ГАМ-12×La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] составляет 122 мг/кг, то есть металлоПАВ относится к малотоксичным соединениям (IV класс токсичности). Кроме того, этот металлокомплекс в 5 раз менее токсичен, чем традиционный ПАВ ЦТАБ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gandhi M.R., Viswanathan N., Meenakshi S. *Ion Exchange Letters*, **2010**, 3, 25-35.
2. Pakpayat N., Nielloud F., Fortuné R., Tourne-Peteilh C., Villarreal A., Grillo I., Bataille B. *Eur. J. Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **2009**, 72, 444–452.
3. Ibatullina M.R., Zhil'tsova E.P., Lukashenko S.S., Kovalenko V.I., Vandyukova I.I., Kutyreva M.P., Zakharova L.Ya. *Russ. Chem. Bull., International Edition*, **2019**, 68(2), 424-430.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-03-00591\_а.

# СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С ОКСАДИАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Жмыхова М.В., Рожков А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Университетский, д. 26  
st061816@student.spbu.ru

Синтезирована серия лигандов на основе 1,3,4- и 1,2,4-оксадиазолов (рис. 1).

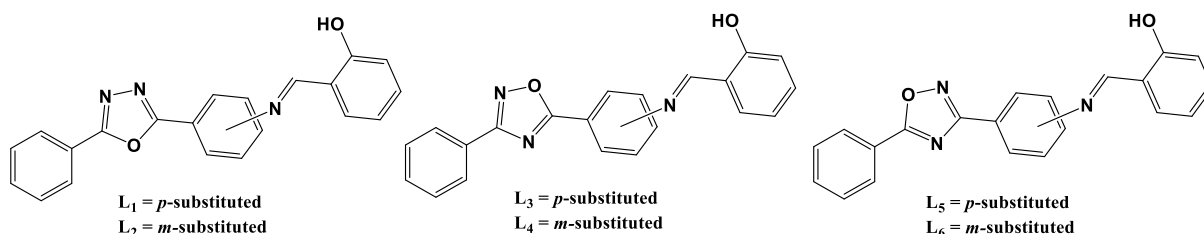


Рис. 1. Структурные формулы полученных лигандов.

Взаимодействием полученных соединений с хлоридом цинка синтезированы новые комплексы цинка. Соединения выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: ЯМР, ИК-спектроскопия, РСА. Изучение люминесцентных свойств полученных комплексов показало, что все они обладают интенсивной флуоресценцией в жёлто-зелёной области спектра (рис. 2).

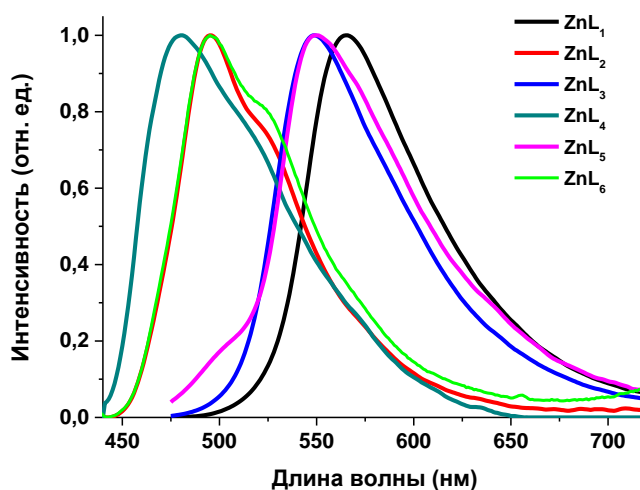


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции комплексов цинка в твёрдом состоянии.

Физико-химические и фотолуминесцентные свойства комплексов цинка с оксадиазолсодержащими лигандами позволяют рассматривать их как потенциальные материалы для оптоэлектронных устройств.



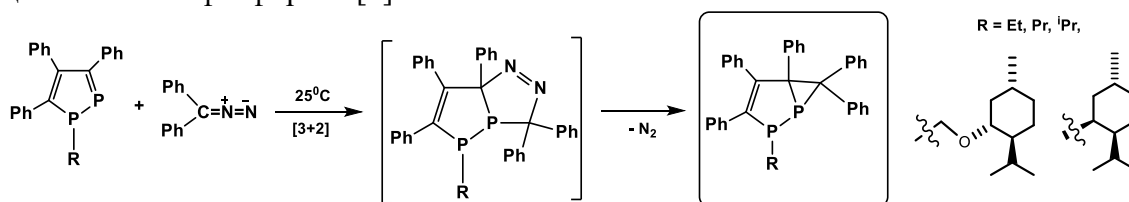
## РЕАКЦИИ [2+1] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ 1-АЛКИЛ-1,2-ДИФОСФОЛОВ – НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ХИРАЛЬНЫХ ФОСФИРАНОВ

Загидуллин А.А., Ганушевич Ю.С., Кондрашова С.А, Латыпов Ш.К., Милуков В.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное  
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика  
Арбузова, д. 8.  
zagidullin@iopc.ru

Малые фосфорсодержащие трехчленные циклы - фосфираны обладают уникальными электронными и химическими свойствами, благодаря высокой пирамидализации атома фосфора и изогнутым Р-С связям [1]. Легкость раскрытия трехчленного цикла делает фосфираны удобными прекурсорами функциональных фосфорорганических полимеров. Уникальной особенностью фосфиранов является элиминирование фосфиниденовой частицы в условиях фотолиза, что в свою очередь открывает путь к высокоспиновым фосфинидам [2]. Жесткость циклического фрагмента и наличие неподеленной электронной пары у атома фосфора позволяет использовать данные соединения в качестве нового класса лигандов для металлокомплексных катализаторов.

Введение объемных заместителей или включение в состав полициклической системы позволяет нивелировать недостатки фосфиранов и позволило занять им особое место в катализе. В работе было показано, что 3,4,5-трифенил-1-алкил-1,2-дифосфолы (R = Et, Pr, <sup>i</sup>Pr) легко вступают в реакции [2+1] циклоприсоединения с дифенилдиазометаном, приводя к образованию 2-алкил-3,4,5,6,6-пентафенил-1,2-дифосфабицикло[3.1.0]гекс-3-енов, при этом образуется только один рацемический диастереоизомер. Предположительно, вначале образуется нестабильный продукт [3+2] циклоприсоединения в качестве промежуточного соединения, который быстро подвергается дальнейшей перегруппировке с потерей N<sub>2</sub> и образованием конечного бициклического фосфирана [3].



Использование хиральных 1-алкил-1,2-дифосфолов позволяет провести реакции с дифенилдиазометаном в стереоселективном варианте, приводя к образованию эквимольной смеси двух диастереоизомеров в случае 1-метокси(-)-ментил-1,2-дифосфола (R = CH<sub>2</sub>O(-)Ment) и скалемической смеси двух фосфиранов (*d.e.* = 71%) в случае 1-(+)-неоментил-1,2-дифосфола (R = (+)neoMent). Впервые показано, что асимметрическая реакция циклоприсоединения >C=P– связи 1-алкил-1,2-дифосфолов к дифенилдиазометану является новым подходом к синтезу хиральных фосфиранов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Mathey F. *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 997-1025.
2. Akimov A., Ganushevich Y., Korchagin D., Miluykov V., Misochko E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 7944-7947.
3. Zagidullin A., Ganushevich Y., Miluykov V., Krivolapov D., Kataeva O., Sinyashin O., Hey-Hawkins E. *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 5298-5306.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70255.

# СИНТЕЗ НОВОГО КЛАССА КАРКАСНЫХ ФОСФОНАТОВ СИММЕТРИЧНОГО И НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ

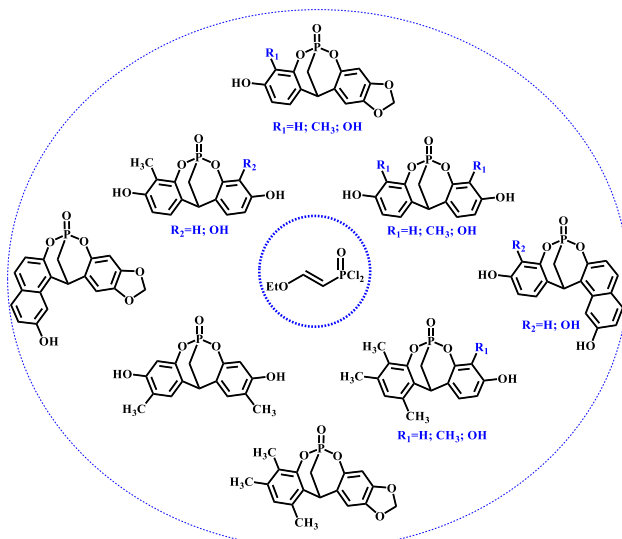
Залалтдинова А.В.<sup>1</sup>, Садыкова Ю.М.<sup>2</sup>, Трофимова Л.М.<sup>3</sup>, Бурилова А.Р.<sup>2</sup>,  
Пудовик М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

<sup>2</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул.  
Академика Арбузова, 8

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,  
428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр., 15  
azalaltdinova@mail.ru

На сегодняшний день фосфорсодержащие каркасные структуры являются перспективными платформами для создания новых соединений с рядом практически значимых свойств. Интерес к подобным структурам обусловлен возможностью использования их в качестве лигандов в металлокомплексном катализе, органокатализаторов, а также в качестве лекарственных средств широкого спектра действия.



**Рис. 1.** Фосфорсодержащие каркасные фосфонаты

В рамках данной работы нами был осуществлен синтез новых типов каркасных фосфонатов симметричного и несимметричного строения, основанный на оригинальной каскадной реакции 2-этоксивинидихлорфосфоната с различными фенолами [1, 2].

Структура и состав полученных соединений подтверждены методами спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI TOF) и рентгеноструктурного анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sadykova Y.M., Sadikova L.M., Zalaltdinova A.V., Strelnik A.G., Burilov A.R., and Pudovik M.A. *Mendeleev Commun*, **2018**, 28, 655–656.
2. Sadykova Y.M., Zalaltdinova A.V., Trofimova L.M., Burilov A.R., Pudovik M.A. *Chem. Heterocycl. Compd*, **2019**, 55(11), 1135–1138.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-03-00118.

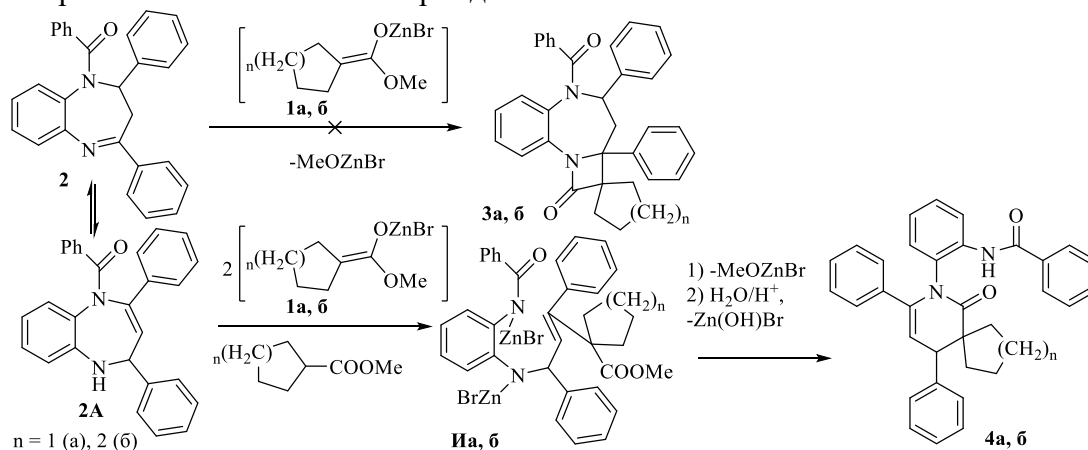
# ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1-БЕНЗОИЛ-2,4-ДИФЕНИЛ-2,3-ДИГИДРО-1*H*-БЕНЗО[*b*][1,4]ДИАЗЕПИНА С АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ РЕАКТИВАМИ РЕФОРМАТСКОГО

Зверев Д.П.<sup>1</sup>, Никифорова Е.А.<sup>1</sup>, Кириллов Н.Ф.<sup>1</sup>, Шуров С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
614990, Пермь, ул. Букирева, 15  
vikro@ya.ru

Ранее было установлено, что алициклические реактивы Реформатского взаимодействуют с азометинами с образованием спироазетидинонов [1].

В продолжение этих исследований нами было изучено взаимодействие реактивов Реформатского (**1a, б**), полученных из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка с 1-бензоил-2,4-дифенил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*b*][1,4]дiazепином (**2**), также имеющим в своем составе двойную связь C=N. Однако, вместо ожидаемых спиро{азето[1,2-*d*]бензо[*b*][1,4]дiazепин-2,1'-циклоалкан}-1-онов **3** были выделены спиро-δ-лактамы **4a,б**. Возможная схема их образования приведена ниже и включает атаку реактива **1** на атом C<sup>2</sup> таутомерной формы бензодиазепина **2A**. Моделирование данной атаки методом координаты реакции [DFT, B3LYP/6-311(d)] подтвердило разрыв связи N<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> и образование ключевого интермедиата **И**.



Структура продукта (**4б**) подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (Рис. 1).

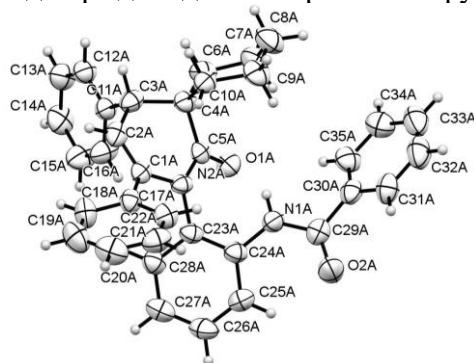


Рис. 1. Структура продукта **4б** по данным рентгеноструктурного анализа

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллов Н.Ф., Щепин В.В. *ЖОХ*. **2005**, 75(4), 629–631.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края.

# РЕАКЦИИ АЦЕНАФТЕНДИИМИНОВОГО КОМПЛЕКСА ИТТЕРБИЯ С ТРИМЕТИЛСИЛИЛАЗИДОМ, ФЕНИЛИЗОЦИАНАТОМ И N<sub>2</sub>O

Земнюкова М.Н., Додонов В.А., Федюшкин И.Л.

Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
Нижний Новгород, Россия  
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49.  
dodonov@iomc.ras.ru

Лиганд dpp-bian (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен), благодаря наличию свойства редокс-активности, придает металлокомплексам уникальную реакционную способность. Это делает возможным, например, получение биметаллических трианионных и тетраанионных комплексов иттербия, которые представляют собой модели бистабильных систем для молекулярной электроники и молекулярных магнитов [1]. Другой комплекс, [(dpp-bian)Yb(μ-Cl)(DME)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> проявляет термически индуцированную редокс-изомерию в твердом состоянии, а [(dpp-bian)Yb(μ-Br)(DME)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> – в растворе [2], и это первые примеры истинной редокс-изомерии на комплексе лантаноида. Любопытно, что в изоструктурных соединениях европия [(dpp-bian)Eu(μ-X)(DME)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (X = Cl, Br) редокс-изомерию найти не удалось [3].

В продолжение данных исследований, нами была изучена реакционная способность комплекса [(dpp-bian)Yb(DME)<sub>2</sub>] (**1**) в отношении различных гетерокумуленов. Взаимодействие комплекса **1** с триметилсилилазидом, приводит к образованию необычного гексаядерного комплекса **2**, а с фенилизоцианатом – соединения **3** (Схема 1). Были получены и охарактеризованы структурно неизвестные ранее соединения [(dpp-bian)Yb<sub>2</sub>(DME)<sub>3</sub>I] (**4**) и [(dpp-bian)YbO]<sub>2</sub> (**5**). Предполагается, что данные комплексы способны проявлять редокс-изомерию.

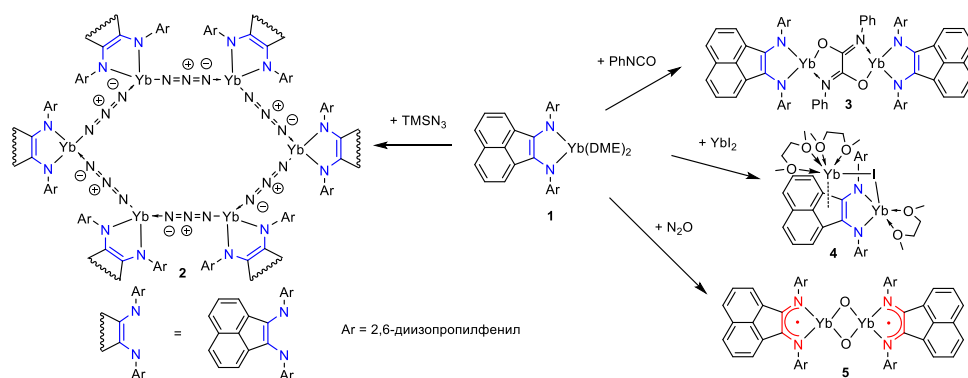


Схема 1. Реакции [(dpp-bian)Yb(DME)<sub>2</sub>] с TMSN<sub>3</sub>, PhNCO, YbI<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fedushkin I.L., Lukina D.A., Skatova A.A., Lukoyanov A.N., Cherkasov A.V. *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 12950-12953.
2. Fedushkin, I.L., Maslova, O.V., Morozov A.G., Dechert S., Demeshko S. Meyer F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 10584-10587.
3. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Yambulatov D.S., Cherkasov A.V., Demeshko S.V. *Russ. Chem. Bull.*, **2015**, 64, 38-43.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента № МК-643.2020.3.

# СИНТЕЗ РЯДА 1,4,2-ОКСАЗАФОСФОРИНАНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ХИРАЛЬНЫХ ИМИНОВ С ТРИЭТИЛФОСФИТОМ И ГАЛОГЕНУКСУСНЫМИ КИСЛОТАМИ

Зиннатуллин Р.Г., Никитина К.А., Бадеева Е.К., Пашагин А.В., Ившин К.А., Катаева О.Н., Метлушка К.Е.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
zruzal94@mail.ru

1,4,2-Оксазафосфоринаны – класс фосфорсодержащих гетероциклов, структурным элементом которых является эндоциклический O-P-C-N фрагмент. Таким образом, они могут рассматриваться как производные циклических шестичленных N-замещенных  $\alpha$ -аминофосфоновых кислот. Возможность введения в цикл асимметрических атомов углерода и фосфора создает богатые предпосылки для проведения стерео- и энантиоселективных процессов их синтеза с образованием различных стереоизомеров. Известно, что  $\alpha$ -аминофосфоновые кислоты широко используются в качестве строительных блоков при создании новых биоактивных молекул [1]. По этой причине, изучение закономерностей строения и разработка методов синтеза 1,4,2-оксазафосфоринанов, в том числе, в энантиомерно чистом виде, является принципиальной задачей. Кроме того, исходя из строения этих соединений, можно предположить перспективность их применения в синтезе хиральных металлокомплексных соединений и органокатализаторов.

Синтез ряда 1,4,2-оксазафосфоринанов был осуществлён взаимодействием иминов, производных хиральных 1,2-аминоспиртов, с триэтилфосфитом и галогенуксусными кислотами (схема 1) [2].

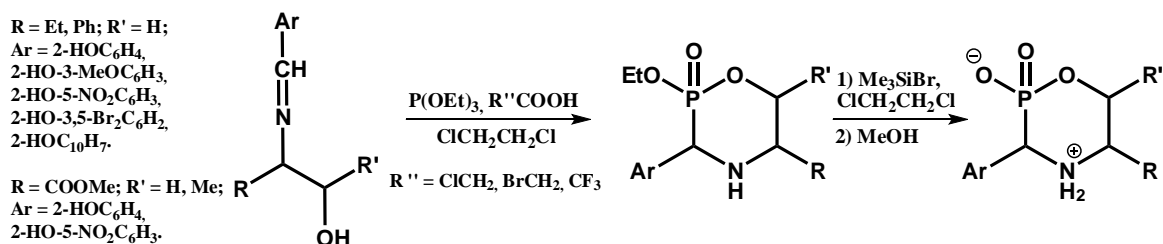


Схема 1. Синтез 2-гидрокси-2-оксо-1,4,2-оксазафосфоринанов.

Было показано, что использование монохлоруксусной кислоты позволяет уменьшить количество побочных продуктов (открытоцепных фосфонатов) и получить целевой продукт с общим выходом 30-65% в виде одного диастереомера.

Таким образом, нами были синтезированы новые 1,4,2-оксазафосфоринаны разнообразного строения, представляющие интерес в качестве потенциальных органокатализаторов и биологически активных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

- Orsini F., Sello G., Sisti M. *Curr. Med. Chem.*, **2010**, *17*, 264-289.
- Metlushka K.E., Sadkova D.N., Nikitina K.A., Yamaleeva Z.R., Ivshin K.A., Kataeva O.N., Alfonsov V.A. *Mendeleev. Commun.*, **2018**, *28*, 579-581.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 15-43-02486.

## РЕАКЦИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$

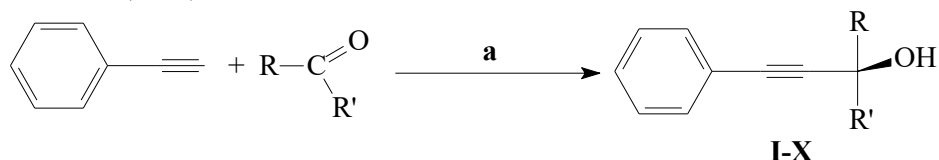
Зиядуллаев О.Э.<sup>1,2</sup>, Абдурахманова С.С.<sup>2</sup>, Тиркашева С.И.<sup>1</sup>, Солиева М.<sup>2</sup>,  
Буриев Ф.Х.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, 100174,  
Узбекистан, г. Ташкент, ул. Университетская, д.4. bulak2000@yandex.ru

<sup>2</sup>Чирчикский государственный педагогический институт, 111700,  
Узбекистан, г. Чирчик, ул. А.Темур, д. 104. saidaoilgas@mail.ru

Исследован процесс синтеза биологически активных ацетиленовых спиртов на основе реакции нуклеофильного присоединения терминальных ацетиленов с альдегидами и кетонами с помощью ряд каталитических компонентов. В частности внизу приведенные (+) – или (-) –N-метилэфедрин, (R)- или (S)- BINOL,  $\beta$ -сульфонамид спиртов, производные ацетиленовых спиртов содержащие в молекуле несколько реакционных центров имеющие вблизи весовых заместителей, синтезированы ацетиленовые спирты и диолы с высоким выходом по координационно наноселективным катализаторам гомогенно каталитических реакций как бифункциональных каталитических композиций профенола [1-3].

В данной работе впервые изучено реакции алкинилирования на основе фенилацетилена и некоторых алифатических, ароматических альдегидов и кетонов в присутствии  $\text{ZnEt}_2/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PhMe}$  [4].



Where: R= -Me, R' = -H (I); R= -MeCHCH, R' = -H (II); R= -cHe, R' = -H (III); R= -Ph, R' = -H (IV); R= -Me, R' = <sup>t</sup>Bu (V); R= -Ph, R' = -Me (VI); RR' = cHe (VII); RR' = MecHe (VIII); RR' = Me<sup>i</sup>PrсHe (IX); RR' = Me<sub>3</sub>biсHe (X). a-  $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$

Изучены селективность, стабильность и активность использованных катализаторов в процессе алкинилирования выбранных альдегидов и кетонов. Определили дополнительно протекающие реакции, образующие промежуточные и дополнительные продукты, анализировали эффективность выбранных каталитической композиции, систематически изучали влияние разных факторов - температуры, продолжительности реакции и природы растворителей. Определили оптимальные условия процесса на основе полученных результатов. Согласно этому при проведении процесса на комплексной каталитической системе  $\text{Sn}(\text{OTf})_2/\text{NEt}_3/\text{MeCN}$  при температуре -10 °С, при продолжительности реакции 60 минут, моль соотношении реагентов  $\text{PhCCH}:\text{Sn}(\text{OTf})_2:\text{RCOR}'$  равным 1,5:0,75:1,5 наблюдали максимальный выход (%) I- 86; II- 84; III- 80; IV- 92; V- 85; VI-90; VII-76; VIII-73; IX- 67 и X-58.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Boyall D., Frantz D.E., Carreira E.M. *Organic Letter*, **2002**, 4, 2605-2606.
2. Chen W.Q., Yu S.Y., Li P. *Tetrahedron*, **2007**, 63, 4422–4428.
3. Ruan J., Lu G., Xu L., Chan Li. *Advanced Synthesis Catalysis*, **2008**, 3, 76–84.
4. Ziyadullaev O.E. // *In. J. Engineering Sciences & Research Technology*, **2015**, 4, 633-637.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства инновационного развития Республики Узбекистан № КА6-001, 2016-2019 гг.

# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕКСАБРОМОПЛАТИНАТНОВ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К.

Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия  
454080, Россия, г. Челябинск, проспект Ленина, 76  
zykovaar@susu.ru

Несмотря на структурное разнообразие ионных комплексов платины(IV), гексабромоплатинаты структурно охарактеризованы в литературе в меньшей степени. Среди небольшого количества таких соединений есть данные о применении их в качестве катализаторов гидросилилирования фенилацетилена [1].

В продолжении исследований по данной теме, нами установлено, что продуктами реакции гексабромоплатината калия с бромиды органилтрифенилфосфония в ацетонитриле (мольное соотношение реагентов 1:2) являются гексабромоплатинаты органилтрифенилфосфония общей формулы  $[\text{Ph}_3\text{PR}]_2[\text{PtBr}_6]$  (R=  $-\text{CH}_3$  (I);  $-\text{C}_2\text{H}_5$  (II);  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (III)), с выходом до 87% (Рис.1).

Строение полученных соединений охарактеризовано методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Согласно данным РСА, кристаллы синтезированных соединений образованы тетраэдрическими катионами органилтрифенилфосфония и центросимметричными октаэдрическими анионами. Тетраэдрическая конфигурация катионов приближается к идеальному значению. Алкильная группа в катионах метилтрифенилфосфония I статистически разупорядочена по двум положениям. Значения *цис*- и *транс*-углов в анионах близки к теоретическим. Формирование кристаллических структур обусловлено слабыми водородными связями, типа  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$ ,  $\text{H}\cdots\text{H}$ .

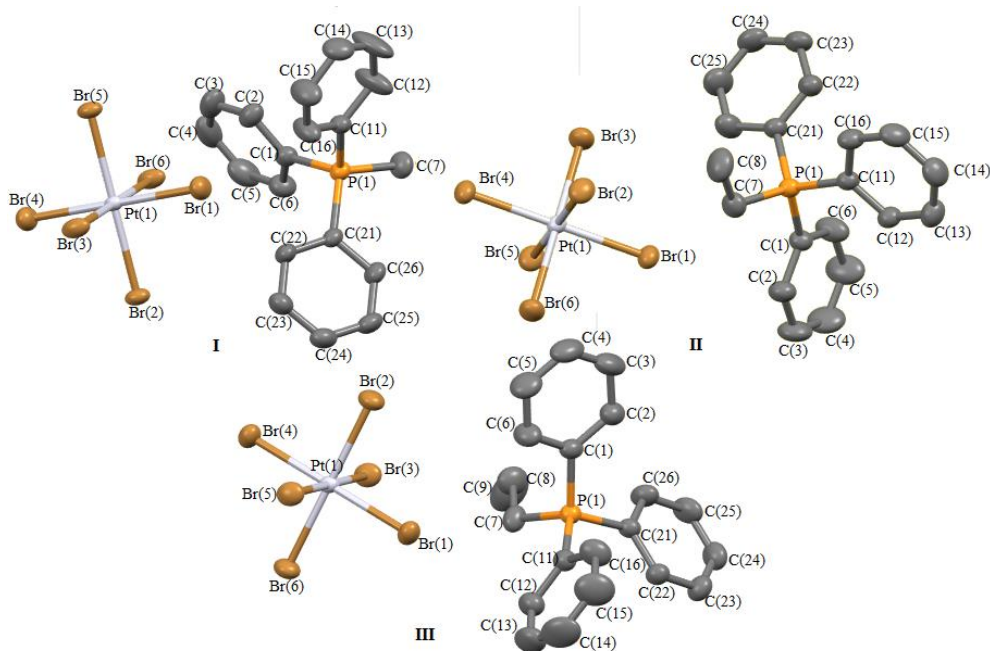


Рис. 1. Строение гексабромоплатинатов органилтрифенилфосфония

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hu J.J., Li F., Hor T. S. *Organometallics*, **2009**, 28, 1212–1220.

## ЛИПОСОМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛОПАВ, КАК НАНОКОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ КРАСИТЕЛЕЙ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Ибатуллина М.Р., Жильцова Е.П., Кузнецова Д.А., Гайнанова Г.А., Лукашенко С.С.,  
Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8  
marina\_ibatullina@mail.ru*

Многие лекарственные препараты (ЛВ) обладают рядом побочных действий из-за высоких дозировок приёма. Капсулирование ЛВ в липосомальные формулировки позволяет добиться снижения побочных действий за счёт их контролируемого пролонгированного высвобождения. Модификация липосом металлоПАВ приводит к таргетности к определённым мишеням (например, раковым клеткам), а также увеличению заряда системы.

Были получены новые липосомальные формулировки на основе фосфатидилхолина (ФХ), модифицированные металлоПАВ (комплексами монокватернизованных 1,4-диазабицикло[2.2.2]октанов разной степени гидрофобности (D-14, D-16) с переходными металлами Cu(II) и La(III)) для увеличения стабильности и биодоступности систем. При инкапсуляции модельного красителя родамина Б размер и заряд липосом практически не меняются. Увеличение длины алкильного радикала металлоПАВ в липидном бислое липосомы приводит к снижению эффективности инкапсуляции (ЕЕ) с 64% (для [D-14×La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/ФХ, 1:50) до 48% (для [2D-16×La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/ФХ, 1:50) и снижению эффективности загрузки (LC) на 25%. Влияние металла и количества гидрофобных радикалов показано на примере систем [2D-16×La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/ФХ и [D-16×CuBr<sub>2</sub>]/ФХ. Для последних наблюдается более высокие ЕЕ и LC. Методом спектрофотометрии установлено, что практически полное высвобождение родамина Б наблюдается в течение 4-6 часов для всех липосом. Система [D-16×CuBr<sub>2</sub>]/ФХ выступила лидером ввиду более пролонгированного высвобождения родамина Б, наличия положительного заряда, высоких ЕЕ и LC. Для оптимизации условий загрузки гидрофильного противомикробного ЛВ метронидазола в гибридных липосомах его инкапсулирование в системе [D-16×CuBr<sub>2</sub>]/ФХ было выполнено для трех концентраций 5, 10 и 20 мМ. При 10 мМ наблюдались максимальные ЕЕ и LC (41 и 13% соответственно). Липосомы, загруженные гидрофобным противогрибковым ЛВ гризеофульвином (ГФ), показали высокую ЕЕ (76%). Липосомальные формулировки стабильны в течение 2 недель, заряд при капсулировании лекарств меняется незначительно. Для оценки скорости высвобождения ЛВ был использован метод диализа. Для метронидазола практически полное высвобождение в среду фосфатного буфера (рН=7.4, 37°C) достигалось спустя 2 часа, а для ГФ в водно-этанольную смесь (вода:этанол 7:3, 37°C) – спустя 6 часов. Вследствие этого, загрузка в липосомы позволяет снизить побочные эффекты метронидазола и придать ГФ необходимую биодоступность. Таким образом получены стабильные в течение 2 недель липосомы, имеющие положительный заряд, высокую эффективность инкапсулирования и обеспечивающие пролонгированное действие красителя и ЛВ различной природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00591\_а.



## ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ МЕТАЛЛОПАВ НА ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДЕКАМЕРОМ ДНК

Ибатуллина М.Р., Жильцова Е.П., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
marina\_ibatullina@mail.ru*

Изучение связывания веществ различного строения с биомолекулами является актуальной задачей в области медицины. Комплексы металлов с поверхностно-активными веществами (металлоПАВ) обладают широчайшим набором характеристик, включая наличие заряда в головной группе, биологическую активность и низкую токсичность [1]. Они являются полифункциональными соединениями, применяющимися в качестве прекурсоров для синтеза наночастиц, антибиотиков, противоопухолевых лекарственных препаратов [2].

Для оценки потенциала применимости металлокомплексов с различной длиной гидрофобного радикала в качестве невирусных векторов были получены соединения монокватернизованных производных 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана с нитратом лантана. Проведено определение размера агрегатов, их заряда и степени связывания компонентов бинарной системы металлоПАВ/олигонуклеотид (ONu) (использовался синтетический двухцепочечный ONu состава GCGTTAACGC, молекулярный вес 3028 г/моль). Размер агрегатов и электрокинетический потенциал бинарной системы металлоПАВ/ONu установлены методом динамического и электрофоретического светорассеяния. Показано, что гидродинамический диаметр всех систем находится в диапазоне 40-150 нм. Соотношение компонентов, при котором происходит перезарядка систем с ONu, зависит от структуры амфифила, наличия металла, количества и длины гидрофобного радикала. Например, при переходе от тетрадецильного лиганда к октадецильному соотношение ПАВ/ONu, при котором происходит перезарядка, уменьшается с 10 до 1 соответственно. Для комплексов с нитратом лантана это значение ниже.

Выраженный характер электростатических взаимодействий между положительно заряженными молекулами металлоПАВ и отрицательно заряженными фосфатными группами ONu, приводящие к высокой степени связывания компонентов, подтверждается данными флуоресцентной спектроскопии. По отработанному протоколу исследований и с применением этидиума бромид в качестве зонда-интеркалятора было показано, что степень связывания ( $\beta$ ) компонентов смеси сильно зависит от гидрофобной составляющей и присутствия металла в головной группе молекулы ПАВ. Для тетрадецильного лиганда и его комплекса с La(III)  $\beta$  находится в диапазоне 92-99% (при соотношении молярных концентраций ПАВ/ONu выше 40 и 7 соответственно). Для гексадецильного металлоПАВ и соли La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O  $\beta$  находится в диапазоне 77-92% (при соотношении молярных концентраций металлоПАВ(соль)/ONu выше 3 и 10 соответственно). Октадецильный лиганд и его комплекс связываются с ONu на 91-97%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sharma N.K., Singh M. *J. Mol. Liq.*, **2018**, 213, 1-12.
2. Lebrón J.A., Ostos F.J. et al., *Colloid Surface B*, **2019**, 175, 116-125.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-03-00591\_a.

## НОВЫЕ ГОМОХИРАЛЬНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КОБАЛЬТА НА ОСНОВЕ ТИОФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ТИОМОЧЕВИН И ИХ СВОЙСТВА

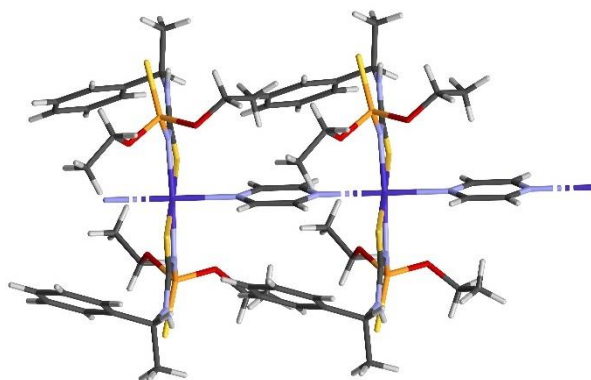
Ившин К.<sup>1</sup>, Катаева О.<sup>1</sup>, Зиннатуллин Р.<sup>1</sup>, Никитина К.<sup>1</sup>, Бадеева Е.<sup>1</sup>, Ямалеева З.<sup>1</sup>,  
Метлушка К.<sup>1</sup>, Альфонсов А.<sup>1</sup>, Катаев В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

<sup>2</sup> Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW),  
Helmholtzstraße 20, D-01069 Dresden, Germany  
kamil.Ivshin@yandex.ru

Разработан новый подход к получению гомохиральных координационных полимеров на основе хиральных рацемических лигандов, который продемонстрирован на примере координационных соединений кобальта с тиофосфорилированными тиомочевинами. Основной этап заключается в энантиоселективном распознавании молекул лиганда посредством 2:1 координации иона металла, что приводит к устойчивому образованию гомохиральных мономерных фрагментов. Энантиоселективное распознавание достигается путем введения дополнительного лиганда к иону кобальта в апикальном положении.

В кристаллическом состоянии наблюдается супрамолекулярная предорганизация мономерных комплексов за счет стерических взаимодействий типа «ключ-замок», с образованием гомохиральных одномерных супрамолекулярных цепочек. При замене аксиального лиганда пиридина на пиразин происходит образование гомохирального 1D-координационного полимера.



Данные кристаллы неустойчивы, при нагревании происходит разрушение кристаллической структуры с поверхности, которое сопровождается окислением кобальта с его переходом из магнитного высокоспинового состояния в диамагнитное, что доказано методом ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-03-00572.

## ТРИС(4-МЕТИЛФЕНИЛ)ФОСФИН И ЕГО ХАЛЬКОГЕНИДЫ: ПОЛЯРНОСТЬ И СТРОЕНИЕ

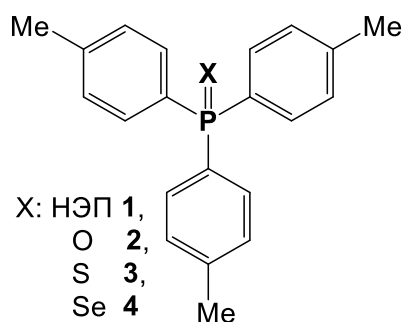
Исмагилова Р.Р.,<sup>1</sup> Кузнецова А.А.,<sup>1</sup> Чачков Д.В.,<sup>2</sup> Белогорлова Н.А.,<sup>3</sup> Малышева С.Ф.,<sup>3</sup> Верещагина Я.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18.

<sup>2</sup> Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», 420111 Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31

<sup>3</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского Отделения Российской Академии Наук, 664033 Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1  
ism.rezeda@gmail.com

Производные трифенилфосфина являются широко используемыми лигандами для дизайна металлокомплексов, обладающих противоопухолевой и антибактериальной активностью [1], люминесцентными [2] и каталитическими свойствами [3].



Экспериментальная полярность в бензоле (Б) и диоксане (Д) трис(4-метилфенил)фосфина **1** (Б 2.89 D, Д 3.56 D), трис(4-метилфенил)фосфинооксида **2** (Д 4.47 D), трис(4-метилфенил)фосфинсульфида **3** (Б 5.49 D, Д 5.71 D) и трис(4-метилфенил)фосфинселенида **4** (Б 4.96 D, Д 5.61 D) определена с помощью второго метода Дебая. Конформационный анализ фосфинов **1-4** осуществлен методами дипольных моментов и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p).

Сопоставление экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчётов (теоретические дипольные моменты,  $\Delta E$  конформеров) показало, что в растворе соединения **1-4** существуют в виде одного конформера, в котором атом фосфора имеет пирамидальное строение, толильные заместители расположены в виде *пропеллера* и имеют *гош,гош,гош*-ориентацию относительно связи P=X. Согласно данным расчётов для **2-4** возможно возникновение слабых внутримолекулярных контактов между атомом халькогена и атомом водорода каждого арильного заместителя. Полученные значения ДМ фосфинхалькогенидов **2-4** находятся в согласии с известными данными, однако экспериментальные дипольные моменты фосфина **1** имеют завышенные значения по сравнению с уже известными данными: вероятно, это является следствием образования димерных структур.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Aziz I., Sirajuddin M., Nadeem S., Tirmizi S.A., Khan Z., Munir A., Ullah K., Farooqi B.A., Khan H., Tahir M.N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, *87*, 2073-2082.
2. Yanagisawa K., Kitagawa Y., Nakanishi T., Akama T., Kobayashi M., Seki T., Fushimi K., Ito H., Taketsugu T., Hasegawa Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *32*, 3843-3848.
3. Lin H.-M., Li J.-R., Ch. Mu., A. Li, X.-F. Liu, P.-H. Zhao, Y.-L. Li, Z.-Q. Jiang, H.-K. Wu. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *11*, e5196.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-03-00119.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНОЙ ПРИСАДКИ 3-МЕТИЛ-1-N,N-ДИБУТИЛАМИНОМЕТОКСИЦИКЛОГЕКСАНА

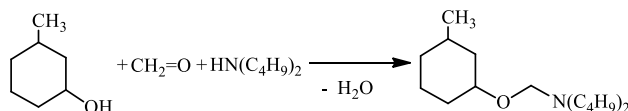
Исмайлова С.В.<sup>1</sup>, Мамедбейли Э.Г.<sup>1</sup>, Гаджиева Г.Э.<sup>1</sup>, Кахраманова К.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,  
[ismayilova\\_s\\_ch@mail.ru](mailto:ismayilova_s_ch@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт химии присадок им. акад. А.М. Кулиева НАНА

Гетероатомные органические соединения широко применяются в качестве антиокислительных, противокоррозионных и антимикробных присадок к маслам и топливам. Один из лёгких и широко используемых методов получения азотсодержащих соединений является реакция аминометилирования. Основания Манниха, обладая ярко выраженными антимикробными и антифунгицидными свойствами, нашли своё применение в качестве присадок к маслам и топливам.

В данной работе рассмотрен синтез и свойства 3-метил-1-N,N-дибутиламинометоксициклогексана на основе трехкомпонентной реакции Манниха с участием 3-метилциклогексанола, формальдегида и дибутиламина и представлены результаты исследования их в качестве антимикробных присадок к маслам и топливам. Реакция протекает по схеме:



Реакцию провели при температуре 78–80°C, в течении 4–5 ч, в присутствии бензола при эквимольном соотношении реагентов. Выход составил 83%.

Синтезированный 3-метил-1-N,N-дибутиламинометоксициклогексан представляет собой жидкость с характерным запахом, нерастворимая в воде, но хорошо растворимая в органических растворителях (этаноле, ацетоне, бензоле, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> и др.). Температура кипения = 122–124°C (3 мм рт.ст.),  $n_D^{20} = 1.4479$ ,  $d_4^{20} = 0.8585$ . Состав и строение подтверждены методами элементного анализа, ИК, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

Антимикробная активность данного соединения изучена по методу зональной диффузии (ГОСТ 9.052-88 и ГОСТ 9.082-77). В качестве тест культур брали бактерии – *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium lakticolium*, грибы – *Aspergillus niger*, *Cladosporium resinae*, *Penicillium chrysogenum*. Время экспозиции для бактерий 2 сутки, для грибов – 3–4 сутки. Синтезированное соединение исследовали в базовом масле (Т-22) и в топливе (бензин-95). Образцы при исследовании в масле брали в трех концентрациях: 0.25%, 0.5% и 1%, в топливе – в двух концентрациях: 0.25% и 0.5%. Результаты исследования сравнивали с данными контрольного препарата – пентахлорфенолята натрия.

Полученное соединение в масле Т-22 при концентрации 1% проявляет бактерицидное свойство равное 1.8–1.8 см и высокое фунгицидное свойство равное 2.2–2.4 см, а в бензине при концентрации 0.5% проявляет высокое бактерицидное свойство равное 2.5–2.6 см и высокое фунгицидное свойство равное 2.3–2.5 см

Анализ показал, что синтезированное соединение эффективно подавляет рост вышеуказанных микроорганизмов и диаметр зоны подавления микроорганизмов аддукта больше чем у контрольного препарата в два раза. Приняв во внимание вышеуказанное 3-метил-1-N,N-дибутиламинометокси-циклогексан можно предложить в качестве антимикробной присадки к маслам и топливам.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1Н,1'Н-2,2'-БИСБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Кагилев А.А.<sup>1,2</sup>, Гафуров З.Н.<sup>2</sup>, Морозов В.И.<sup>2</sup>, Зуева Е.М.<sup>2,3</sup>, Мамедов В.А.<sup>2</sup>,  
Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия,  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное  
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, ул. Академика Арбузова, д. 8.

<sup>3</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,  
Россия, 420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68.  
al-kagilev@mail.ru

Соединения типа бисбензимидазола представлены в литературе ограниченно, несмотря на большую перспективность их применения в различных областях медицины, биологии и катализа [1]. Наряду с бидентатными дииминными лигандами они являются перспективными компонентами металлокомплексных систем для гомогенного катализа. Недавно представленный новый малозатратный одностадийный синтез соединений данного типа делает их еще более привлекательными объектами для исследований [2].

В данной работе методами циклической и дифференциальной импульсной вольтамперометрии были изучены электрохимические свойства ряда бисбензимидазолов: 1Н,1'Н-2,2'-бисбензимидазол (1), 5,6-диметил-1Н,1'Н-2,2'-бисбензимидазол (2) и 5,5',6,6'-тетраметил-1Н,1'Н-2,2'-бисбензимидазол (3). При использовании метода *in situ* ЭПР-спектроскопии установлено, что в процессе электрохимического восстановления бисбензимидазолов **1-3** образуются анион-радикальные частицы **4-6**, стабильность которых также подтверждается квантово-химическими расчетами (Схема 1).

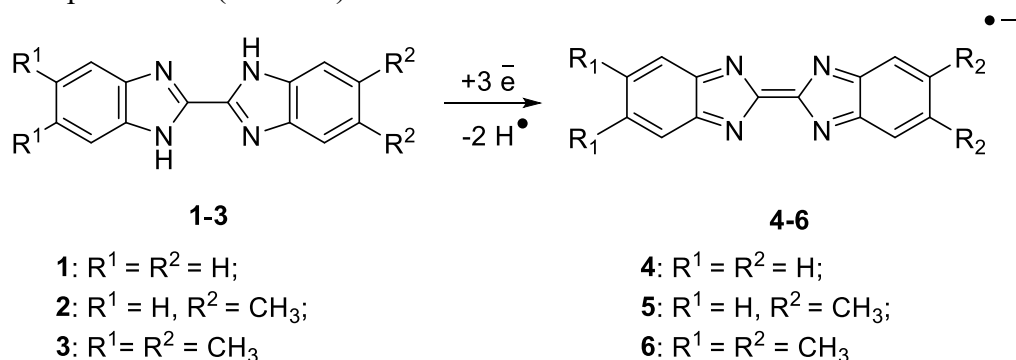


Схема 1. Электрохимическое восстановление бисбензимидазолов **1-3**.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Yang, Y. H., Cheng, M. S., Wang, Q. H., Nie, H., Liao, N., Wang, J., & Chen, H. *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, *44*, 1808-1812.
2. Mamedov V.A., Zhukova N.A., Kadyrova M.S., Syakaev V.V., Beschastnova T.N., Buzyurova D.N., Rizvanov I.Kh., Latypov S.K., Sinyashin O.S. *J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 13572-13581.

# СИНТЕЗ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ КАК ПРЕКУРСОРОВ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЗДНИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кантюков А.О.<sup>1,2</sup>, Гафуров З.Н.<sup>1</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

420088, ул. Академика Арбузова, 8

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

420008, ул. Кремлевская, 18

kant.art@mail.ru

N-гетероциклические карбены (НКС) нашли широкое применение в качестве лигандов для металлокомплексных катализаторов таких процессов, как реакции образования связей углерод–углерод, элемент–углерод, процессах олиго- и полимеризация ненасыщенных углеводородов и ряде других [1,2]. Стерические и электронные свойства N-гетероциклических карбенов могут быть легко настроены путем варьирования заместителей при атомах азота.

Данное исследование направлено на оптимизацию условий электрохимического генерирования N-гетероциклических карбеновых комплексов поздних переходных металлов исходя из доступных реагентов. На схеме 1 представлен синтез имидазолиевых и бензимидазолиевых солей 1,3-дипропил-1H-имидазолий йодид (1), 1,3-диизопропил-1H-имидазолий йодид (2), 1,3-дипропил-1H-бензоимидазолий йодид (3), 1,3-диизопропил-1H-бензоимидазолий йодид (4), соли на основе кофеина 9-этил-1,3,7-триметил-2,6-диоксо-2,3,6,7-тетрагидро-1H-пуриniuм йодид (5) и их электрохимические свойства, полученные методом циклической вольтамперометрии.

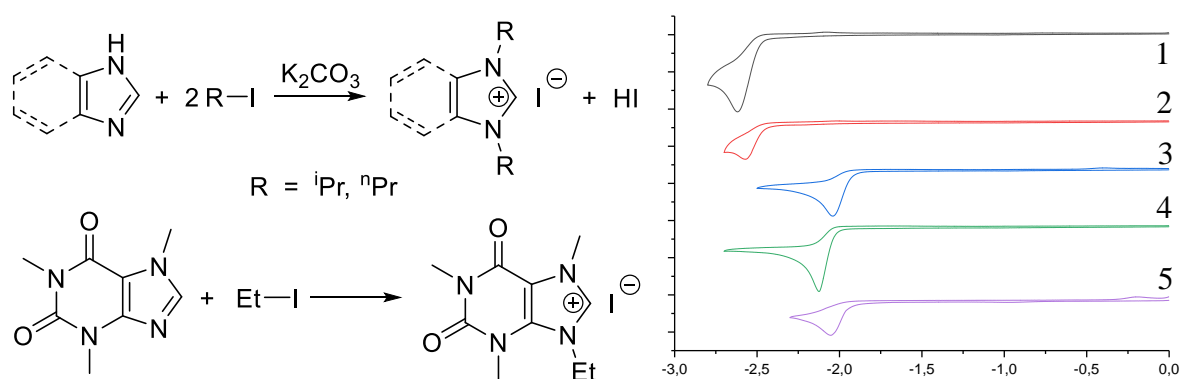


Схема 1. Синтез солей 1-5 и их ЦВА-кривые.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гафуров З.Н., Кантюков А.О., Кагилев А.А., Балабаев А.А., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. *Изв. Акад. наук, сер.хим.*, **2017**, 66 (9), 1529-1535.
2. Erdemir, F., Aktaş, A., Celepci, D. B., Gök, Y. *Chemical Papers*, **2020**, 74(1), 99-112.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90288.

# МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИЭЛЕМЕНТООРГАНОСИЛОКСАНОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА И АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ НЕКОТОРЫХ p- И d-ЭЛЕМЕНТОВ

Капустина А.А., Либанов В.В., Шапкин Н.П.

*Дальневосточный федеральный университет  
Приморский край, г. Владивосток, улица Суханова, 8  
kapustina.aa@dvfu.ru*

Изучено взаимодействие полифенилсилсесквиоксана с ацетилацетонатами алюминия, меди, галогенидами ацетилацетонатов бора, германия, оксо-производными ацетилацетонатов ванадия, молибдена в условиях механохимической активации. Механохимический синтез осуществляли в планетарной мономельнице «Pulverisette 6» с частотой 600 оборотов в минуту. Время активации 3 минуты. Исходное соотношение  $Si/\Theta=1$ .

При введении в реакцию ацетилацетоната алюминия получены только растворимые в толуоле фракции. В первой, полученной осаждением гептаном из толуольного раствора, соотношение кремния к алюминию в 2 раза превышало заданное, относительная массовая доля этой фракции 65,4 %. Во второй фракции, выделенной после отгонки растворителей, соотношение кремния к алюминию практически равнялось заданному. Ее состав соответствует формуле  $[(PhSiO_{1.5})_{1,1}(AlOAcAc) \times 0,67C_5H_8O_2]$ . Введение в механохимическую активацию с ПФС ацетилацетоната меди привело к получению растворимого в толуоле полимедьфенилсилоксана с выходом всего 32,7 %. При этом соотношение Si/Cu значительно отличалось от заданного и составляло 9,5. По-видимому, как и в растворе, взаимодействие ацетилацетонатов металлов с полифенилсилоксаном при соотношении 1:1 протекало за счет конденсации по гидроксильным группам при атоме кремния с выделением ацетилацетона и в случае ацетилацетоната алюминия этот процесс происходил быстрее.

Использование в качестве исходного вещества дифторида ацетилацетоната бора привело к получению только растворимого в толуоле продукта, состава  $[(PhSi(F)O)OBAcAc]_n$ . В данном случае, наряду с процессами конденсации, шли процессы разрыва силоксановой цепи радикалом фтора. В ходе механохимической активации дихлорида ацетилацетоната германия с ПФС получался растворимый полигерманофенилсилоксан  $[(C_6H_5SiO_{1.5})_{2,1}(SiO_2)_{0.99}(C_6H_5ClSiO)_{0,07}GeO_2]_n$  с выходом 37,1%, в котором соотношение Si/ Ge=3,16.

Состав растворимого в толуоле продукта, полученного с выходом 43% в ходе механохимической активации ПФС и бис(ацетилацетонато)диоксомолибдена(VI), соответствовал формуле  $\{(PhSiO_{1.5})_{2,7}[MoO_2(acac)_2]_{0,89}[MoO_{2,5}(acac)]_{0,11}\}_n$ . В ходе данного процесса протекала не только реакция конденсации по гидроксильным группам у атома кремния, но также происходило расщепление силоксановой связи, о чем свидетельствовало нарушение исходного соотношения Si:Mo.

В условиях механохимической активации ПФС с бис-ацетилацетонатом ванадила протекали аналогичные процессы, получены растворимые полиацетилацетонатованадий(IV)фенилсилоксаны с тем же выходом, что и в растворе, но с более высоким содержанием ванадия, состава  $[(PhSiO_{1.5})_{3,2}VO(acac)_2]$ .

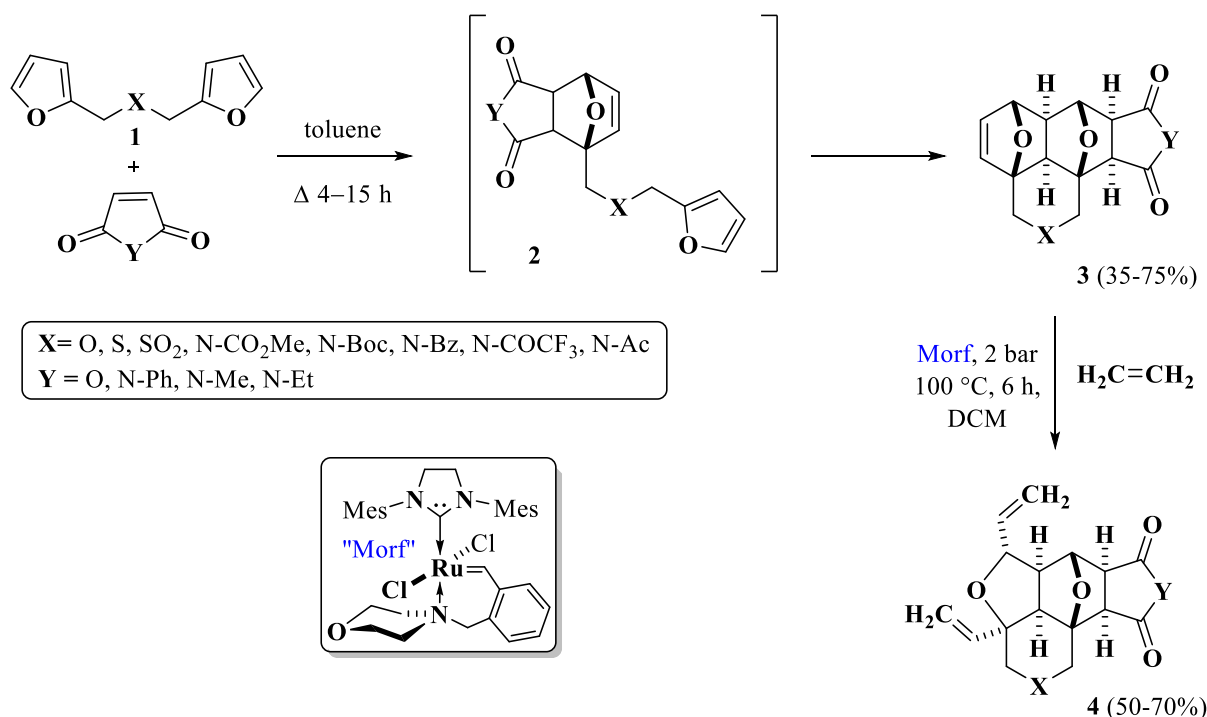
Состав и строение полученных продуктов подтвержден данными элементного, рентгенофазового анализов, ИК- и ЯМР-спектроскопии, гель-хроматографии. Показана возможность синтеза полиэлементофенилсилоксанов в заданных условиях, зависимость состава и строения продуктов от природы исходного производного.

# НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ХОВЕЙДЫ-ГРАББСА В РОСМ РЕАКЦИЯХ

Квятковская Е.А.<sup>1</sup>, Епифанова П.П.<sup>1</sup>, Зубков Ф.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия  
117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.  
liza\_kv3094@mail.ru

В настоящей работе описано применение новых катализаторов Ховейды-Граббса [1] структура, одного из которых указана на схеме. В качестве моделей исследования были выбраны системы **3**, содержащие два оксабициклопентеновых фрагмента. Данные соединения были получены реакцией тандемного [4+2] циклоприсоединения бис-фурурилдиенов **1** к малеиновому ангидриду и его производным [2-3].



В качестве алкена мы использовали этилен, во избежание образования изомеров. Все реакции проводили в автоклаве в присутствии 5 мольных % катализатора. Продукты **4** образуются с хорошими выходами вне зависимости от заместителей X и Y.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Polyanskii K.B., Zubkov F.I., et al. *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 769–779.
2. Kvyatkovskaya E.A., Zubkov F.I. et al. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4840–4850.
3. Borisova K.K., et al. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2850-2853.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-33-90221.



# ВРАЩАТЕЛЬНАЯ И СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ МЕТОДОМ ПОРОГОВОЙ ИОНИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА ПРИМЕРЕ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИС(БЕНЗОЛ)ХРОМА

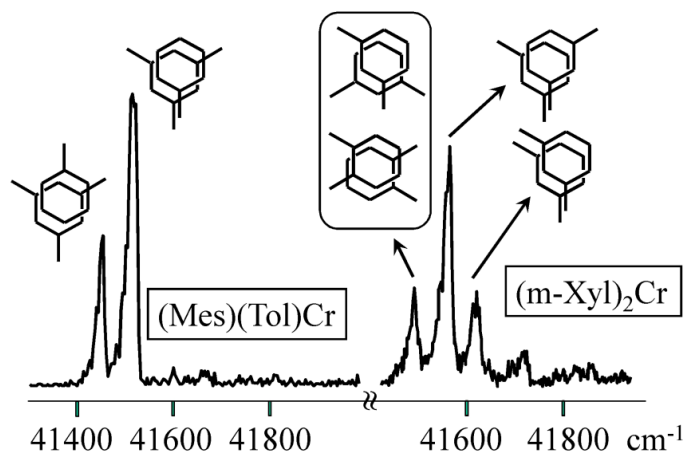
Кетков С. Ю.<sup>1</sup>, Цзэн Ш.Ю.<sup>2</sup>, Маркин Г.В.<sup>1</sup>, Каткова М.А.<sup>1</sup>, Забродина Г.С.<sup>1</sup>,  
Цзэн В. Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Н. Новгород,  
Россия

603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.

<sup>2</sup>Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taiwan,  
10617 Taiwan, Taipei, 1 Section 4, Roosevelt Road, P.O. Box 23-166  
sketkov@iomc.ras.ru

Полизамещенные сэндвичевые комплексы характеризуются новыми, по сравнению с лигандами, типами изомерии, связанными с распределением заместителей по разным карбоциклам и взаимным вращением колец. Прецизионные молекулярные параметры индивидуальных изомеров могут быть получены с помощью развивающихся в последние годы методов лазерной пороговой ионизации (ZEKE и МАТИ спектроскопия) [1-3]. (рис. 1). В данной работе впервые получены и сопоставлены МАТИ спектры производных бис(бензол)хрома с различным распределением Me групп по лигандам - (1,3,5-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(MePh)Cr и (1,3-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr (рис. 1). Обнаружено, что основные различия в энергиях ионизации комплексов определяются не тем, сколько заместителей размещено в каждом из колец, а числом межлигандных контактов Me-Me. В МАТИ спектрах удается детектировать сигналы, отвечающие индивидуальным вращательным сэндвичевым изомерам (рис. 1). Это открывает новые возможности исследования реакционной способности таких систем.



**Рис. 1.** МАТИ спектры (1,3,5-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(MePh)Cr (слева) и (1,3-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr (справа). Указаны сигналы, соответствующие индивидуальным конформерам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ketkov S. Y., Selzle H. L., Cloke F. G. N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7072
2. Ketkov S. Y., Markin G. V., Tzeng S. Y., Tzeng W. B. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 4690-4694.
3. Ketkov S. Y. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 569-577.

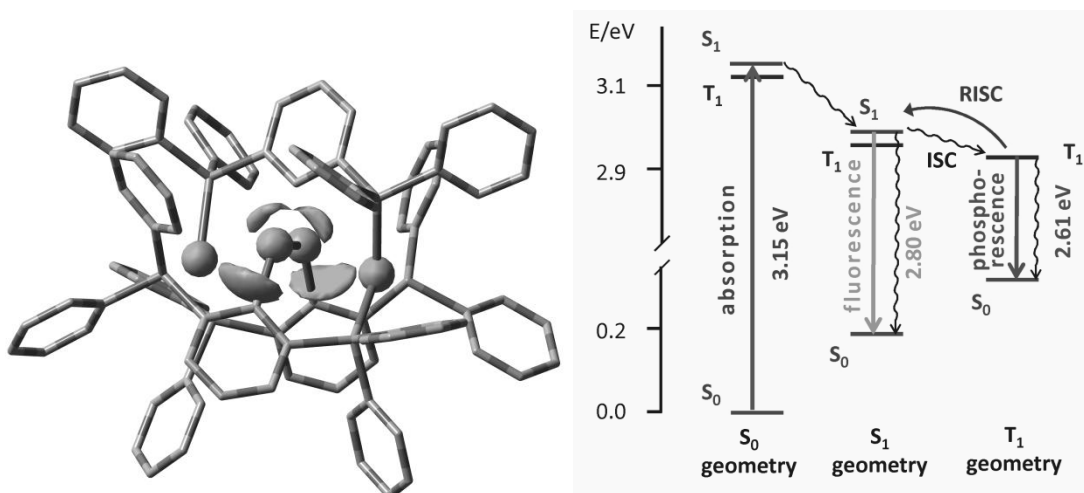
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-53-52001 и MOST (108-2923-M-001-004).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ И РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(I) С АРЕНСОДЕРЖАЩИМИ ФОСФОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Кетков С. Ю., Рычагова Е. А., Макаров С. Г.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия 603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49.  
sketkov@iomc.ras.ru

В рамках теории функционала плотности исследовано распределение заряда в основном и возбужденных состояниях нового люминесцирующего четырехядерного комплекса Cu(I) с жестким лигандным каркасом, содержащим фенилфосфорные фрагменты [1]. Рассчитаны функции электронной плотности (ED), локализации электронов (ELF), локатора локализованных орбиталей (LOL), приведенного градиента плотности (RDG). Проведен анализ вкладов отдельных фрагментов молекулы в эти функции (рис. 1). Количественно охарактеризованы различия между медными центрами, связанными с атомами углерода и фосфора. Показана их роль в процессах переноса энергии и заряда при переходах между электронными состояниями  $S_0$ ,  $S_1$  и  $T_1$ . Построена расчетная энергетическая схема уровней, описывающая наблюдаемую люминесценцию (рис. 1).



**Рис. 1.** Граничная поверхность LOL, соответствующая вкладам атомов меди комплекса (слева) и энергетическая схема электронных уровней, определяющих люминесцентные свойства соединения (справа).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Olaru M., Rychagova E., Ketkov S., Shynkarenko Y., Yakunin S., Kovalenko M., Yablonskiy A., Andreev B., Kleemiss F., Beckmann J., Vogt M. *J. Amer. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 373-381.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 18-13-00356.

## ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В ТИОЦИАНАТАХ ДИАРИЛИОДОНИЯ

Кисслер Т. Ю.<sup>1</sup>, Иванов Д.М.<sup>1</sup>, Солдатова Н.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия  
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26.  
st068571@student.spbu.ru

Галогенные связи (ГС) – это активно изучающийся тип межмолекулярных нековалентных взаимодействий, в которых электрофильным центром выступает атом галогена [1]. Они находят широкое применение в материаловедении, катализе и в биохимии галогенсодержащих веществ.

В качестве акцепторов ГС могут выступать разные нуклеофилы, в том числе галогениды и псевдогалогениды. Типичным представителем последних является тиоцианат-анион  $\text{SCN}^-$ . В тиоцианате мягкий S-нуклеофильный центр является более предпочтительным для образования ГС, однако известны случаи взаимодействия и с N-нуклеофильным центром [2].

Примеры образования ГС тиоцианата с иодсодержащими катионами единичны [3–5], поэтому в рамках данного исследования были проведены синтез и кристаллизация ряда тиоцианатов диарилиодония  $[\text{Ar}_2\text{I}]\text{SCN}$  [6, 7]. В их структурах (Рис. 1) обнаружены три разных типа ассоциации анионов и катионов с образованием ГС. Предполагается, что способ ассоциации определяется формой диарилиодониевого катиона.

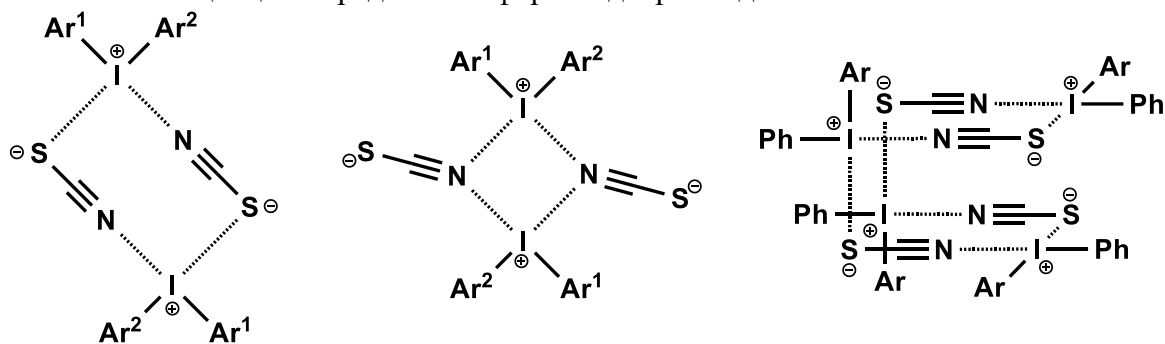


Рис. 1. Супрамолекулярные кластеры разных типов в кристаллах  $[\text{Ar}_2\text{I}]\text{SCN}$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen. *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, 1711–1713.
2. S. V. Rosokha, I. S. Neretin, T. Y. Rosokha, J. Hecht, J. K. Kochi. *Heteroatom. Chem.*, **2006**, 17, 449–459.
3. A. M. S. Riel, M. J. Jessop, D. A. Decato, C. J. Massena, V. R. Nascimento, O. B. Berryman. *Acta Cryst.*, **2017**, B73, 203–209.
4. P. S. Postnikov, O. A. Guselnikova, M. S. Yusubov, A. Yoshimura, V. N. Nemykin, V. V. Zhdankin. *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 11, 5783–5788
5. M. E. Hirschberg, P. Barthen, H.-J. Frohn, D. Bläser, B. Tobey, G. Jansen. *J. Fluor. Chem.*, **2014**, 163, 28–33.
6. N. S. Soldatova, V. V. Suslonov, T. Y. Kissler, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, M. S. Yusubov, P. S. Postnikov, V. Y. Kukushkin, *Crystals* **2020**, 10, 230.
7. N. S. Soldatova, P. S. Postnikov, V. V. Suslonov, T. Y. Kissler, D. M. Ivanov, M. S. Yusubov, B. Galmes, A. Frontera, V. Y. Kukushkin. *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 2230–2242

# СИНТЕЗ И СТРУКТУРА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ НОВЫХ ЛАНТАНИДНЫХ МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА С САЛЕНОВЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

Князева М.В.<sup>1,2</sup>, Овсянников А.С.<sup>1,2</sup>, Самигуллина А.И.<sup>1,2</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>1,2</sup>,  
Соловьева С.Е.<sup>1,2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.  
knyazeva255@gmail.com

В настоящее время является актуальным поиск новых материалов, способных изменять свой физический отклик, в процессе адсорбции/десорбции «молекул-гостей», что может быть использовано для получения новых сенсорных устройств. В этой связи особенно привлекательными для исследования являются координационные соединения на основе лигандов саленового типа, что обусловлено их возможностью быть использованными как для получения магнитных [1-2], так и люминесцентных материалов [3], в зависимости от природы катиона металла, входящих в их состав.

В данной работе представлен синтез и структура в кристаллической фазе новых моноядерных комплексов полученных в результате взаимодействия саленового лиганда на основе дизамещённого производного тиакаликс[4]арена (ТСА), с катионами лантанидов Ln<sup>III</sup> (Ln = Dy, Er, Lu) (Рисунок 1). Было установлено, что данные соединения способны проявлять магнитные свойства, а также претерпевать обратимый твердофазовый переход, что в дальнейшем может быть использовано для получения новых сенсорных материалов.

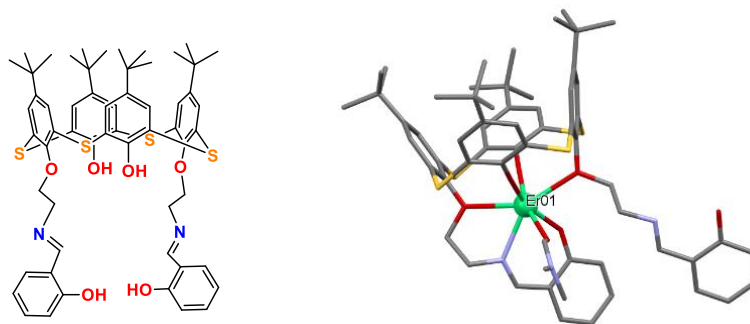


Рис. 1. Лиганд и кристаллическая структура комплекса [TCA-Ln-DMF]3DMF

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kaczmarek A.M., Alvarez Porebski P.W., Mortier T., Lynen F., Van Deun R., Van Hecke K. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2016**, *163*, 194–205.
2. Nakaya M., Shimayama K., Takami K., Hirata K., Alao A.S., Nakamura M., Lindoy L.F., Hayami S. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1058–1060.
3. Ovsyannikov A.S., Khariushin I.V., Solovieva S.E., Antipin I.S., Komiya H., Marets N., Tanaka H., Ohmagari H., Hasegawa M., Zakrzewski J.J., Chorazy S., Kyritsakas N., W. Hosseini M., Ferlay S. *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 11755-11765.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-03-00519.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ХЕЛАТНЫХ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

Крутин Д.В.<sup>1</sup>, Хабибуллин Р.М.<sup>1</sup>, Афанасенко А.М.<sup>2</sup>, Чулкова Т.Г.<sup>1</sup>

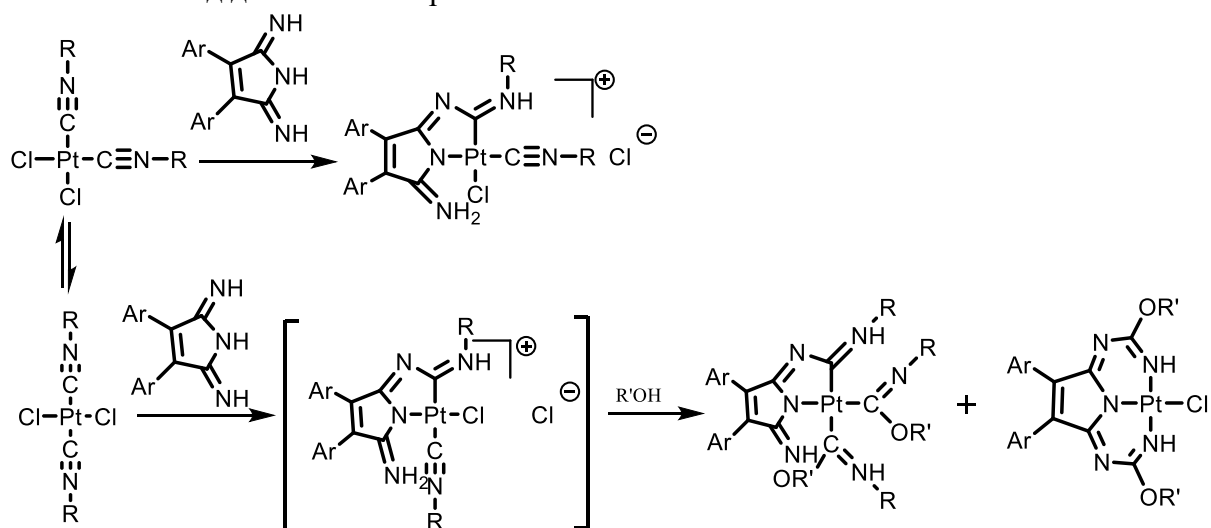
<sup>1</sup>Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Россия

198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетский проспект, д. 26.

<sup>2</sup>Университет Гронингена, Гронинген, Нидерланды  
Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands  
kranil310300@yandex.ru

Диаминокарбеновые комплексы платины(II) проявляют противораковую активность, а также могут быть использованы в качестве катализаторов реакций гидросилилирования и гидроаминирования непредельных соединений и многих других реакций [1]. Такие комплексы могут быть получены путем взаимодействия изоцианидных комплексов платины(II) с N-нуклеофилами [2].

Нами изучены реакции бисизоцианидных комплексов платины(II) с такими N-нуклеофилами как *1H*-пиррол-2,5-диимины и 7-аминотиено[3,4-*d*]пиридазин-1(2*H*)-оны. Также исследована дальнейшая трансформация C,N-хелатных диаминокарбеновых комплексов под действием спиртов.



Строение соединений установлено с помощью методов масс-спектрометрии, элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gee J.C., Fuller B.A., Lockett H.-M., Sedghi G., Robertson C.M., Luzyanin K.V. *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 9450-9453.
2. Michelin R.A., Pombeiro A.J.L., Guedes da Silva M.F.C. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 218, 75-112.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Санкт-Петербурга (грант № 4НТД-19 от 15.11.2019). Физикохимические исследования были проведены в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НАФТИЛЗАМЕЩЁННЫХ ФОСФИНОВ

Кузнецова А.А.<sup>1</sup>, Чачков Д.В.<sup>2</sup>, Белогорлова Н.А.<sup>3</sup>, Куимов В.А.<sup>3</sup>, Малышева С.Ф.<sup>3</sup>,  
Верещагина Я.А.<sup>1</sup>

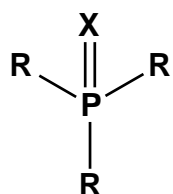
<sup>1</sup> Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,  
420008 Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18.

<sup>2</sup> Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН»,  
420111 Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31

<sup>3</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского Отделения Российской Академии Наук, 664033 Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1  
kuznetsovaanastan@gmail.com

Фосфины с тремя пространственно затруднёнными нафтильными заместителями широко применяются для синтеза комплексов переходных металлов, проявляющих противоопухолевую активность [1], люминесцентные и каталитические свойства [2].

Впервые определена экспериментальная полярность в бензоле и диоксане три(1-нафтил)фосфина **1**, три(1-нафтил)фосфиноксида **2**, три(1-нафтил)фосфинсульфида **3**, три(1-нафтил)фосфинселенида **4**, три(2-нафтил)фосфина **5**, три(2-нафтил)фосфиноксида **6**, три(2-нафтил)фосфинсульфида **7** и три(2-нафтил)фосфинселенида **8** вторым методом Дебая. Осуществлён конформационный анализ фосфинов **1-8** методами дипольных моментов (ДМ), ИК спектроскопии и квантовой химии DFT B3PW91/6-311++G(df,p).



R = 1-Naphthyl,  
X = НЭП **1**, О **2**, S **3**, Se **4**

R = 2-Naphthyl,  
X = НЭП **5**, О **6**, S **7**, Se **8**

Анализ экспериментальных ДМ и результатов теоретических расчётов показал, что в растворе фосфин **1** существует в виде одного конформера, для фосфинов **2-4** реализуется равновесие двух конформеров с *гош*- и *транс*-ориентацией заместителей относительно группы P=X.

Фосфины **5-8** существуют в виде равновесия четырёх форм с *гош*- и *цис*-ориентацией заместителей относительно P=X. Согласно расчётам в молекулах **2-4**, **7** и **8** возможны слабые внутримолекулярные контакты C<sub>aryl</sub>-H...X=P. Для уточнения конформационной картины были зарегистрированы ИК спектры **2** и **7** в кристалле и в растворе: количество полос не менялось, т.е. соединения конформационно однородны. В теоретических ИК спектрах предпочтительных конформеров фосфиноксида **2** и фосфинсульфида **7** значения характеристических частот ( $\nu_{P=O}$  и  $\nu_{P=S}$ ) близки: конформеры практически неразличимы в экспериментальных ИК спектрах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Svahn N., Moro A.J., Roma-Rodriguez C., Puttreddy R., Rissanen K., Baptista P.V., Fernandes A.R., Lima J.C., Rodriguez L. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 14654-14667.
2. Artem'ev A.V., Kuimov V.A., Matveeva E.A., Bagryanskaya I.Yu., Govdi A.I., Vasilevsky S.F., Rakhmanova M.I., Samultsev D.O., Gusarova N.K., Trofimov B.A. *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, 86, 94-97.

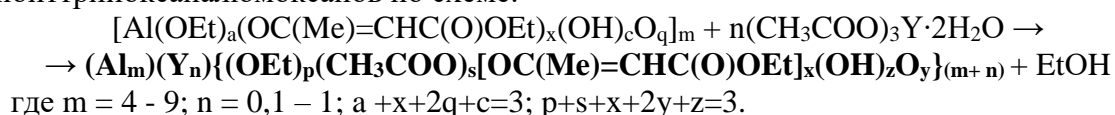
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-03-00119.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНОАЛЮМОКСАНОВ С ГИДРАТОМ АЦЕТАТА ИТТРИЯ

Кутинова Н.Б., Щербакова Г.И., Стороженко П.А.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений, Россия, Москва,  
105118 Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов, д. 38.  
nborisowna@yandex.ru

Хелатированные алкоксиалюмоксаны (органоллюмоксаны) взаимодействуют с  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при 100 °С в толуоле с образованием органоиттрийоксаналюмоксанов по схеме:



Наиболее вероятно, что кристаллогидратная вода из  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  приводит к частичному гидролизу органоллюмоксанов, образованию дополнительных гидроксильных групп, которые взаимодействуют с  $(\text{aсac})_3\text{Y}$  с образованием связей  $\text{Y}-\text{O}-\text{Al}$  и выделением уксусной кислоты, которая в свою очередь реагирует с алкоксильными группами хелатированных алкоксиалюмоксанов с выделением спирта  $\text{EtOH}$ .

Было установлено, что при соконденсации органоллюмоксанов с  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  необходимо соблюдать мольное отношение  $\text{Al}:\text{Y} \geq 9$  иначе избыток кристаллогидратной воды приводит к образованию нерастворимых побочных продуктов.

Использование  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  вместо  $(\text{aсac})_3\text{Y}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  для синтеза керамообразующих органоиттрийоксаналюмоксановых олигомеров [1,2] значительно снижает стоимость получаемых на их основе компонентов (связующих, пропиточных растворов порошков) многофазных оксид/оксидных керамокомпозитов, обладающих повышенной стойкостью к окислению и ползучести, которые востребованы для работы в экстремальных условиях [1-4].

Известно [5], что система  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Al}_2\text{O}_3$  весьма перспективна для высокотемпературного использования. Эти два компонента совместимы, так как имеют одинаковые коэффициенты теплового расширения и близкие температуры плавления (1940 и 2045 °С для  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно). Кроме того,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  сохраняет высокую стойкость к ползучести и прочность на изгиб до 1400 °С..

### ЛИТЕРАТУРА

1. Абакумов Г.А. и др. *Успехи химии*, **2018**, **87**, 393–507.
2. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Кутинова Н.Б. и др. *Неорган. материалы*, **2012**, **48**, 1187–1192.
3. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Kutinova N.B. et al. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, **2018**, **1134**, 012054.
4. Chawla K.K., *Composite Materials: Science and Engineering (3rd Edition)*, Springer, New York, **2012**, 542.
5. Shen Z., Ekstrand A., Nygren M., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2000**, **20**, 625–630.

## УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПЕСТИЦИДОВ С ПОМОЩЬЮ КАТИОННЫХ ПАВ

Кушназарова Р.А., Миргородская А.Б., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8  
ruwana1994@mail.ru*

Мировой рынок вспомогательных продуктов для сельского хозяйства – один из наиболее перспективных и быстро растущих сегментов рынка пестицидов и агрохимикатов. Поверхностно-активные вещества находят широкое применение в качестве адъювантов – соединения, добавление которых усиливает или изменяет действие агрохимикатов. Они позволяют снизить дозы пестицидов при той же или даже более высокой биологической эффективности, что, в конечном итоге, дает возможность существенно уменьшить затраты на защитные мероприятия в растениеводстве и производить более экологичную продукцию. В настоящей работе внимание было сосредоточено на серосодержащих пестицидах системного действия – карбоксин и римсульфурон.



В качестве адъювантов были использованы катионные ПАВ, содержащие пиперидиниевый ПАВ фрагмент в головной. В ходе исследований разработана методика, позволяющая оценивать количество пестицида, адсорбированное растением при обработке. Установлено, что добавление катионного ПАВ при концентрации 0.1-0.2 % вес способно 1.5-3 раза повысить содержание агрохимикатов в растениях и улучшить их смачивающую способность. Оценены факторы, влияющие на эффективность действия карбоксина и римсульфурана: время обработки, температура, концентрация пестицидов и ПАВ в рабочем растворе. Показано, что пиперидиниевые ПАВ обеспечивают лучшую адсорбцию пестицидов на поверхности растения и в большей степени облегчают проникновение препарата внутрь.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-43-160015.



# ИЗОСТРУКТУРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАЛЬЦИЯ И ДВУХВАЛЕНТНОГО ИТТЕРБИЯ С ГЕМИЛАБИЛЬНЫМИ ПИНЦЕРНЫМИ ННС-ЛИГАНДАМИ

Лапшин И.В.<sup>1</sup>, Трифионов А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия

603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28

student.unn@gmail.com

Дизайн новых N-гетероциклических карбеновых лигандов (ННС) с заданными свойствами играет важную роль в химии координационных соединений. По этой причине важным направлением исследований является структурная модификация ННС, направленная на введение дополнительных донорных групп и создание гемилабильных лигандов. Высокая  $\sigma$ -донорность ННС-лигандов позволяет использовать их для создания и стабилизации комплексов лантаноидов и щелочноземельных металлов, зарекомендовавших себя отличными катализаторами реакций гидрофункционализации алкенов и алкинов.

В ходе проведенного исследования были разработаны и синтезированы новые пинцерные ННС-лиганды на базе 1,3-бис(2-пиколил)-4,5-диметилимидазола. На их основе получены и структурно охарактеризованы первые примеры амидных комплексов Ca и Yb(II) с моноанионными гемилабильными карбеновыми лигандами, полученными путём депротонирования имидазольного и деароматизации пиридинового фрагментов ННС-пролиганда (**1**) (Схема 1, Рисунок 1).

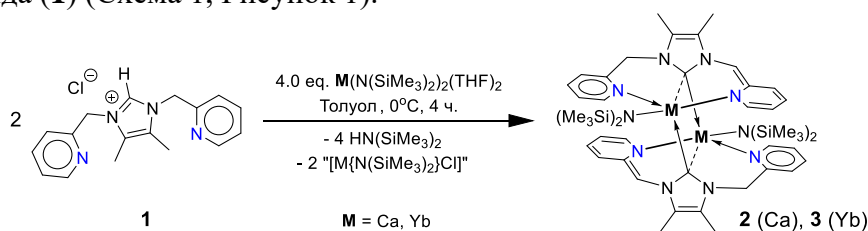


Схема 1. Синтез комплексов Ca, Yb(II) с гемилабильными пинцерными ННС.

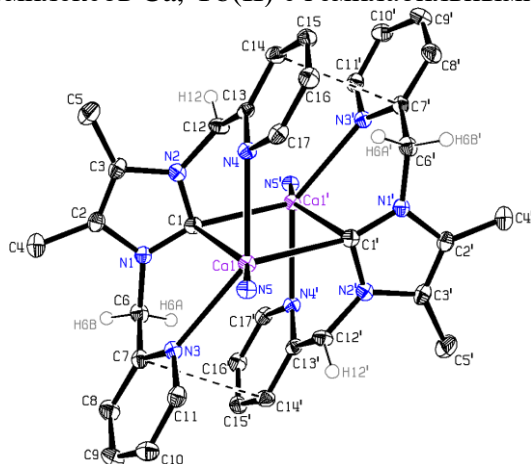


Рис. 1. Молекулярное строение димерного комплекса **2** (Ca).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90273).

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ КРАУН-СОДЕРЖАЩИХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ МАГНИЯ И ЦИНКА В РАСТВОРАХ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ФОТОБИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ОТНОШЕНИИ КЛЕТОК HeLa *IN VITRO*

Лапшина М.А.,<sup>1</sup> Баулин В.Е.,<sup>2</sup> Гольдшлегер Н.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия,*

<sup>2</sup> *Институт физиологически-активных соединений РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

*lapshina@icp.ac.ru, nfgold@icp.ac.ru*

Краун-содержащие металлофталоцианины,  $M[B15C5O)_8Pc]$  {M = Mg (**1**), Zn (**2**)} исследованы в качестве потенциальных фотосенсибилизаторов (ФС) в отношении клеток аденокарциномы человека, HeLa, В отличие от соединения **1**, фталоцианинат цинка **2** не растворяется в воде и фосфатном буфере (PBS). Оба соединения растворяются в присутствии амфифильных полимеров {поливинилпирролидон, **PVP**, и плуроник F127, **F127**}. ЭСП соединений **1** и **2**, находящихся в агрегированном (флуоресцентно-неактивном) состоянии ( $\lambda_Q^{\max} = 630$  нм), не изменялись в течение длительного времени, что свидетельствует об их стабильности в воде, водных растворах F127 или PVP. После 24-часовой инкубации с **1** или **2** и последующего промывания PBS клетки подвергались облучению ( $\lambda$  670 нм, мощность падающего света 8 мВт·см<sup>-2</sup>), по окончании которого фототоксичность соединений определялась с помощью МТТ-теста. Световая токсичность **1**/PVP и **2**/PVP составила 1.83 и 0.15-0.17 соответственно, т.е., IC<sub>50</sub> (**2**) примерно на порядок выше IC<sub>50</sub>(**1**). Присутствие PVP не оказывало влияние на световую токсичность **1**: IC<sub>50</sub> (**1**)<sup>H<sub>2</sub>O</sup>  $\approx$  IC<sub>50</sub> (**1**)<sup>PVP</sup>. При фотодинамическом действии поведение **1**/PVP/PBS и **2**/PVP/PBS как потенциальных ФС в отношении DCFH<sub>2</sub>-DA (детектор активных форм кислорода, **АФК**), образующихся в присутствии ФС в клетках при облучении) близко в интервале изученных концентраций 0.195 ÷ 25  $\mu$ M и 0.195 ÷ 10  $\mu$ M соответственно. Соединения **1** и **2** при облучении приводят к существенному понижению жизнеспособности клеток HeLa и многократному росту образования АФК по сравнению с контролем. Образование АФК по окончании облучения клеток в присутствии **1** или **2** практически не наблюдалось. Плато на зависимости I<sub>fl</sub><sup>DCF</sup> vs время после окончания облучения присутствует в обеих системах. С использованием лазерной конфокальной микроскопии найдено, что соединение **1** в дозе 5 мкМ (24 ч) полностью поглощается клетками HeLa и находится преимущественно во флуоресцентно-активном состоянии в цитоплазме в перинуклеарном пространстве.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской федерации (госзадание № АААА-А19-119112590105-7), Научно-образовательного центра “Медицинская химия” Московского государственного областного университета и частично РФФИ (проект № 18-03-00743).

# РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПЛЕКСЕ ИТТЕРБИЯ СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАГРУЖЕННЫМ ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Лукина Д.А., Скатова А.А., Федюшкин И.Л.

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук,  
Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.  
[darja.lukina2016@yandex.ru](mailto:darja.lukina2016@yandex.ru)

Внутримолекулярный обратимый перенос электрона – один из наименее изученных динамических процессов в молекулах металлокомплексов. В настоящее время известен ряд редокс-активных систем, содержащих d-переходные металлы, в которых наблюдаются редокс-изомерные превращения, в то время как среди производных f-элементов существуют лишь единичные примеры, а именно, комплексы иттербия [1], церия [2] и европия [3].

Реакция комплекса  $[(Ar^{BIG}\text{-bian})Yb(dme)]$  ( $Ar^{BIG}\text{-bian}$  = 1,2-бис[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен) с 0.5 эквивалента тетраметилтиурамдисульфида в 1,2-диметоксиэтаноле проходит с образованием  $[(Ar^{BIG}\text{-bian})Yb\{SC(S)N(Me)_2\}(dme)]$  (**1**). По данным электронной спектроскопии поглощения, рентгеноструктурного анализа и SQUID-измерений соединение **1** содержит две редокс-изомерные формы:  $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^{2-}Yb^{3+}\{SC(S)N(Me)_2\}(dme)]$  (**1a**) и  $[(Ar^{BIG}\text{-bian})^{-}Yb^{2+}\{SC(S)N(Me)_2\}(dme)]$  (**1b**) (Схема 1), между которыми реализуется внутримолекулярный перенос электрона металл–лиганд как в растворе, так и в твердом состоянии. Соотношение изомеров **1a:1b** плавно изменяется в зависимости от температуры.

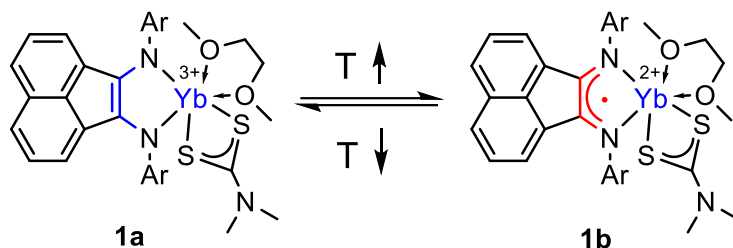


Схема 1.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G., Dechert S., Demeshko S., Meyer F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10584–10587.
2. Selektor S.L., Shokurov A.V., Arslanov V.V., Gorbunova Y.G., Birin K.P., Raitman O.A., Morote F., Cohen-Bouhacina T., Grauby-Heuwang C., Tsivadze A.Y. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 4250–4258.
3. Shokurov A.V., Kutsybala D.S., Martynov A.G., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Zaytseva A.V., Novikov D., Arslanov V.V., Selektor S.L. *Langmuir*, **2020**, *36*, 1423–1429.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-03-00740\_a.

# НОВЫЙ ХИРАЛЬНЫЙ БИСДИАМИДОФОСФИТ В Pd- КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Максимова М.Г.<sup>1</sup>, Гаврилов К.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия  
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.  
marinagmaximova@mail.ru

Бисдиамидофосфиты являются относительно небольшой, но очень перспективной группой индукторов хиральности среди *P,P*-бидентатных лигандов фосфитной природы. В настоящей работе описано получение на основе бисоксазолинового диола **1** (схема 1) *P,P,N,N*-бисдиамидофосфита **3** 1,3,2-диазафосфолидинового ряда и его применение в Pd-катализируемом энантиоселективном аллильном замещении.

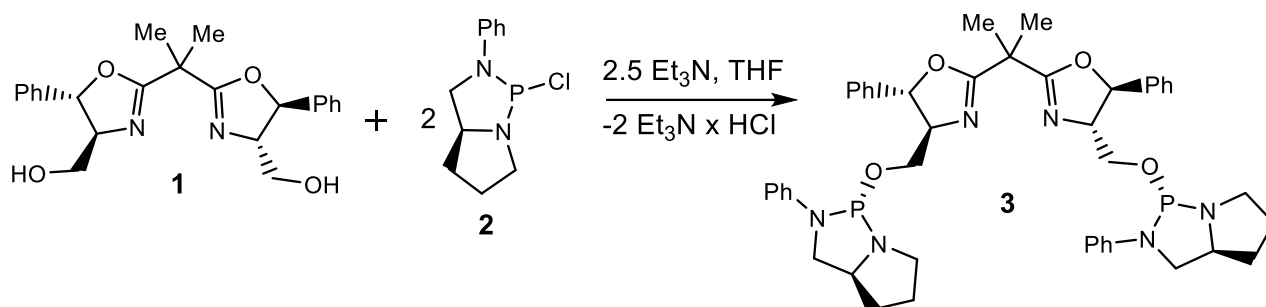


Схема 1. Синтез бисдиамидофосфитного лиганда с фрагментом бисоксазолина

В тестовой реакции аллильного алкилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (продукт **4**) **3** продемонстрировал энантиоселективность (до 93% *ee*), сопоставимую с таковой для известных бисдиамидофосфитов с фосфациклами. При использовании пирролидина в качестве *N*-нуклеофила было получено до 77% *ee* также при количественной конверсии субстрата (продукт **5**) во всех опытах.

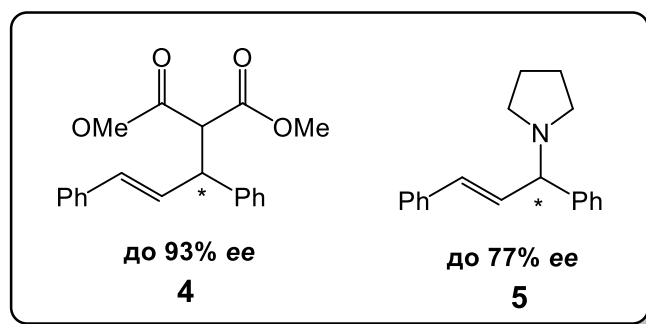


Схема 2. Результаты каталитических опытов с применением бисдиамидофосфитного лиганда

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврилов К.Н., Жеглов С.В., Гаврилов В.К., Фирсин И.Д., Максимова М.Г. *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2019**, 1376-1379.

# ВЯЗКО-УПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ СЛОЕВ СИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ В ЦЕНТРЕ ИЛИ НА КОНЦАХ ЗВЕЗДООБРАЗНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Малахова Ю.Н.<sup>1,2</sup>, Ступников А.А.<sup>1</sup>, Кадина Ю.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
123182, Россия, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких  
химических технологий им. М.В. Ломоносова,  
119571, Россия, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86  
[j.malakhova@mail.ru](mailto:j.malakhova@mail.ru)

Амфифильные кремнийорганические соединения способны адсорбироваться на межфазной границе и стабилизировать эмульсии, полимерно-мономерные и латексные частицы при проведении гетерофазной полимеризации виниловых мономеров [1–3]. На устойчивость межфазных адсорбционных слоев в гетерофазных системах влияют значения упругой и вязкостной составляющих комплексного модуля вязко-упругости поверхностного слоя. Динамическая реология ленгмюровских слоев поверхностно-активных олигомеров зависит от конформации макромолекул на межфазной границе, регулируемой площадью межфазной поверхности, что может быть использовано для исследования механизма адсорбции и образования агрегатов в поверхностном слое.

Вязко-упругие характеристики межфазных адсорбционных слоев были оценены в модельных планарных системах – ленгмюровских монослоях – методом осцилляции барьеров. Методика и результаты эксперимента для линейного полидиметилсилоксана описаны в [4]. На основе исследования ленгмюровских слоев силоксанов различной молекулярной архитектуры, содержащих циклические фрагменты в центре [5] или на концах звездообразной молекулы, были получены изотермы поверхностного давления и потенциала, микрофотографии под углом Брюстера, определены условия протекания конформационных переходов при уменьшении площади межфазной поверхности, впервые проведено исследование вязко-упругого поведения ленгмюровских слоев.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Shragin D.I., Gritskova I.A., Kopylov V.V., Milushkova E.V., Zlydneva L.A., Levachev S.M. *Silicon*, **2015**, 7, 217-227.
2. Gritskova I.A., Lakhtin V.G., Shragin D.I., Ezhova A.A., Sokolskaya I.B., Krizhanovsky I.N., Storozhenko P.A., Muzafarov A.M. *Russ. Chem. Bull.*, **2018**, 67, 1908-1914.
3. Chalykh A.E., Gerasimov V.K., Nikulova U.V., Ezhova A.A., Gritskova I.A. *Russ. Chem. Bull.*, **2019**, 68, 1735-1740.
4. Malakhova Yu.N., Stupnikov A.A., Chekusova V.P., Kuznetsov N.M., Belousov S.I. *BioNanoSci*, **2020**, 10, 403-408.
5. Vysochinskaya Y.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Dubovik A.S., Orlov V.N., Malakhova Y.N., Stupnikov A.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2019**, 57, 1233-1246.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук МК-160.2019.3.

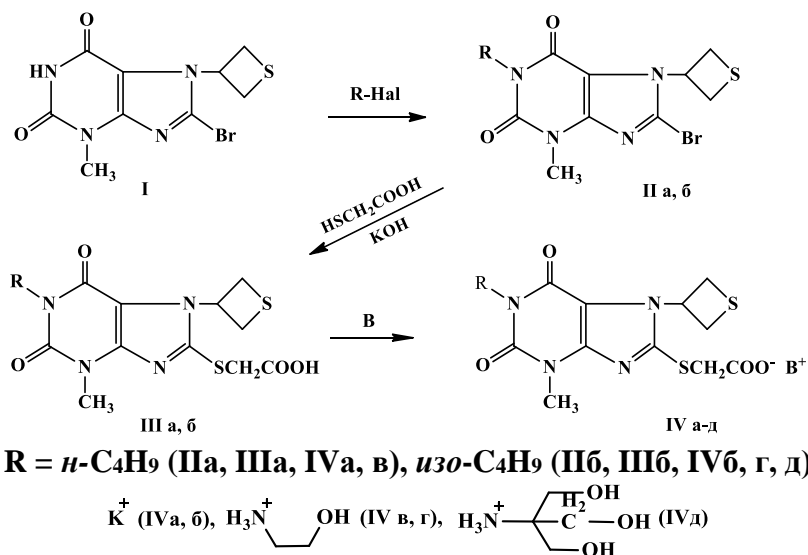
## СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СОЛЕЙ 2-[3-МЕТИЛ-7-(ТИЕТАНИЛ-3)КСАНТИНИЛ-8-ТИО]УКСУСНЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ БУТИЛЬНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ

Маматов Ж.К., Аматава Н.Ж., Тимирханова Г.А., Самородов А.В., Халиуллин Ф.А.

*ФГБОУ ВО «Башкирский государственный медицинский университет»  
Минздрава России, Россия, 450008, г. Уфа, ул. Ленина 3; e-mail:  
khaliullin\_ufa@yahoo.com\_*

Природные метилксантины обладают кардиотоническим, бронходилатирующим, диуретическим, стимулирующим действием на центральную нервную систему. В настоящее время известны синтетические производные ксантина, обладающие антидиабетическим [1], антидепрессивным [2], противовоспалительным [3] и др. действием. В работе [4] изучено влияние 3-изо-бутил-1-метилксантина, как неспецифического ингибитора циклических нуклеотидных фосфодиэстераз, на миоциты сердца.

С нашей точки зрения, весьма интересным представляется синтез тиетансодержащих производных метилксантина с бутильным заместителем в первом положении. Нами синтезированы соли 1-бутил- и 1-изо-бутил-3-метил-ксантинил-8-тиоуксусных кислот, содержащих тиетановый цикл.



Первичный скрининг биологической активности показал наличие антиоксидантной активности среди впервые синтезированных солей.

Индивидуальность и строение синтезированных 1-бутилзамещенных тиетансодержащих ксантинов подтверждены данными тонкослойной хроматографии, ИК и ЯМР спектроскопии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Спасов А.А., Халиуллин Ф.А., Бабков Д.А., Тимирханова Г.А., Кузнецова В.А., Науменко Л.В., Мулеева Д.Р., Майка О.Ю., Прохоров Т.Ю., Стурова Е.А. *Хим.-фарм. журн.*, **2017**, *51*, 13-19.
2. Халиуллин Ф.А., Шабалина Ю.В., Давлятова Г.Г., Валеева Л.А. *Хим.-фарм. журн.*, **2017**, *51*, 3-6.
3. Artur Ś., Elżbieta W., Krzysztof P., Sebastian B., Jacek M. *Xenobiotica*, **2019**, *49*, 71-88.
4. Joseph A.S., Jeffrey D.R., Jessica S.G., Andrea S.R., Christopher C.F. *Behavioural Pharmacology*, **2012**, *23*, 310-314.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ АМИДА НОРБОРН-5-ЕН-2- КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ

Мамедбейли Э.Г., Бабаева В.Х., Агамалиева Д.Б., Мамедова Н.М.

*Институт Нефтехимических процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева  
НАНА, AZ 1025 Баку, пр. Ходжалы, 30, nuraybabyeva2008@gmail.com*

Среди используемых методов для снижения агрессивности среды в борьбе против коррозии и предотвращения коррозии металлов наиболее эффективным является использование бактерицид-ингибиторов. Известно, что сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ) обладают способностью адаптироваться к одним и тем же бактерицид-ингибиторам в течение определенного времени. В связи с этим создание новых бактерицид-ингибиторов является весьма актуальным с практической точки зрения.

Представленная работа посвящена синтезу амида на основе норборн-5-ен-2-карбонической кислоты и диэтилентриамина, а также синтезу его комплексов и изучению их антимикробных свойств в отношении СВБ. На основе норборн-5-ен-2-карбонической кислоты и диэтилентриамина получен амид (НДА). Затем взаимодействием этого амида с  $C_3H_7Br$  при трех соотношениях (1:1; 1:2; 1:3) были получены неорганические анионные комплексы.

Изучено влияние синтезированных амидных комплексов в трех различных концентрациях на жизнедеятельность СВБ в течение 15 дней при температуре 30-32<sup>0</sup>С. Определен бактерицидный эффект синтезированных комплексов при концентрациях 25, 50 и 100 мг/л и результаты исследований представлены в таблице.

**Таблица.** Результаты бактерицидного эффекта комплексов в зависимости от их концентрации

Комплексы	Концентрация вещества, С- мг/л	Число бактерий (число клеток/мл)	Содержание $H_2S$ , мг/л	Бактерицидный эффект, Z-%
$C_3H_7Br$ +НДА (1:1)	25	$10^5$	241	49
	50	$10^4$	190	60
	100	$10^2$	107	78
$C_3H_7Br$ +НДА (1:2)	25	$10^4$	187	61
	50	$10^3$	132	72
	100	$10^2$	78	84
$C_3H_7Br$ +НДА (1:3)	25	$10^3$	127	73
	50	$10^2$	98	79
	100	$10^1$	24	95
Контроль -I		В не содержащей тест-культуру среде содержание $H_2S$ - 30-32 мг/л		
Контроль-II	$10^8$	В содержащей тест-культуру среде содержание $H_2S$ - 476 мг/л		

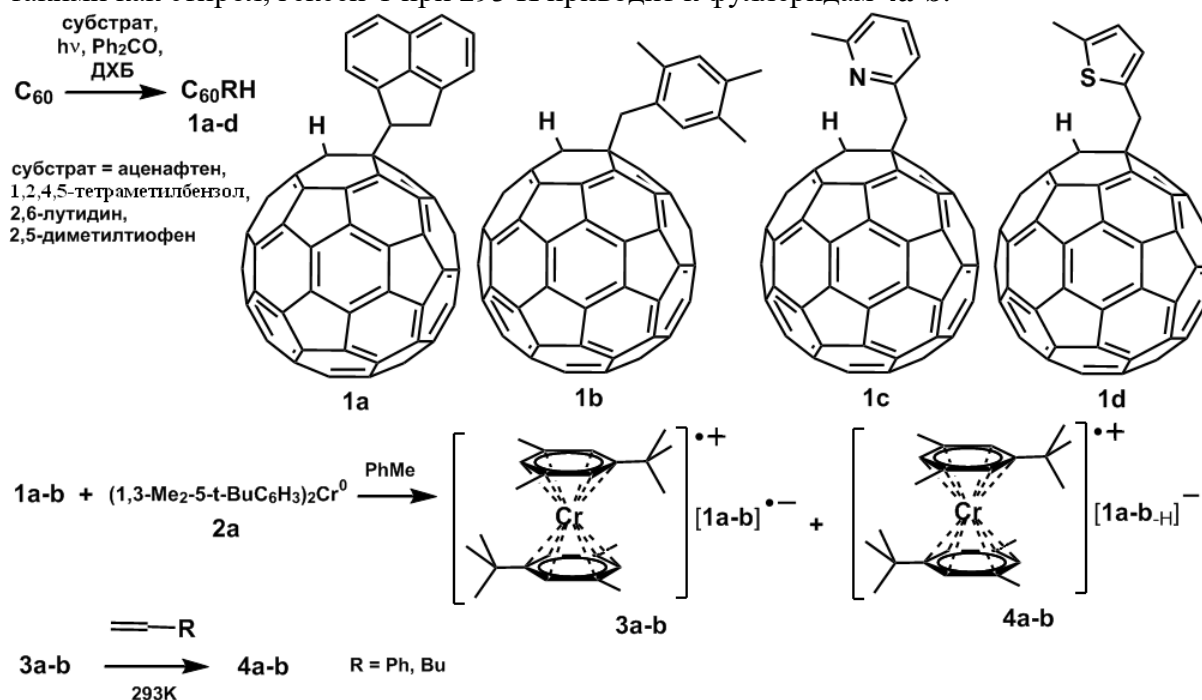
Комплекс  $C_3H_7Br$ +НДА (1:1) при всех трех концентрациях проявляет (49–60–78%) биоцидный, комплекс  $C_3H_7Br$ +НДА (1:2) при всех трех концентрациях проявляет (61–72–84%) биоцидный, а комплекс  $C_3H_7Br$ +НДА (1:3) при концентрации 25 мг/л показывает 73% и при концентрации 50 мг/л 79% биоцидный, а при концентрации 100 мг/л проявляет 95% бактерицидный эффект, полностью подавляя рост бактерий.

# 1-(1,2-ДИГИДРОАЦЕНАФТИЛЕН-1-ИЛ)-1-ГИДРОФУЛЛЕРИД БИС(3,5-ДИМЕТИЛТРЕТБУТИЛБЕНЗОЛ)ХРОМА

Маркин Г.В., Кетков С.Ю., Лопатин М.А., Шавырин А.С., Куропатов В.А., Черкасов А.В., Беликов А.А.

ФБГУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия  
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.  
mag@iomc.ras.ru

1-(1,2-Дигидроаценафтилен-1-ил)-1,2-дигидро[60]фуллерен (**1a**), 1-(2,4,5-триметилбензил)-1,2-дигидро[60]фуллерен (**1b**), 1-((6-метилпиридин-2-ил)метил)-1,2-дигидро[60]фуллерен (**1c**), 1-((5-метилтиофен-2-ил)метил)-1,2-дигидро[60]фуллерен (**1d**) получены УФ облучением  $C_{60}$  с аценафтенем, 1,2,4,5-тетраметилбензолом, 2,6-лутидином и 2,5-диметилтиофеном в присутствии бензофенона в растворе орто-дихлорбензола (ДХБ). Фуллерены **1a-b** взаимодействуют с бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хромом (**2a**) в толуоле с образованием в осадке 1-(1,2-дигидроаценафтилен-1-ил)-1,2-дигидро[60]фуллерид бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хрома (**3a**) и 1-(2,4,5-триметилбензил)-1,2-дигидро[60]фуллерид бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хрома (**3b**) с примесью 1-(1,2-дигидроаценафтилен-1-ил)-1-гидро[60]фуллерид бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хрома (**4a**) и 1-(2,4,5-триметилбензил)-1-гидро[60]фуллерид бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хрома (**4b**). Обработка фуллеридов **3a-b** алкенами, такими как стирол, гексен-1 при 293 К приводит к фуллеридам **4a-b**.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-53-52001 и ФЦП (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0040) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

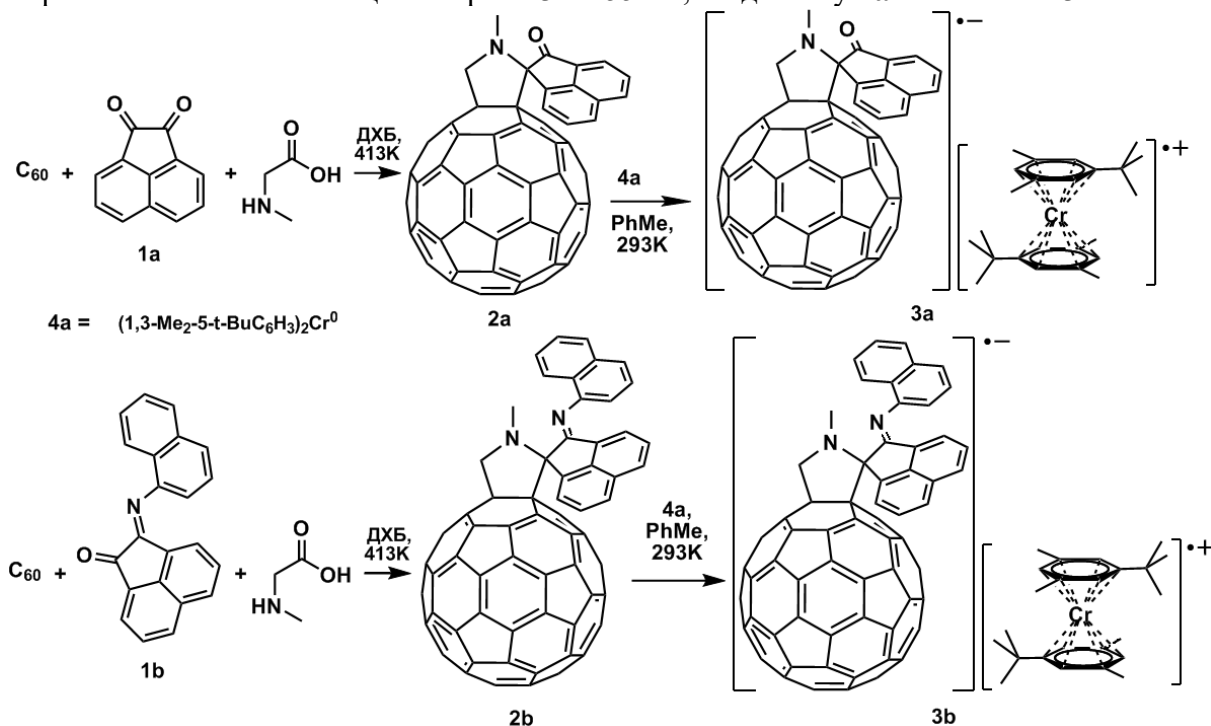


## ИМИНОСОДЕРЖАЩИЕ ПИРРОЛИДИНОФУЛЛЕРИДЫ БИС(АРЕН)ХРОМА

Маркин Г.В., Лукоянов А.Н., Кетков С.Ю., Лопатин М.А., Шавырин А.С.,  
Куропатов В.А., Черкасов А.В., Беликов А.А.

*ФБГУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской  
академии наук, Нижний Новгород, Россия  
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.  
mag@iomc.ras.ru*

Аценафтенхинон (**1a**) и (2-нафт-1-ил-имино)аценафтен-1-он (**1b**) взаимодействуют с C<sub>60</sub> и саркозином в орто-дихлорбензоле (ДХБ) образуя 1'-метил-5'-гидро-1'-Н-спиро[аценафтен-1,3'-фуллеро[1,9-b]пиррол]-2-он (**2a**) и 1'-метил-2-(нафт-1-ил-имино)-5'-гидро-1'-Н-спиро[аценафтен-1,3'-фуллеро[1,9-b]пиррол] (**2b**). Фуллерены **2a** и **2b** взаимодействуют с бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хромом (**4a**) в толуоле образуя в осадке ион-радикальные соли: 1'-метил-2-оксо-5'-гидро-1'-Н-спиро[аценафтен-1,3'-пирроло[3',4':1,9]фуллерид] бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хрома (**3a**) и 1'-метил-2-(нафт-1-ил-имино)-5'-гидро-1'-Н-спиро[аценафтен-1,3'-пирроло[3',4':1,9]фуллерид] бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хрома (**3b**) UV-NIR спектры фуллеридов **3a** и **3b** содержат полосы поглощения характерные для анион-радикалов [2a]<sup>•-</sup> и [2b]<sup>•-</sup> в области 1000 – 1021 нм. Фуллерид **3a** устойчив до 393 К в растворе ТГФ, при более высокой температуре разрушается образуя количественно простой фуллерид бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хрома [(1,3-Me<sub>2</sub>-5-t-BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cr]<sup>•+</sup>[C<sub>60</sub>]<sup>•-</sup>. Характерной особенностью УФ спектра фуллерена **2b** в декалине является присутствие двух, четко выраженных полос поглощения при 243 и 255 нм, тогда как у **2a** – полосы 243 нм нет.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-03-00659 в рамках Госзадания и ФЦП (идентификатор проекта RFMEFI62120X0040) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

## СИНТЕЗ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ФОСФОНАТ АНИОНОМ

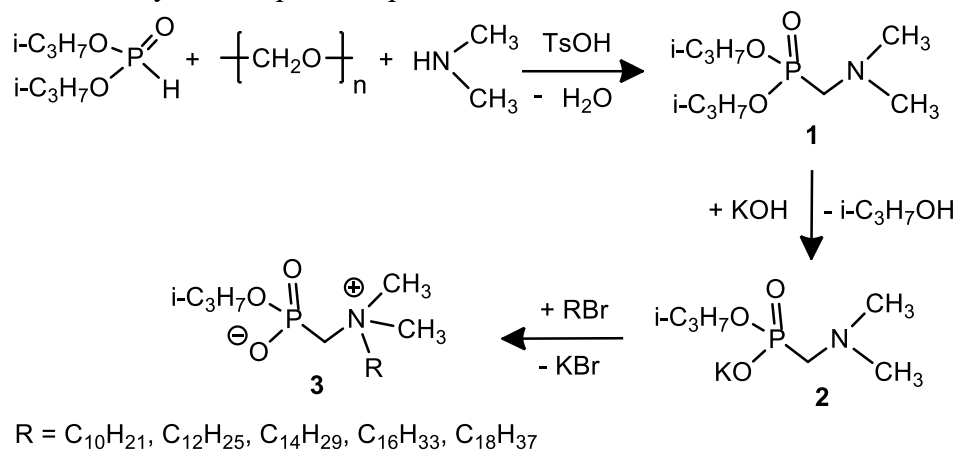
Матигоров Б.М., Давлетшин Р.Р., Гайнеев А.М., Давлетшина Н.В., Галкина И.В.

Химический институт им. А. М. Бутлерова КФУ, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1.  
matigorov@hotmail.com

Четвертичные аммониевые соли (ЧАС) в настоящее время являются одним из важнейших классов антисептических средств и имеют широкую область применения. Современные ЧАС характеризуются широким спектром антимикробной активности по отношению к грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам, а также грибам [1].

Однако, массовое производство ЧАС привело к развитию у микроорганизмов антимикробной резистентности, поэтому по-прежнему существует потребность в новых эффективных противомикробных средствах [2].

Фосфорилированные бетаины являются аналогами ЧАС, которые представляют собой внутримолекулярные соли, содержащие кватернизированный атом азота и фосфонат-анион. Нами была получена серия соединений, в которых атом азота содержал длинноцепочечный углеводородный радикал.



Для получения продукта **1** нагревали водный диметиламин с параформом и бензолом, а затем добавляли диизопропилфосфит.

На второй стадии проводили щелочной гидролиз в среде 1,4-диоксана, продукт **2** очищали методом жидкостной экстракции в среде вода/бензол с последующим выделением калиевой соли из водной фазы.

На третьей стадии провели реакцию кватернизации в среде пропанола-2 с бромалканами линейного строения.

Структура полученных соединений подтверждена комбинацией методов ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ , ИК спектроскопии и рентгеноструктурным анализом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Bureš F. *Topics in Current Chemistry*, **2019**, 377, 1-21.
2. Rewak-Soroczyńska J., Paluch E., Siebert A., Szałkiewicz K., Oblazk E. *Letters in applied microbiology*, **2019**, 69, 212-220.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-90255.

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАРИЛМЕТАНА, СОДЕРЖАЩИХ АЛКИЛФОСФОРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Матылицкий К.В.<sup>2</sup>, Вагапова Л.И.<sup>1</sup>, Газизов А.С.<sup>1</sup>, Смолобочкин А.В.<sup>1</sup>, Бурилов А.Р.<sup>1</sup>, Пудовик М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ  
Казанский научный центр РАН, Россия, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68  
k93box@mail.ru

Производные диарилметана известны своей фармакологической активностью. Так, представители этого класса соединений проявляют противораковые, антиоксидантные, антибактериальные, антидепрессантные свойства, входят в состав различных фармацевтических препаратов – диизопропамин, эмпроний бромид, прозапин, дихлорфен, фендилин. С этой целью нами разработан метод синтеза новых фосфорсодержащих производных диарилметана **2**, а также бензоксантина **3**, основанный на кислотно-катализируемой реакции аминокеталей **1** с фенолами (схема 1). К преимуществам метода можно отнести одностадийность, мягкие условия, отсутствие необходимости использования дорогостоящих катализаторов. Структура полученных соединений подтверждена данными ЯМР <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-спектроскопии.

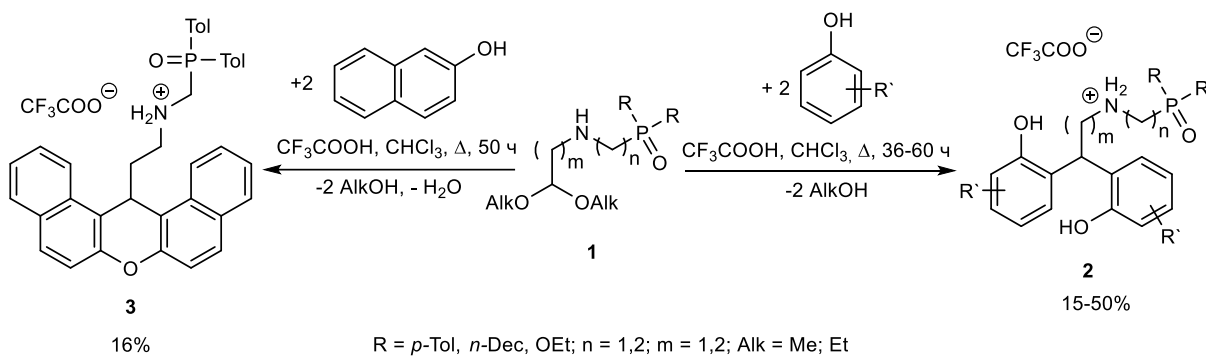


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Татарстан (проект № 18-43-160004).

# АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА И ПОЛИВИНИЛ(ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ЭТИЛОВОГО ЭФИРА В ПРИСУТСТВИЕ АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНА

Махмутова Л.И.<sup>1</sup>, Шурпик Д.Н.<sup>1</sup>, Кижняев В.Н.<sup>2</sup>, Стойков И.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Российская Федерация, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

<sup>2</sup>Иркутский государственный университет, Российская Федерация, 664033, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1  
LIMakhmutova@kpfu.ru

Полимеры на основе поливинилтетразолов проявляют ярко выраженную противовоспалительную активность, способствуют свертыванию крови, ускоряют заживление ран [1]. Однако следует отметить, что полимерные композиции на основе поливинилтетразолов не образуют устойчивых наноразмерных агрегатов в водных растворах. Для создания из полимерных композиций наноразмерных частиц с заданной формой и размерами [2, 3] применяются полифункциональные макроциклические соединения [4, 5], обладающие рядом привлекательных свойств. Весьма перспективным для получения соединений такого рода является использование нового класса пара-циклофанов, называемым пиллар[n]ареном.

В данной работе мы сообщаем о первом примере изучения агрегационных свойств поли-5-винилтетразола и поливинил(тетразол-5-ил)этилового эфира в присутствии амидных производных пиллар[5]арена, содержащих первичные гидроксильные группы. Взаимодействие пиллар[5]аренов с полимерами изучали методами ДСР, УФ-спектроскопии и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и двумерной спектроскопии ЯМР. Пиллар[5]арен, содержащий 2-гидроксиэтиламидные фрагменты, в водном растворе в присутствии ПВТЭ образует монодисперсные наноразмерные агрегаты со средним гидродинамическим диаметром 117 нм. Морфология образующихся частиц установлена методом сканирующей электронной микроскопии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кижняев, Л. И. Верещагин. *Успехи химии*, **2003**, 72, 159.
2. В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, Р. Г. Житов, А. Г. Пройдаков, Э. А. Крахоткина. *Высокомолекуляр. соединения, Сер. Б*, **2015**, 57, 363.
3. Y. Chen, S. Sun, D. Lu, Y. Shi, Y. Yao. *Chin. Chem. Lett.*, **2019**, 30, 37.
4. L. Barbera, L. M. De Plano, D. Franco, G. Gattuso, S. P. Guglielmino, G. Lando, A. Notti, M. F. Parisi, I. Pisagatti. *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 10203.
5. O. A. Mostovaya, P. L. Padnya, D. N. Shurpik, A. A. Vavilova, V. G. Evtugyn, Yu. N. Osin, I. I. Stoikov. *Macroheterocycles*, **2017**, 10, 154.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00315 и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-2499.2020.3).

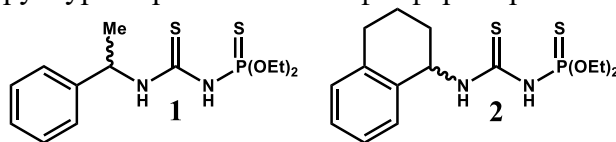
# ВВЕДЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЛИГАНДА КАК СПОСОБ ИНИЦИИРОВАНИЯ ХИРАЛЬНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ НИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЦЕМИЧЕСКИХ ТИОМОЧЕВИН

Метлущка К.Е., Ившин К.А., Никитина К.А., Зиннатуллин Р.Г., Ямалеева З.Р.,  
Бадеева Е.К., Лодочникова О.А., Катаева О.Н.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ  
РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
metlushka@mail.ru

Получение гомохиральных соединений является фундаментальной проблемой, тесно связанной с происхождением жизни. В то же время исследования молекулярных взаимодействий, приводящих к образованию таких веществ, имеют большое практическое значение. В этом отношении координация с ионами металлов может быть успешно применена для получения гомохиральных соединений, поскольку координационные связи достаточно сильны, и их направленность можно контролировать выбором ионов металла. Однако взаимодействия этого типа редко используются с целью хирального распознавания.

Реакции комплексообразования проводились нами с использованием сильно различающихся по структуре хиральных *N*-тиофосфорилированных тиомочевин **1** и **2**.



Так, вовлечение рацемических **1** и **2** во взаимодействие с солями Ni(II) приводило к образованию исключительно **гетерохиральных** centrosymmetrical плоскостных комплексов состава NiL<sub>2</sub> [1, 2]. Введение же дополнительного лиганда в аксиальное положение атома никеля позволяло не только нарушить симметрию координационного окружения никеля, но и получить **гомохиральные** квадратно-пирамидальные комплексы состава NiL<sub>2</sub>•L' [1, 2]. Причём при использовании тиомочевин **1** для конструирования комплексных соединений (без дополнительного лиганда и с использованием пиридина в этом качестве) нам удалось осуществить переход от гетерохиральных комплексов к гомохиральным комплексам сначала с гетеро-, а затем и гомохиральной супрамолекулярной организацией, и, наконец, к получению конгломератов.

Таким образом, нами была продемонстрирована принципиальная возможность использовать взаимодействия координационного типа для разделения рацемических *N*-тиофосфорилированных тиомочевин путем контроля стереохимии образования комплексов и супрамолекулярного хирального распознавания при кристаллизации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kataeva O.N., Metlushka K.E., Yamaleeva Z.R., Ivshin K.A. et al. *Cryst. Growth Des.*, **2019**, *19*, 4044-4056.
2. Kataeva O.N., Metlushka K.E., Yamaleeva Z.R., Ivshin K.A., Zinnatullin R.G., Nikitina K.A., Sadkova D.N., Badeeva E.K., Sinyashin O.G., Alfonsov V.A. *Crystals*, **2019**, *9*, 606\_1-11.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-43-160018 и № 20-03-00572.

## ВЛИЯНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА НА *ASPERGILLUS NIGER*

Миндубаев А.З.<sup>1</sup>, Бабынин Э.В.<sup>3</sup>, Бадеева Е.К.<sup>2</sup>, Волошина А.Д.<sup>2</sup>,  
Минзанова С.Т.<sup>2</sup>, Акосах Й.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Общество с ограниченной ответственностью «Инновационные технологии детоксикации». <sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия. <sup>3</sup> ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия.  
mindubaev-az@yandex.ru

Белый фосфор является одним из самых опасных загрязнителей окружающей среды. Тем не менее, он применяется в промышленности и в военных целях, поэтому не исключается попадание данного вещества в окружающую среду. Между тем, метод биodeградации является одним из наиболее популярных способов обезвреживания промышленных стоков [1].

Впервые получены культуры микроорганизмов, растущих в средах с содержанием белого фосфора до 1% (рис. 1) [2]. Это многократное превышение ПДК в сточных водах. Произведены посевы грибов в культуральные среды, содержащие белый фосфор в качестве единственного источника фосфора. В данных средах микроорганизмы росли и не испытывали фосфорное голодание. То есть окисляли белый фосфор до фосфата, необходимого для жизнедеятельности [3, 4].



**Рис. 1.** Посев устойчивых грибов *A. niger*. Среда с 0.05% белого фосфора: наблюдался рост 11 крупных спорообразующих колоний. Чашка сфотографирована через шесть суток после посева.

Мы идентифицировали микроорганизмы как новые штаммы *Aspergillus niger*.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Wackett L.P. *The Prokaryotes*, **2013**, 2, 383-393.
2. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Хаяров Х.Р., Минзанова С.Т., Яхваров Д.Г. *Экология и промышленность России*, **2018**, 22, № 1, 33-37.
3. Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Voloshina A.D., Saparmyradov K.A., Akosah Y.A., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G. *News of NAS RK. Series of geology and technical sciences*, **2019**, 5, 437, 122-128.
4. Mindubaev A.Z., Kuznetsova S.V., Evtuyugin V.G., Daminova A.G., Grigoryeva T.V., Romanova Y.D., Romanova V.A., Babaev V.M., Buzyurova D.N., Babynin E.V., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G. *Applied Biochemistry and Microbiology*, **2020**, 56, 2, 194-201.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-08-31091 мол\_а.

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ АМИНОЭПОКСИАДДУКТОВ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ С БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Минеева Н.С.<sup>1</sup>, Индейкин Е.А.<sup>1</sup>, Малафеева Э.В.<sup>2</sup>, Соловьев М.Е.<sup>1</sup>, Власов В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия  
150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр-т. д.88  
[mineevans@ystu.ru](mailto:mineevans@ystu.ru); [lydm@mail.ru](mailto:lydm@mail.ru)

<sup>2</sup> Ярославский государственный медицинский университет, Ярославль, Россия  
150000, Россия, г. Ярославль, ул. Революционная, 5

Полимерные материалы (ПМ) находят все более широкое применение в различных областях техники, строительстве, быту, а также в медицине (в качестве инновационных лекарственных форм). Применение ПМ связано с возможностью их модификации в широких пределах, доступностью сырья, переработки их на высокопроизводительном оборудовании и т.д. В связи с этим, актуальной задачей является создание перспективных полимерных композиционных материалов (ПКМ), обладающих комплексом новых специфических свойств. В этом плане научный и практический интерес представляют аминоксиполиэфиры (АЭ), полученные путем модификации отечественных олигобутадиенов регулярного строения и смешанной микроструктуры [1]. Водорастворимые АЭ имеют большую практическую ценность, так как содержат в цепи донорно-акцепторные центры, имеющие подвижный атом водорода (-COOH, -OH) и групп NH<sub>2</sub>, способные образовывать полимерные комплексы (ПК) с ионами биологически активных металлов – медью, цинком, серебром и другими. Получение металлосодержащих водных ПК осуществляли электрохимическим методом за счет анодного растворения металлов. Методами химического анализа, ИК-, УФ-ультрамикроскопии, прибора “Ультранано-грэк” установлено наличие ионов металлов в полимерных комплексах и предложены возможные варианты их структурных формул. На основании экспериментальных данных осуществлен расчет количества частиц, их размера, концентрации и молекулярных масс, полученных металлосодержащих ПК. Вероятно, ионы металлов входят в полимерную матрицу за счет ковалентного связывания с кислородом и с атомами азота. Проведены исследования микробиологического действия металлосодержащих ПК на активность в отношении различных тест культур [2]. По нашему мнению биологическая активность металлосодержащих ПК обеспечивается за счет ионного уровня распределения частиц металла в полимерной матрице. Установлено, что металлосодержащие ПК обладают эффективными антибактериальными свойствами, а ионы серебра проявляют противовирусную активность. Таким образом, металлосодержащие полифункциональные олигобутадиены могут быть использованы в качестве бактерицидных покрытий, обеззараживающих пропиточных составов, в качестве фунгицидов, а также для создания новых лекарственных форм.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Минеева Н.С., Соловьев М.Е., Абрамова Т.Е.. *Сборник трудов Международной научной мультikonференции, посвященной 120-летию СПбПУ 3-7 июня 2019г. «Математические методы в технике и технологиях», 2, 2019, 132-137.*
2. Минеева Н.С., Индейкин Е.А., Малафеева Э.В.. *Сборник тезисов Медицинского профессорского форума «Межотраслевая интеграция и передовые технологии в здравоохранении», 2018, Ярославль, 39-41.*

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕСИММЕТРИЧНЫХ PCN ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) С ПИРАЗОЛИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

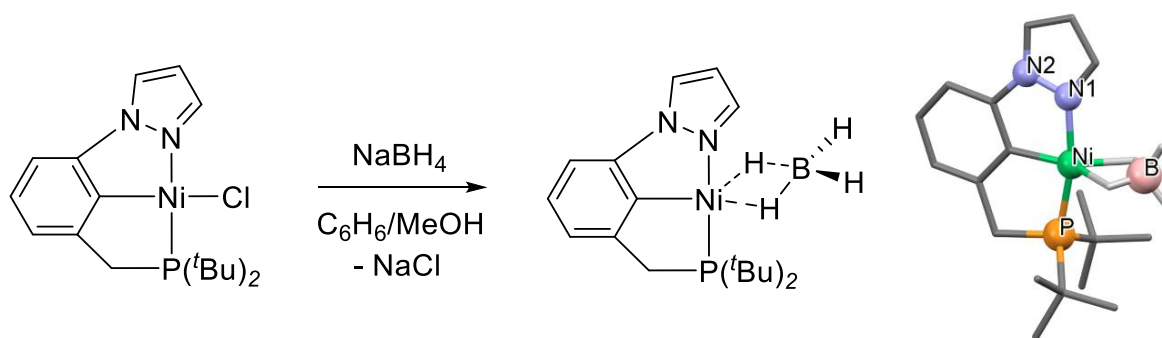
Михайлов И.К.<sup>1</sup>, Кагилев А.А.<sup>1,2</sup>, Гафуров З.Н.<sup>2</sup>, Кантюков А.О.<sup>1,2</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия,  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное  
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
timhaylov@bk.ru

Среди многочисленных лигандов, полученных за последние десятилетия, всё большее значение приобретают лиганды пинцерного типа благодаря особым свойствам комплексов на их основе [1]. Эти лиганды координируются к металлу по тридентатной моноанионной форме, а их металлокомплексы имеют высокую реакционную способность и активность в ряде каталитических процессов. В частности, в таких процессах, как реакция присоединения по Карашу, олиго- и полимеризация олефинов и ряде других. Комплексы никеля на основе PCN лигандов могут быть легко синтезированы по реакции циклометаллирования с активацией C–H связи в присутствии основания.

В данной работе представлено исследование реакционной способности ряда галогенидов никеля (II) с пиразолильным пинцерным лигандом по отношению к галогенидам меди (II), NaBH<sub>4</sub> и LiAlH<sub>4</sub>, а также их каталитическая активность в процессе олигомеризации этилена [2].



**Рис. 1.** Синтез несимметричного пиразолильного PCN пинцерного борогидридного комплекса никеля.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gafurov Z.N., Kagilev, A.A., Kantyukov A.O., Balabaev A.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Russ. Chem. Bull.* **2018**, 67, 385–394.
2. Gafurov Z.N., Bekmukhamedov G.E., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Sakhapov I.F., Mikhailov I.K., Khayarov K.R., Zaripov R.B., Islamov D.R., Usachev K.S., Luconi L., Rossin A., Giambastiani G., Yakhvarov D.G. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 912, 121163.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00177.



# ФИКСАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА КОМПЛЕКСАМИ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ СОДЕРЖАЩИМИ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫЙ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИН

Москалев М.В.<sup>1</sup>, Базанов А.А.<sup>1</sup>, Базякина Н.Л.<sup>1</sup>, Разборов Д.А.<sup>1</sup>, Скатова А.А.<sup>1</sup>, Федюшкин И.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева, Нижний Новгород  
Россия  
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49  
moskalevmv@iomc.ras.ru

Пространственно-затрудненные аценафтен-1,2-диимины (Ar-bian) нашли широкое применение в координационной химии благодаря наличию жесткого дииминового фрагмента и возможности варьирования арильных заместителей при атомах азота. Металлокомплексы d-элементов, содержащие Ar-bian лиганды, показали высокую эффективность в качестве катализаторов гидрирования алкинов, полимеризации олефинов и реакций образования C–C связей.

Особый интерес представляют соединения металлов главных подгрупп, содержащие Ar-bian лиганды. Популярность таких соединений обусловлена идеей реализации лиганд-промотируемых превращений органических субстратов, с участием данных металлокомплексов. При этом наиболее изученными являются молекулярные системы, содержащие 2,6-*i*Pr-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-заместители при атомах азота (dpp-bian), в то время как координационная химия соединений с остальным множеством Ar-bian лигандов остается мало изученной.

В настоящей работе мы сообщаем о получении бисамидных производных магния и кальция (**1**, **2**) на основе 1,2-бис([2,6-добензгидрил-4-метилфенил]имино)аценафтена (dbhmp-bian) путем его восстановления избытком соответствующего металла. Полученные комплексы способны фиксировать две молекулы CO<sub>2</sub>, образуя продукты внедрения (**3**, **4**) диоксида углерода по связи металл–азот (Схема).

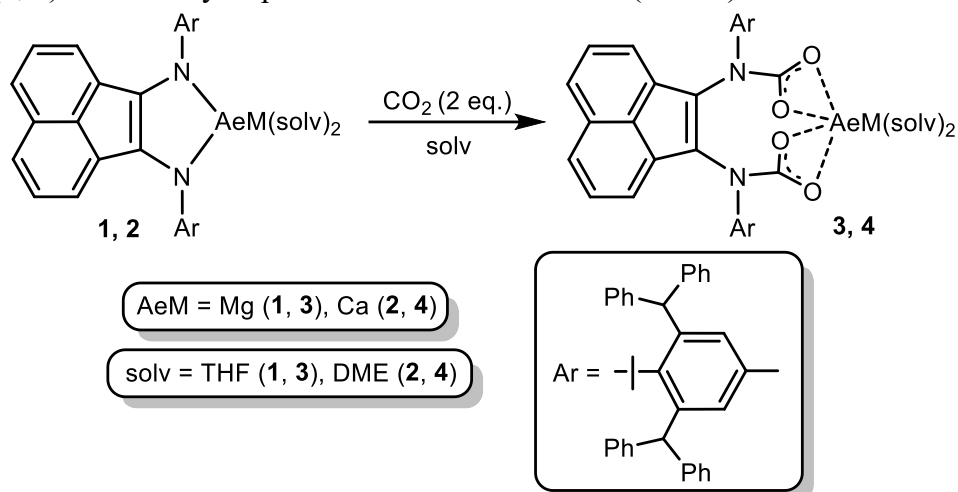


Схема 1.

Соединения **1-4** выделены в индивидуальном состоянии с высокими выходами и охарактеризованы как спектральными методами, так и рентгеноструктурным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 20-13-00052.

## КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АСФАЛЬТЕНОВЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ В СИНТЕЗЕ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нагорнова О.А.<sup>1</sup>, Фосс Л.Е.<sup>1</sup>, Шабалин К.В.<sup>1</sup>, Мусин Л.И.<sup>1</sup>, Борисов Д.Н.<sup>1</sup>,  
Якубов М.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420111, г. Казань, ул. Лобачевского 2/31

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8  
z-olya@mail.ru

Современная нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность характеризуется широким применением гетерогенных каталитических систем, обладающих кислотными свойствами. На катализаторах этого типа протекают важнейшие процессы, такие как гидратация, дегидратация, алкилирование, полимеризация, изомеризация, конденсация. Среди гетерогенных кислотных катализаторов широкое распространение нашли катализаторы на основе конденсированных сополимеров с сульфокислотными группами (КУ-2, Амберлит IR-120, Дауэкс-50 и др.). Однако процесс их получения многостадийен и трудоемок [1].

Перспективным направлением получения сульфокатионитов является использование остаточных нефтепродуктов, например, асфальтеновых концентратов. Преимущества использования данного сырья для синтеза ионитов обусловлены не только его дешевизной и доступностью, но и тем, что асфальтеновый концентрат представляет собой природный поликонденсированный нафтено-ароматический продукт, углеродная структура которого может быть легко функционализирована ионогенными группами.

Проведено изучение закономерностей реакции сульфирования асфальтенов в различных временных и температурных интервалах. В результате сопоставительного анализа ионообменных характеристик показано, что полученные сульфокатиониты не уступают промышленным сильнокислотным катализаторам и могут рассматриваться в качестве новых кислотных катализаторов в различных химических процессах. Сульфокатиониты на основе асфальтенов изучены в реакции ацетализации спирта и могут применяться в каталитическом синтезе элементоорганических соединений, например, в реакциях перегруппировки Буклера (хиральные фосфиноксиды), кислотном гидролизе циклических фосфинов [2-5] и др.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. – Москва.: Химия, 1973.
2. Нифантьев Э.Е. Химия гидрофосфорильных соединений. – М.: Наука, 1983.
3. Kabachnik M.I., Medved T.Ya. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. **1952**, 83, 689-692.
4. Buckler S.A., Epstein M.J. *Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 2076-2077.
5. Kalla R.N., Lee H.R., Cao J., Yoob J-W., Kim I. *New J. Chem.*, **2015**, 39, 3916-3922.

## ДИЗАЙН ТВЁРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ МОНОЗАМЕЩЁННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ

Назарова А.А., Якимова Л.С., Стойков И.И.

*Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский (Приволжский)  
федеральный университет, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18  
anas7tasia@gmail.com*

Дизайн новых систем макромолекулярного распознавания позволит создавать эффективные (био)сенсоры, диагностические платформы и системы доставки лекарственных средств. Несмотря на превосходную селективность/специфичность рецепторов биологического происхождения, их синтетические аналоги имеют ряд преимуществ, в частности, повышенную стабильность, экономичность и быстроту получения, что несомненно будет оказывать большое влияние на технологии, основанные на молекулярном распознавании.

В последние годы макромолекулярное адсорбционное поведение на твердых поверхностях, в особенности адсорбция белка, привлекает большое внимание, поскольку оно играет решающую роль в медицинских, биологических и физиологических процессах и широко применяется при разработке новых биосенсоров, в иммунологических исследованиях и для доставки лекарств. Таким образом, определенный интерес представляет разработка конструктивных поверхностей для адсорбции белка. Адсорбция белка на поверхности является важным свойством твердого материала, который может быть обратимо изменен между гидрофобными и гидрофильными состояниями путем регулирования рН. Кроме того, адсорбция белка является многогранным процессом, который в основном зависит от характера гидрофобных взаимодействий и электростатических эффектов. Относительно новым и перспективным направлением является использование макроциклических соединений, способность которых самособираться в различные ассоциаты, позволит создать пористые материалы для адсорбции белка. Особое внимание привлекает макроциклическая платформа пиллар[5]аренов, открытая в 2008 году группой Т. Огоши, и обладающая рядом преимуществ (высокосимметричная структура, относительная простота функционализации, способность к супрамолекулярной сборке). Таким образом, пиллар[5]арены являются удобными строительными блоками для создания пористых материалов с правильной структурой.

В рамках настоящей работы в качестве компонентов пористых материалов был синтезирован ряд новых монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих одновременно амидные, карбоксильные и гидроксильные фрагменты. Структура полученных соединений подтверждена комплексом физических методов ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопией, масс-спектрометрией (MALDI), а состав - элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-03-00816 а).

# СИНТЕЗ И ВЛИЯНИЕ НА СИСТЕМУ ГЕМОСТАЗА СОЛЕЙ 2-[3-МЕТИЛ-8-МОРФОЛИНО-7-(ТИЕТАНИЛ-3)КСАНТИНИЛ-1]УКСУСНЫХ КИСЛОТ

Небогатова В.А., Клен Е.Э., Самородов А.В., Халиуллин Ф.А.

Башкирский государственный медицинский университет, г. Уфа, Россия  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Ленина, 3  
neb-veronika@inbox.ru

В современной медицине широко применяются препараты на основе ксантинов [1]. Поэтому разработка и исследование биологических свойств новых производных ксантинов с целью получения на их основе эффективных лекарственных средств является актуальной.

С целью поиска соединений, влияющих на систему гемостаза, разработаны методики синтеза 2-[3-метил-8-морфолино-7-(тиетанил-3)ксантинил-1]уксусной кислоты **2** и её солей. Исходный этиловый эфир **1** синтезирован по методике [2]. Установлено, что реакция эфира **1** с раствором гидроксидом калия в присутствии этанола при температуре около 40°C приводит к образованию 2-[3-метил-8-морфолино-7-(тиетанил-3)ксантинил-1]уксусной кислоты **2** с выходом 82% [3]. Реакциями кислоты **2** с аминами в среде *изо*-пропанола получены водорастворимые соли **3a-g** с выходом до 99% (схема 1) [3].

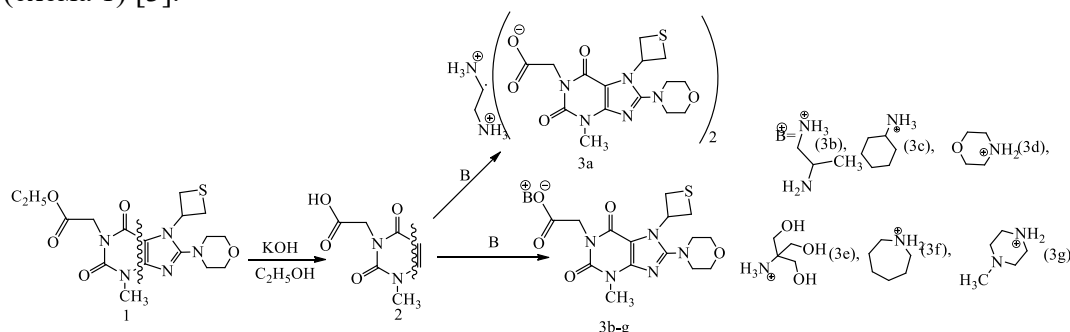


Схема 1.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены методами ЯМР и ИК – спектроскопии, индивидуальность – ТСХ. В ЯМР <sup>1</sup>H-спектре кислоты **2** отсутствуют сигналы протонов этокси группы, а наличие уширенного синглета в области слабых полей подтверждает образование карбоксильной группы. В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах солей **3a-g** дополнительно регистрируются сигналы протонов фрагментов аминов.

Определение *in vitro* антикоагулянтной и антиагрегантной активности солей показало, что значимую гипокоагуляцию вызывают соли **3b**, **3f**, однако они уступают эффекту гепарина натрия в 1,7 раза. Соли **3a-g** проявили антиагрегантную активность на уровне ацетилсалициловой кислоты.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего поиска потенциальных антиагрегантов среди производных тиетансодержащих 2-[3-метилксантинил-1]уксусных кислот.

## ЛИТЕРАТУРА

1. <http://grls.rosminzdrav.ru/>
2. Небогатова В.А., Шангареева К.И. *Вестник Башкирского Государственного Университета*, **2017**, 2, 656-660.
3. Клен Е.Э., Небогатова В.А., Баширова Л.И., Ураков А.Л., Самородов А.В., Халиуллин Ф.А. *Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии*, **2020**, 23, 23-29.

# О РЕГИОХИМИИ РЕАКЦИИ 2,2,2-ТРИХЛОР-4-ХЛОРКАРБОНИЛБЕНЗО-1,3,2-ДИОКСАФОСФОЛА С ГЕКСИНОМ-1

Немтарев А.В., Миронов В.Ф.

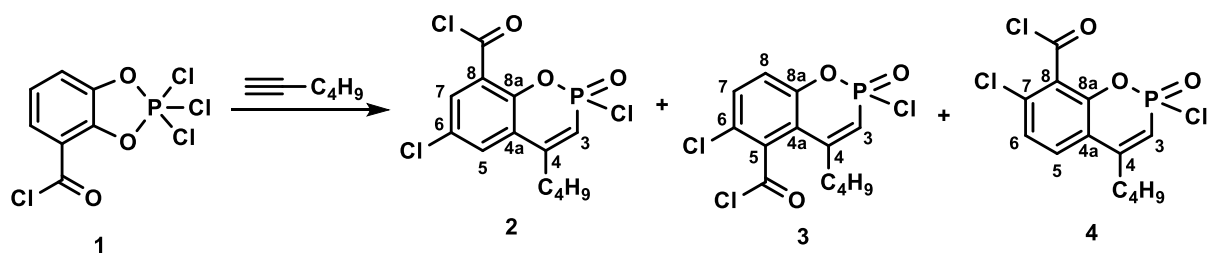
Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН  
420008 Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
a.nemtarev@mail.ru

Соединения, содержащие *орто*-дигидроксиареновый фрагмент, способны легко вступать в реакции фосфорилирования под действием галогенангидридов кислот фосфора с образованием циклических систем [1-4]. Стабилизированные тригалогенфосфораны, полученные из 1,2-дигидроксиаренов, способны вступать в каскадные реакции гетероциклизации с участием терминальных ацетиленов с образованием арено-1,2-оксафосфоринов [5].

В докладе представлены экспериментальные данные по влиянию  $\sigma, \pi$ -акцепторной хлоркарбонильной группы в ароматическом фрагменте диоксафосфола на региохимию реакции с терминальным гексином.

Наличие акцепторной хлоркарбонильной группы в 4-положении бензофосфола **1** не изменяет основного направления реакции, свойственного для тригалогенфосфолов – образуются оксафосфорины **2-4** в соотношении 2.3 : 1.5 : 1, преобладающим из которых является фосфорин **2**, содержащий хлоркарбонильную группу в положении 8. Соотношение двух вероятных направлений замещения атома кислорода (в *мета*- и *орто*-положении к хлоркарбонильной группе) соотносится как 3.3 : 1.

Таким образом, наличие акцепторной хлоркарбонильной группы в бензодиоксафосфоле в реакциях с алкилацетиленами ориентирует *ипсо*-замещение атома кислорода в *мета*-положение к акцептору, при этом преобладающим направлением является хлорирование в 6-положение бензооксафосфориновой системы.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology*, 6th edn., D. E. C. Corbridge, CRC Press, London, **2013**.
2. *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, ed. F. Mathey, Elsevier, Oxford, **2001**.
3. Mann F.G., Weissberger A. *Heterocyclic Derivatives of Phosphorous, Arsenic, Antimony and Bismuth*, John Wiley & Sons, New York, **2009**.
4. Gloede J. Z. *Chem.* **1982**, 22, 126.
5. Mironov V.F., Nemtarev A.V. *Rev. J. Chem.* **2011**, 1, 27.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-03-00730.

# **N-ЗАМЕЩЕННЫЕ $\alpha$ -ДИФЕНИЛФОСФИНОГЛИЦИНЫ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ НИКЕЛЯ (II)**

Нестерова А.А.<sup>1,2</sup>, Софьичева О.С.<sup>1</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, ул. Академика Арбузова, д. 8*

<sup>2</sup>*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.  
vtb241997@mail.ru*

Комплексы никеля на основе дифенилфосфиноглицинов проявляют высокую каталитическую активность в процессах олигомеризации и полимеризации этилена, при этом позволяя производить тонкую настройку молекулярно-массового распределения образующихся олигомеров путем варьирования заместителей при атомах азота и фосфора. Однако классический метод получения каталитически активной формы включает в себя применение дорогостоящего и низко стабильного  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ , где COD – циклооктадиен-1,5. Руководствуясь принципам «зеленой химии», мы разрабатываем альтернативный путь получения никельорганических катализаторов – электрохимическое генерирование.

По реакции трехкомпонентной конденсации были синтезированы *N*-(2-метоксибензил)- (1), *N*-(пиразин-2-ил)- (2), *N*-(1-адамантил)- (3), *N*-(2,5-диметоксикарбонилфенил)- (4), *N*-(2-карбоксилфенил)- (5) и *N*-(2-метоксикарбонилфенил)- (6) дифенилфосфиноглицины [1].

Изучение электрохимических свойств полученных дифенилфосфиноглицинов 1-6 проводилось при использовании метода циклической вольтамперометрии. Выявлено, что соединение 4 способно восстанавливаться в катодной области потенциалов за счет наличия сложноэфирных групп в ароматическом фрагменте [2], в то время как производные 1-4 являются неактивными в области потенциалов электрохимического генерирования комплексов никеля (0), что делает их перспективными объектами для электрохимического получения активных форм никельорганических катализаторов олигомеризации этилена [3]. При добавлении возрастающих количеств соединения 2 к раствору бромида никеля и 5, 6 к раствору бипиридинового комплекса никеля можно наблюдать появление нового пика восстановления, который, согласно литературным данным, соответствует образованию комплекса никеля.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fomina (Soficheva) O.S., Heinicke J.W., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2016**, 191, 1478-1479.
2. Fomina (Soficheva) O.S., Kislitsyn Y.A., Babaev V.M., Rizvanov I.K., Sinyashin O.G., Heinicke J.W., Yakhvarov D.G. *Russ. J. Electrochem.*, **2015**, 51, 1069-1078.
3. Soficheva O.S., Kislitsyn Y.A., Nesterova A.A., Dobrynin A.B., Yakhvarov D.G. *Russ. J. Electrochem.*, **2020**, 56, 456-462.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-29-08051.

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО И СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ПРИ АТОМЕ ФОСФОРА В $\alpha$ -ФОСФИНОГЛИЦИНАХ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ГОМОГЕННОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Нестерова А.А.<sup>1,2</sup>, Кагилев А.А.<sup>1,2</sup>, Кантюков А.О.<sup>1,2</sup>, Бекмухамедов Г.Э.<sup>2</sup>, Зуева Е.М.<sup>1,3</sup>,  
Гафуров З.Н.<sup>1</sup>, Софьичева О.С.<sup>1</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное  
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, ул. Академика Арбузова, д. 8*

<sup>2</sup> *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.*

<sup>3</sup> *Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68.  
vtb241997@mail.ru*

Катализаторы на основе комплексов никеля широко используются в промышленных процессах олигомеризации и полимеризации этилена. Однако они обладают рядом недостатков, одним из которых является низкая селективность [1].

В рамках настоящей работы впервые был синтезирован *N*-пиразин-2-ил мезитил(фенил)фосфиноглицин по реакции трехкомпонентной конденсации несимметричного мезитил(фенил)фосфина, моногидрата глиоксиловой кислоты и аминокатализатора. Полученный лиганд в сочетании с комплексом [Ni(COD)<sub>2</sub>], где COD – циклооктадиен-1,5, был протестирован в процессе каталитической олигомеризации этилена. По сравнению с известным в литературе *N*-пиразин-2-ил дифенилфосфиноглицином [2] катализатор на основе *N*-пиразин-2-ил мезитил(фенил)фосфиноглицина привел к уменьшению количества низкомолекулярных  $\alpha$ -олефинов на 45%, что может быть объяснено влиянием стерического и электронного эффектов [3,4].

Квантово-химические расчеты показали, что введение донорных метильных групп в бензольное кольцо ароматического фрагмента при атоме фосфора незначительно уменьшает положительный заряд на атоме фосфора и увеличивает положительный заряд на атоме никеля.

Таким образом, можно сделать вывод, что несмотря на влияние электронных эффектов, увеличение стерической загруженности атома фосфора имеет особое значение. Оно способствует перераспределению электронной плотности в системе и существенно изменяет молекулярно-массовое распределение продуктов процесса олигомеризации этилена в сторону образования высокомолекулярных олефинов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Keim W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12492-12496.
2. Soficheva O.S., Bekmukhamedov G.E., Dobrynin A.B., Heinicke J.W., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Mendeleev Commun.*, **2019**, 29, 575-577.
3. Peulecke N., Kindermann M.K., Köckerling M., Heinicke J. *Polyhedron*, **2012**, 41, 61-69.
4. Heinicke J., Köhler M., Peulecke N., He M., Kindermann M.K., Keim W., Fink G. *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 6093-6107.

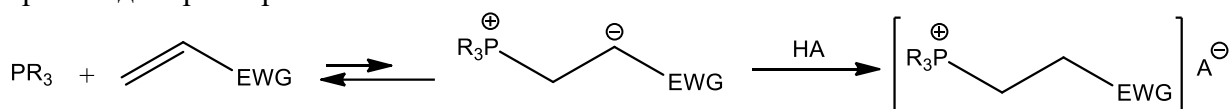
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-29-08051.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ АЛКЕНАМИ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Ногманова Р.Р., Шибаева К.О., Салин А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18  
nogmanova\_ruzilya@mail.ru

Фосфониевые еноляты являются ключевыми интермедиатами фосфин-катализируемых реакций, имеющих важное синтетическое значение [1]. Удобной моделью для изучения реакционной способности этих короткоживущих интермедиатов является присоединение третичных фосфинов к активированным алкенам в присутствии протонодонорных реагентов:



Спектрофотометрическим методом нами была изучена кинетика присоединения PPh<sub>3</sub> к активированным алкенам в бинарных смесях «апротонный растворитель+карбоновая кислота». Показано, что использование смесей этилацетат+уксусная кислота, бутилацетат+уксусная кислота, этилацетат+пропионовая кислота, бутилацетат+пропионовая кислота позволяет избежать мешающего влияния эффекта предпочтительной сольватации на кинетику реакций PPh<sub>3</sub> с акриловой кислотой и метилакрилатом, для которых был установлен общий третий порядок, первый – по фосфину, по активированному алкену и по кислотному растворителю [2]:

$$\text{скорость} = k_{\text{III}}[\text{PPh}_3][\text{алкен}][\text{RCO}_2\text{H}]$$

$$\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$$

Применение иных активированных алкенов и смесей растворителей также приводит к возрастанию скорости реакции при увеличении концентрации кислотного компонента, однако суммарный эффект оказывается нелинейным из-за возникновения эффекта предпочтительной сольватации.

Зависимость скорости реакции от концентрации кислоты свидетельствует об ее участии в лимитирующей стадии переноса протона к фосфониевому енолятному интермедиату. Поскольку протонные переносы с участием протонодонорных растворителей обычно протекают очень быстро и лимитируются скоростью диффузии, полученные кинетические данные свидетельствуют о крайне низкой устойчивости фосфониевых енолятов, при которой их распад на исходные реагенты протекает быстрее, чем перенос протона от растворителя. Этот вывод согласуется с рассчитанным на основе вторичных кинетических изотопных эффектов временем жизни фосфониевых енолятов на уровне ~140 фемтосекунд [3].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Guo H., Fan Y.C., Sun Z., Wu Y., Kwon O. *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, 10049-10293.
2. Salin A.V., Khisamova D.R. *J. Mol. Liq.*, **2020**, *318*, 113911.
3. Salin A.V. *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 6984-6990.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 18-73-00018.

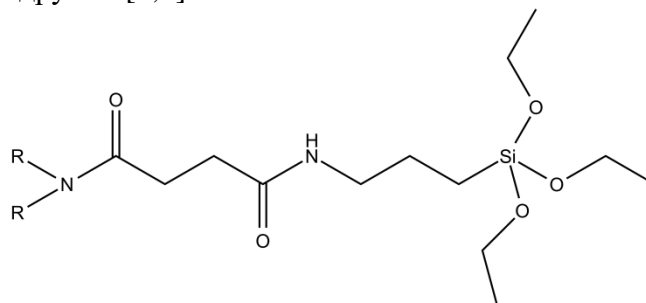


# СИНТЕЗ КЕРАСОМООБРАЗУЮЩИХ ЛИПИДОВ С УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ РАЗНОЙ ДЛИНЫ: ВЛИЯНИЕ НА СПОСОБНОСТЬ К ФОРМИРОВАНИЮ КЕРАСОМ

Павлов Р.В., Гайнанова Г.А., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.*

Керасомы – липосомообразные агрегаты, мономеры которых – керасомообразующие липиды – способны ковалентно связываться друг с другом, образуя чрезвычайно стабильные наноконтейнеры для доставки лекарств. Керасомообразующие липиды представляют собой похожие на природные липиды молекулы с одной, двумя или тремя длинными гидрофобными углеводородными цепями, с триэтоксисилильной головной группой и с гидрофильным линкером между ними, который обеспечивает возможность самоорганизации в водной среде. При кислотном значении рН этоксисилильные группы претерпевают гидролиз и полимеризуются друг с другом [1,2].



**Рис. 1.** Структурная формула керасомообразующих липидов, R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>

Получение керасом напрямую связано с частичным гидролизом головных групп, которые предотвращают образование агрегатов в своём исходном состоянии [1]. Подбор условий и времени гидролиза являются важнейшими факторами при получении керасом. Получены и охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии керасомообразующие липиды CFL12-CFL18 (N-[N-(3-триэтоксисил)пропилсукцинаммоил]диалкиламин) (рис. 1). Сформированные методами гидратации тонкой липидной плёнки и инъекции золя керасомы охарактеризованы методом динамического и электрофоретического рассеяния света.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Katagiri K., Hashizume M., Ariga K., Terashima T., Kikuchi J.I. *Chem - A Eur J*, **2007**, 13, 5272–81. <https://doi.org/10.1002/chem.200700175>.
2. Katagiri K., Ariga K., Kikuchi J.I. *Chem Lett*, **1999**, 661–2. <https://doi.org/10.1246/cl.1999.661>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 19-73-30012.

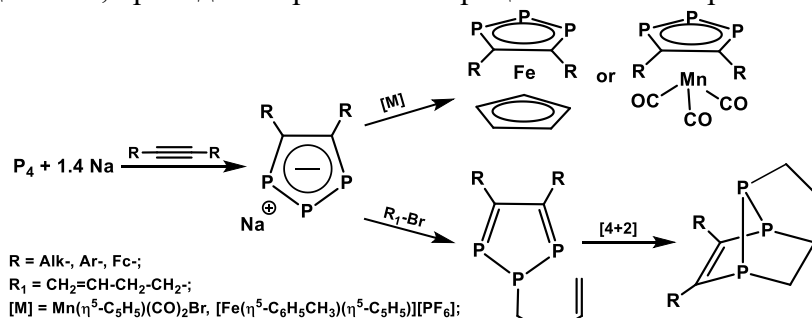
# СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,2,3-ТРИФОСФОЛИД-АНИОНА

Петров А.В., Загидуллин А.А., Безкишко И.А., Милюков В.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
almaz\_zagidullin@mail.ru

Фосфолид-анионы (фосфациклопентадиенид-анионы) представляют собой большую группу фосфор-содержащих  $\pi$ -электронных ароматических гетероциклов. Являясь изоLOBALьными аналогами циклопентадиенид-аниона, фосфолид-анионы реагируют с соединениями переходных металлов с образованием комплексов с  $\eta^5$ -типом координации фосфолид-металл. В то же время, благодаря наличию неподелённой электронной пары у атомов фосфора, возможна реализация дополнительного  $\eta^1$ -типа координации с атомами металлов, что используется для конструирования комплексов и координационных полимеров, обладающих уникальными свойствами [1]. В ряду фосфолид-анионов, наиболее изученными являются моно-, 1,2-ди- и пентафосфолиды щелочных металлов [1]. Вместе с тем, химия 1,2,3-трифосфолид-аниона развита значительно хуже, поскольку его направленный синтез являлся достаточно трудоемким [2].

Нами был предложен улучшенный и более эффективный подход к синтезу 4,5-дизамещенных-1,2,3-трифосфолидов натрия (R = арил, алкил, ферроценил), который заключается в трёхкомпонентной реакции металлического натрия, белого фосфора и различных ацетиленов в кипящем диглиме [3, 4]. Комплексообразующие свойства 1,2,3-трифосфолид-анионов были изучены на примере взаимодействия с карбонилами марганца(I) и соединениями железа(II). Кроме того, было установлено, что 1,2,3-трифосфолиды натрия, реагируя с различными алкенилгалогенидами, приводят к образованию соответствующих 1,2,3-трифосфолов, которые, обладают высокорекреационной гетеродиеновой системой и вступают в дальнейшие реакции [4+2] циклоприсоединения, приводя к образованию трициклических каркасных фосфинов.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Безкишко И.А., Загидуллин А.А., Милюков В.А., Синяшин О.Г. *Усп. хим.*, **2014**, *83*, 555-574.
2. Turbervill R. S. P., Goicoechea J. M. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 6100-6102.
3. Петров А.В., Загидуллин А.А., Бурганов Т.И., Шаталова Н.И., Кацюба С.А., Милюков В.А. *Изв. Ак. Наук Сер. Хим.*, **2019**, *2*, 445-448.
4. Bezkishko I.A., Zagidullin A.A., Petrov A.V., Miluykov V.A., Burganov T.I., Katsyuba S.A., Sinyashin O.G. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *844*, 1-7.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта №18-43-160025.

# ФУЛЛЕРЕН C<sub>80</sub>: СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ ИЗОМЕРА 28324 (C<sub>1</sub>), НЕ ПОДЧИНЯЮЩЕГОСЯ ПРАВИЛУ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ

Петровичева И.В.<sup>1</sup>, Хаматгалимов А.Р.<sup>2</sup>, Коваленко В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия

420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.

<sup>2</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –  
обособленное структурное подразделение «Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.

koval@iopc.ru

Хорошо известно, что нестабильны все фуллерены, в молекулах которых имеются смежные пентагоны, то есть, они не удовлетворяют правилу изолированных пентагонов (не-ПВП) и не могут быть получены в виде «пустых» молекул. Были выявлены основные причины их нестабильности: во-первых, это наличие неспаренных электронов в молекуле фуллерена (открытая оболочка), во-вторых - избыточные локальные напряжения в ней [1, 2]. Тем не менее, не-ПВП фуллерены удается выделить и охарактеризовать в виде различных производных - эндоэдральных или экзоэдральных. Так, недавно был получен и охарактеризован методом РСА не-ПВП изомер 28324 (C<sub>1</sub>) фуллерена C<sub>80</sub> в виде актиноидных эндоэдральных фуллеренов U@C<sub>80</sub> и Th@C<sub>80</sub> [3]. Используя наш теоретический подход [1,2], здесь впервые представлена детальная структура молекулы этого изомера и показано распределение простых, двойных и делокализованных π-связей в ней, согласованное с результатами DFT-расчетов. Особенностью строения этой молекулы оказался кластер из шести конденсированных феналенил-радикальных субструктур, включающий один пенталеновый фрагмент (пару смежных пентагонов); последнему обзано локальное перенапряжение молекулы. Очевидно, что сочетание обеих названных выше причин предопределяет нестабильность этой молекулы. Образование ионной пары (катионы атомов тория и урана внутри фуллеренового аниона) стабилизирует молекулу в целом. Согласно результатам РСА [3], атомы и тория занимают несколько разных позиций внутри фуллеренового каркаса. Замечательно оказалось то, что все они располагаются в непосредственной близости от атомов углерода указанного нами кластера фуллерена: именно там, где, по нашим расчетным данным, имеют место наиболее высокие спиновые плотности, которые, вероятно, явились позициями присоединения недостающих электронов и образования закрытой электронной оболочки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И. *Успехи химии*, **2016**, 85 (8), 836-853.
2. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. Структура и стабильность высших фуллеренов. *М.: Изд-во Российской академии наук*, **2019**. – 212 с.
3. Cai W., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 18039-18050.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-29-19110МК.

# 3β,28-ДИГИДРОКСИ-30-МЕТИЛИДЕНЛУП-20(29)-ЕН-29-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА: СИНТЕЗ И РЕАКЦИЯ С ТРИФЛАТАМИ ТРИАРИЛФОСФОНИЯ

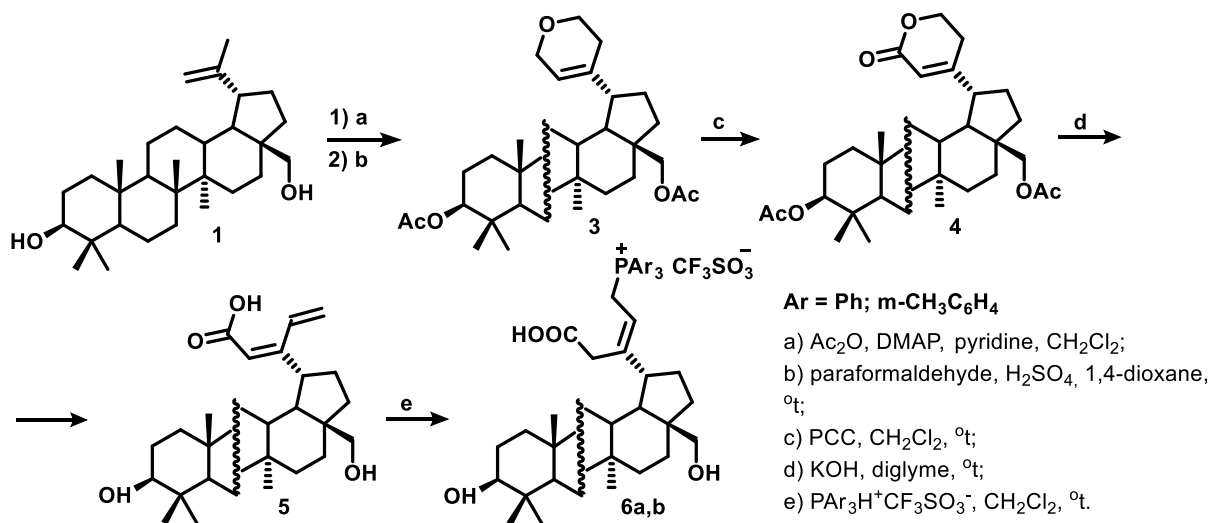
Пономарев Д.В.<sup>1</sup>, Григорьева Л.Р.<sup>1</sup>, Немтарев А.В.<sup>1,2</sup>, Миронов В.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ,  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, 29/1

<sup>2</sup>ИОФХ им. А.Е.Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, Казань, ул. Арбузова, 8  
denpomaryov94@gmail.com

Неугасающий интерес исследователей к природным соединениям обусловлен наличием у них широкого спектра ценных биологических свойств, а также присутствием в их структурах нескольких реакционных центров удобных для химической модификации. Для бетулина **1**, относящегося к тритерпеноидам – обширному классу природных соединений, известна противовирусная [1], гепатопротекторная [2], антибактериальная [3] и противоопухолевая активность [4].

В данной работе представлен удобный и эффективный способ получения новых производных тритерпеноидов лупанового ряда, обладающих высоким синтетическим потенциалом: дигидропиранона **4** и 30-метиленлуп-20(29)-ен-29-карбоновой кислоты **5**. Показано, что диеновая кислота **5** взаимодействует при нагревании с Р-Н-фосфониевыми солями (на примере трифлатов триарилфосфония) по пути 1,4-присоединения с образованием фосфониевых солей **6** – продуктов присоединения фосфора по атому углерода в δ-положении к группе -COOH.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Pavlova N.I., Savinova A.V., Nikolaeva S.N. et al. *Fitoterapia*, **2003**, 74, 489-492.
2. Szuster-Ciesielska A., Plewka K., Kandefler-Szerszen M. *Pharmacol. Rep.*, **2011**, 63, 1109-1123.
3. Duric K., Kovac-Besovik E., Niksic H. et al. *J. Plant Stud.*, **2013**, 2, 61-70.
4. Pyo J.S., Roh S.H., Kim D.K. et al. *Planta Med.*, **2009**, 75, 127-131.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук Республики Татарстан (грант №09-167-шГ/2020) и РФФИ (грант №20-33-70194).

# СИНТЕЗ ИЗОМЕРОВ $\alpha$ - и $\beta$ -НАФТОИЛАЦЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

Пузырьков З.Н.<sup>1</sup>, Федоренко Е.В.<sup>2</sup>, Свистунова И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия  
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, 8  
svistunova.iv@dvfu.ru

<sup>2</sup>Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
Владивосток, Россия  
690022, Россия г.Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

К настоящему в литературе встречается обширное количество статей, описывающих люминесцентные и фотохимические свойства  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора [1]. Актуальными исследованиями является изучение фотохимического поведения, агрегационных, фото- и термоиндуцированных процессов, концентрационной зависимости люминесценции, эксимеро- и эксиплексообразования в растворах [2].

Авторы работы [3] получили различные 4-арил-2,2-дифтор-6-метил-1,3,2-диоксаборины реакцией ацетоацетилирования, опосредованной трифторидом бора (in-one-pot) из замещенных аренов. Ранее уже был получен и исследованы свойства  $\beta$ -нафтоилацетоната дифторида бора путём пропуска трехфтористого бора к смеси уксусного ангидрида и нафталина [4].

В ходе исследований нами было выявлено, что при опосредованном ацилировании нафталина уксусным ангидридом в присутствии диацетата трифторида бора получается смесь изомеров  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтоилацетонатов дифторида бора, неразделимая хроматографически. Индивидуальные  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтоилацетонаты дифторида бора получали ацилированием  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтилметилкетонов (рисунок 1) уксусным ангидридом и диацетатом трифторида бора. Отличие в строении  $\alpha$ -NAcBF<sub>2</sub> и  $\beta$ -NAcBF<sub>2</sub> изомеров состоит в том, что в молекуле  $\alpha$ -NAcBF<sub>2</sub> плоскость нафтильной группы повернута на 34.26° относительно хелатного цикла, в то время как молекула  $\beta$ -NAcBF<sub>2</sub> плоская. Различие люминесцентных свойств кристаллов  $\alpha$ -NAcBF<sub>2</sub> (452 нм) и  $\beta$ -NAcBF<sub>2</sub> (537 нм) обусловлено различной способностью к образованию эксимеров.

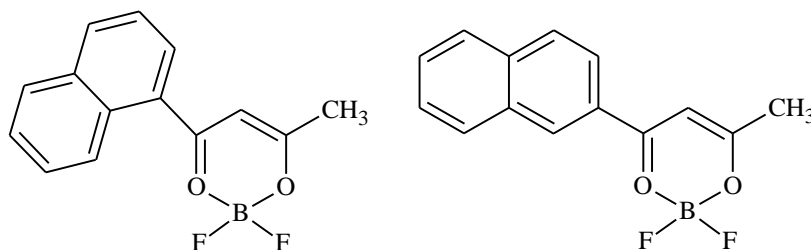


Рис. 1.  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтоилацетонаты дифторида бора ( $\alpha$ -NAcBF<sub>2</sub> и  $\beta$ -NAcBF<sub>2</sub>)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Федоренко Е.В.  $\beta$ -Дикетонаты дифторида бора: молекулярный дизайн и фотоиндуцированные процессы: дис. д-ра хим. наук. Институт химии ДВО РАН, Владивосток, 2015.
2. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Карасев В.Е. *Изв. АН. Сер. хим.* 2008, 6, 1168–1170.
3. Gorlitz G., Hartmann H., Nuber B., Wolff J.J. *J. Pract. Chem.* 1999, 341, 167-172.
4. Bukvetskii, V.V., Fedorenko, E.V., Mirochnik, A.G. Beloliptsev, A.Y. *J. Struct. Chem.*, 2010, 51, 545-551.

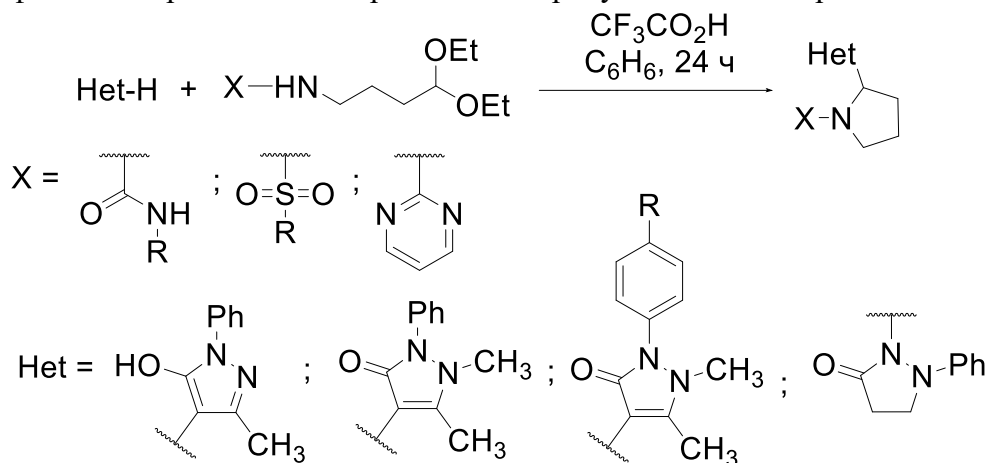
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4-ДИЭТОКСИБУТАН-1-АМИНА С ПИРАЗОЛОНАМИ: СИНТЕЗ НОВЫХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛИДИНОВ

Ризбаева Т.С., Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН – обособленное структурное подразделения  
ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8  
rizbaeva.tanzilya.92@mail.ru

На протяжении последних десятилетий гетероциклические соединения представляют значительный интерес исследователей благодаря своей биологической активности. Особое внимание уделяется пятичленным азотсодержащим гетероциклическим соединениям – производным пирролидина. Они являются важной структурной частью многих природных алкалоидов и одним из часто встречающихся фрагментов в лекарственных средствах.

Ранее в нашей лаборатории был разработан удобный и простой в исполнении метод синтеза 2-замещенных пирролидинов, основанный на кислотно-катализируемой реакции производных 4,4-диэтоксипутан-1-амина с фенолами [1,2]. Продолжая исследования в этой области, мы изучили взаимодействие функционализированного 4,4-диэтоксипутан-1-амина с гетероциклическими нуклеофилами – пиразолонами. Оказалось, что эта реакция приводит к образованию ранее неизвестных 2-пиразолилпирролидинов. Кроме того, было обнаружено, что в реакцию с производными 4,4-диэтоксипутан-1-амина вступает 1-фенил-3-пиразолидон с образованием продуктов N-алкилирования.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Газизов А.С., Смолобочкин А.В., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. ХГС, 2014, 50, 769.
2. Gazizov A.S., Smolobochkin A. V., Voronina Y.K., Burilov A.R., Pudovik M.A. Tetrahedron, 2015, 71, 445.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-13-10023).

# СИНТЕЗ НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1-СУЛЬФОНИЛПИРРОЛИДИНА

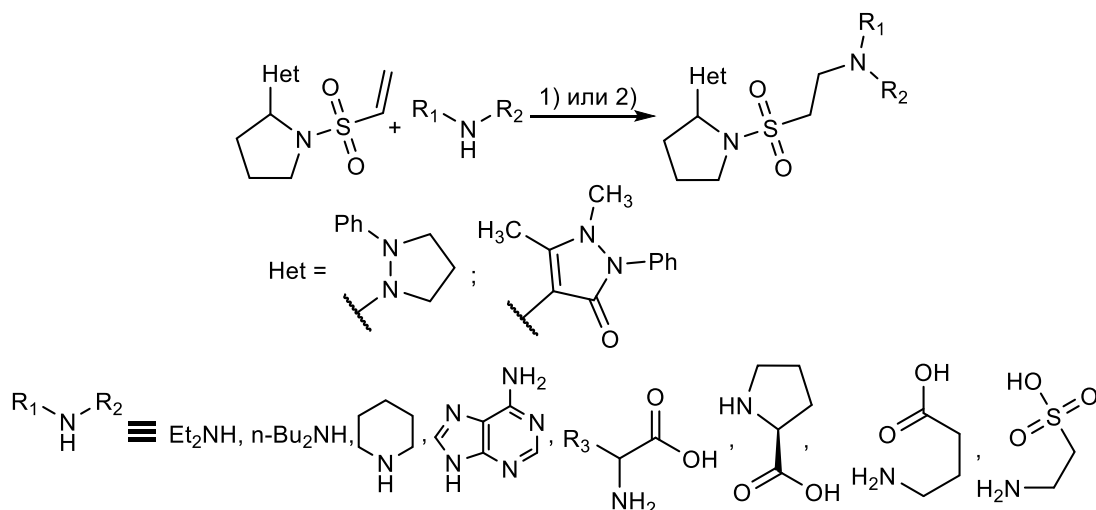
Ризбаева Т.С.<sup>1</sup>, Смолобочкин А.В.<sup>1</sup>, Гатин К.М.<sup>2</sup>, Газизов А.С.<sup>1</sup>,  
Бурилов А.Р.<sup>1</sup>, Пудовик М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН – обособленное структурное  
подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8  
rizbaeva.tanzilya.92@mail.ru

<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Россия, г. Казань, ул.К.Маркса, 68,

Соединения, содержащие сульфонамидную группу наряду с пирролидиновым циклом, представляют интерес с точки зрения их биологической активности. Значительным препятствием для изучения биологической активности синтезированных 2-пирролилпирролидинов являлась их низкая растворимость в воде и в большинстве органических растворителей. Хорошо известно, что для увеличения растворимости соединений в воде используется введение в молекулу способных к ионизации функциональных групп, в частности, аминогрупп [1]. Одним из удобных способов введения аминогрупп является реакция аза-Михаэля – нуклеофильное присоединение аминов к соединениям с активированной С=C связью [2].

С учетом этих данных была осуществлена реакция производных *N*-(винилсульфонил)пирролидинов с широким кругом *NH*-нуклеофилов. Таким образом, впервые синтезированы и охарактеризованы 1-сульфонил-2-(гетероцикл)пирролидины, содержащие в своём составе как третичные аминогруппы, так и фрагменты аминокислот: глицин, *L*-(-)-тирозин, *L*-триптофан, *L*-гистидин, *L*-валин, *DL*-норлейцин, *L*-аспаргин, *L*-пролин,  $\gamma$ -аминомасляная кислота и таурин.



1) EtOH, кипячение, 36 ч; 2) Et<sub>3</sub>N, MeOH, H<sub>2</sub>O, кипячение, 36 ч

## ЛИТЕРАТУРА

1. Huang, L. Impact of Solid State Properties on Developability Assessment of Drug Candidates / L. Huang // Adv. Drug Deliv. Rev. – 2004. – V.56. – P.321-334.
2. Rulev, A.Y. Aza-Michael Reaction: Achievements and Prospects / A.Y. Rulev // Russ. Chem. Rev. – 2011. – V.80. – P.197-218.

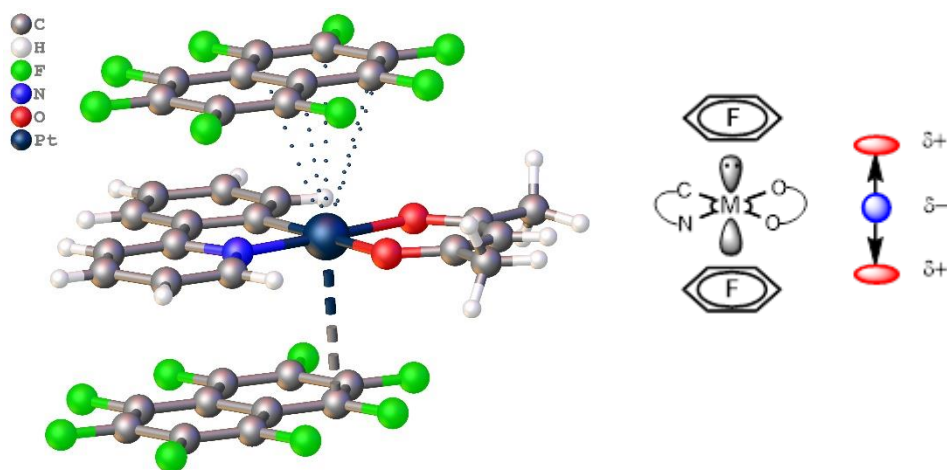
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-33-20023.

# УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ ЗА СЧЁТ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Рожков А.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9  
a.rozhkov@spbu.ru*

Два комплекса платины Pt(ppu)асас и Pt(bt)асас (ppuH = 2-фенилпиридин, btH = 2-фенилбензотиазол, асасH = ацетилацетон) были сокристаллизованы с перфторированными аренами. Рентгеноструктурное исследование полученных аддуктов показало, что комплексы сокристаллизуются с перфтораренами в соотношении 1:1 образуя бесконечные обратно-сэндвичевые стэки за счёт взаимодействия  $\pi$ -дырка $\cdots$ dz<sup>2</sup>[Pt<sup>II</sup>]. Рассчитанные поверхности молекулярного электростатического потенциала перфтораренов и комплексов, индексов нековалентного взаимодействия и NBO-анализ указывают на электростатическую природу контакта  $\pi$ -дырка $\cdots$ dz<sup>2</sup>[Pt<sup>II</sup>]. Изучение люминесцентных свойств полученных аддуктов показывает увеличение квантового выхода по сравнению с исходным комплексом. Наибольшее увеличение квантового выхода (в 3,5 раза) было достигнуто для сокристаллизата Pt(ppu)асас с перфторнафталином (рисунок 1).



**Рис. 1.** Молекулярная структура аддукта Pt(ppu)асас•C<sub>10</sub>F<sub>8</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-00052).



# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ СВЯЗЕЙ E-N И E-C (E = P, As, Sb) В ГЕТЕРОЦИКЛАХ, СОПРЯЖЕННЫХ С БЕНЗОЛЬНЫМ КОЛЬЦОМ, НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Рычагова Е.А., Жигулин Г.Ю., Макаров С.Г., Кетков С.Ю.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия  
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49.  
alesch2003@mail.ru

Недавно было обнаружено [1], что бензаарсол **1\_As** может присоединять алкины с последующей необычной трансформацией продукта **2\_As** в труднодоступный арсанафталин **3\_As** (Схема 1). Особенности электронного строения молекулы **1\_As** и аналогов по 15 группе (**1\_P**, **1\_Sb**) были исследованы в данной работе на основе анализа распределения электронной плотности, функции локализации электронов (ELF) и плотностей потенциальной и кинетической энергии. В расчетах использовалась волновая функция, полученная при оптимизации молекул на уровне M062X/DGDZVP. Параметры, полученные для связевых критических точек (КТ), приведены в табл. 1. В результате удалось количественно охарактеризовать уменьшение ковалентного характера и немонотонное изменение  $\pi$ -вклада для связей E-N и E-C при увеличении атомного номера в группе. Полученные данные будут использованы в дальнейших сравнительных исследованиях реакционной способности этих соединений в качестве диенофилов.

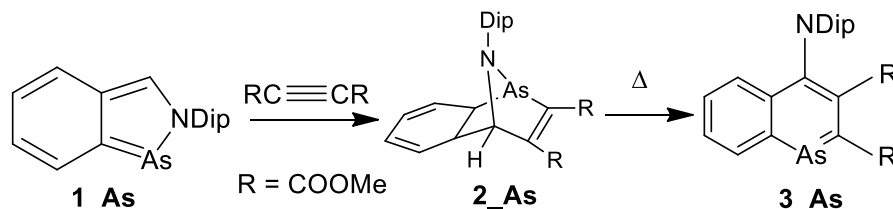


Схема 1. Реакция бензаарсола **1\_As** с ацетиленами [1] (Dip = 2,6-(*i*-Pr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

Таблица 1. Электронная плотность  $\rho$  (ат. ед.), эллиптичность  $\epsilon$ , плотности потенциальной и кинетической энергии  $V$  и  $G$  (ат.ед.) и их отношение  $|V|/G$  в КТ (3,-1) связей E-N и E-C молекул исследованных соединений **1\_P**, **1\_As** и **1\_Sb**.

Связь	$\rho$	$\epsilon$	$V$	$G$	$ V /G$
P – N	0.147	0.323	-0.329	0.214	1.54
P – C	0.169	0.421	-0.339	0.182	1.86
As – N	0.125	0.250	-0.212	0.151	1.41
As – C	0.149	0.284	-0.206	0.119	1.73
Sb – N	0.091	0.263	-0.133	0.103	1.29
Sb – C	0.111	0.264	-0.139	0.090	1.55

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kremláček V., Erben M., Jambor R., Růžička A., Turek J., Rychagova E., Ketkov S., Dostál L. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 5668-5671.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 19-03-00755).

# ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛФОСФОРИЛЗАМЕЩЕННОГО 1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНА В КРИСТАЛЛЕ И В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Самигуллина А.И.<sup>1,2</sup>, Крутов И.А.<sup>3</sup>, Гаврилова Е.Л.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
119334, Россия, г. Москва ул. Вавилова, д. 28

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

<sup>3</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса, д.68  
a\_samigullina@iopc.ru

1,2,4-триазольная гетероциклическая система представляет собой уникальную платформу, модификация которой позволяет получать на ее основе соединения с широким спектром биологического действия. В научной группе был разработан и опубликован синтез новых фосфорилированных производных 1,2,4-триазол-3-тионов (схема 1) с замещением по *N*-атому, полученных путем гетероциклизации соответствующих дифенилфосфорилацетильных тиосемикарбазидов [1]. Целью данной работы стало исследование влияния природы заместителя на конформацию молекулы и супрамолекулярную организацию в кристалле.

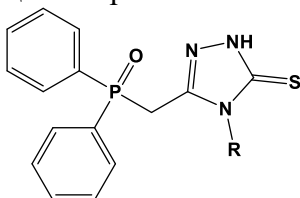


Схема 1. R=H (1), All (2a, 2b), Ph (3a, 3b)

Установлено, что в кристаллах различных производных геометрия молекул существенно отличается, и основное различие заключается в ориентации триазольного цикла и фосфорильной группы относительно P–C связи. На основании квантово-химических расчетов показано, что *цис*-ориентация триазольного цикла, реализующая в кристалле **1**, является более выгодной, по отношению к *транс*-положению, которое наблюдается в кристалле фенил-замещенного производного **3a**. При оптимизации геометрии молекул в свободном состоянии получено, что фенильные фрагменты стремятся к копланарному расположению относительно связи P=O. Наблюдаемая конформационная лабильность данной системы оказывает влияние и на дальнейшую супрамолекулярную организацию в кристаллах, несмотря на одинаковую природу первичных межмолекулярных взаимодействий (N–H...O=P). Особенности кристаллического строения производных также обсуждаются в докладе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е.Л. Гаврилова, И.А. Крутов, А.А. Валиева, Х.Р. Хаяров, А.И. Самигуллина, А.Т. Губайдуллин, Н.И. Шаталова, Р.Н. Бурангулова, О.Г. Синяшин. *ЖОХ*, **2018**, 88, 1789-1895.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60032.

# СИНТЕЗ НОВЫХ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРОЕНИЯ

Симдянов И.В., Чулкова Т.Г.

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504 г. Санкт-Петербург, Университетский пр. 26  
st076501@student.spbu.ru

Ациклические диаминокарбеновые комплексы палладия(II) обладают исключительными каталитическими свойствами, благодаря чему применяются как катализаторы в органическом синтезе, в частности, в реакциях кросс-сочетания. Одним из самых простых и надежных методов синтеза данных соединений является взаимодействие N-нуклеофила с изонитрилом [1-2].

В данной работе изучено взаимодействие 3,4-диарил-1*H*-пиррол-2,5-дииминов (1а-с) с *cis*-бис(1,6-диметилфенилизоцианид)дихлоропалладием(II) и получены новые ациклические диаминокарбеновые комплексы (3а-с) с разными заместителями в *para*-положении фенолов при пиррольном кольце:

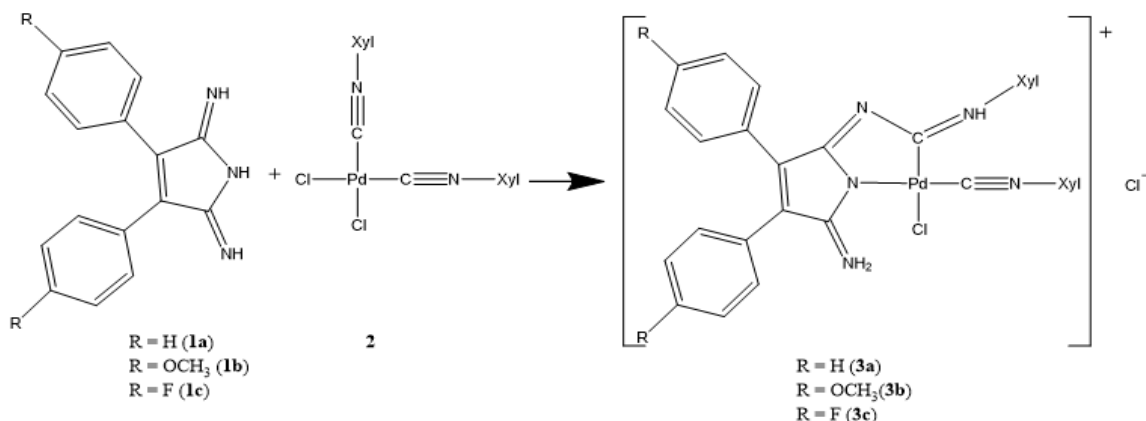


Схема 1. Синтез диаминокарбеновых комплексов палладия(II).

Соединения охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Boyarskiya V., Luzyanina K., Kukushkin V. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 2059-2056.
2. Slaughter M. *ACS Catalysis*, **2012**, 2, 1802–1816.

Физико-химические исследования выполнены в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» СПбГУ

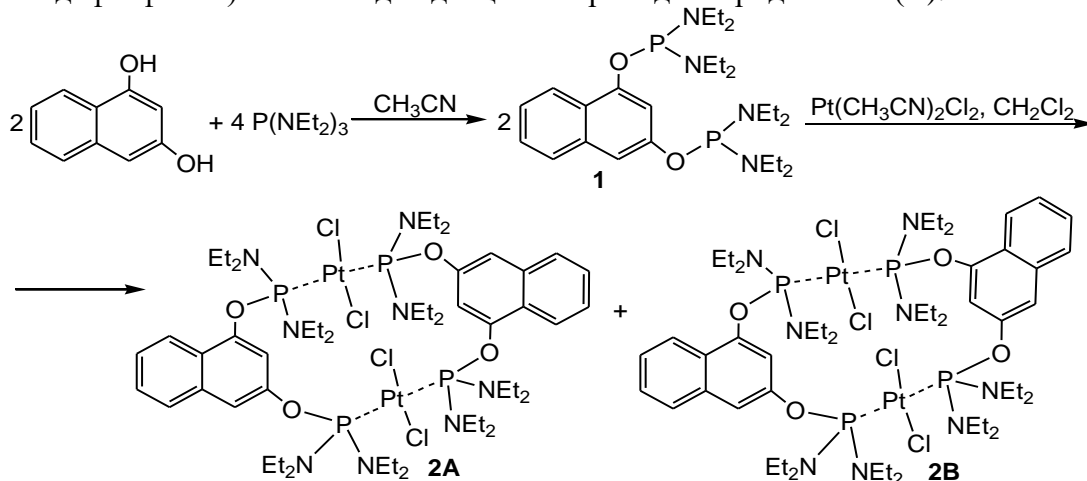
# ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ ФОСФАМЕТАЛЛОФАНЫ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИГИДРОКСИНАФТАЛИНА

Слитиков П.В.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана  
105005, Россия, Москва ул. 2-ая Бауманская 5, стр. 1  
pavlasiy@mail.ru

Макроциклические системы, содержащие в своем составе фосфорные центры, координированные с переходными металлами, находят широкое применение в качестве высокоэффективных каталитических систем, как базовые объекты для создания супрамолекулярных ансамблей, аналогов рецепторов и т.д. [1]. В настоящее время такой класс соединений, как фосфаметаллофаны, т.е. молекулы, в которых атом металла интегрирован в циклическую фосфорсодержащую систему, остается малоисследованным.

Используя разработанную ранее методику [2] в комплексообразование с бис(диамидофосфитом) **1** был введен диацетонитрилодихлоридплатина(II):



Бисфосфорилированный 1,3-дигидроксиафталин **2** по данным РСА является жесткой системой [3] и не может образовывать комплексов хелатного типа. В рассматриваемом случае результатом реакции являлись два 16-членных фосфаметаллофана с последовательным ( $\alpha, \beta, \alpha, \beta$ , **2A**) и попарным ( $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ , **2B**) соединением фосфамидогрупп в цикле через атомы Pt(II). Полученные металлофаны (**2A**, **2B**) различались спектрально и хроматографически. Так, в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  продукта **2A** имел место сигнал с  $\delta_{\text{P}}$  99.8 м.д. ( $^1J_{\text{P-Pt}}$  3398 Гц), в то время как продукту **2B** соответствовали сигналы с  $\delta_{\text{P}}$  98.9 и 100.8 м.д. ( $^1J_{\text{P-Pt}}$  3441 и 3348 Гц соответственно). Указанные значения КССВ свидетельствуют об образовании плоскоквадратных комплексов Pt(II) с *транс*-расположением заместителей. Масс-спектр показал наличие пиков со значениями  $m/z$  1550, что соответствует рассчитанным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Балужева А.С., Мусина Э.И., Николаева Ю.А., Карасик А.А., Синяшин О.Г. *Ж. орг. химии*, **2019**, 55, 1660–1679.
2. Слитиков П.В., Петров А.В., Расадкина Е.Н., Нифантьев Э.Е. *Координационная химия*, **2007**, 33, 296–299.
3. Расадкина Е.Н., Слитиков П.В., Печкина М.П., Васянина Л.К., Шаш А.И., Нифантьев Э.Е. *Ж. общ. химии*, **2005**, 75, 2000–2008.

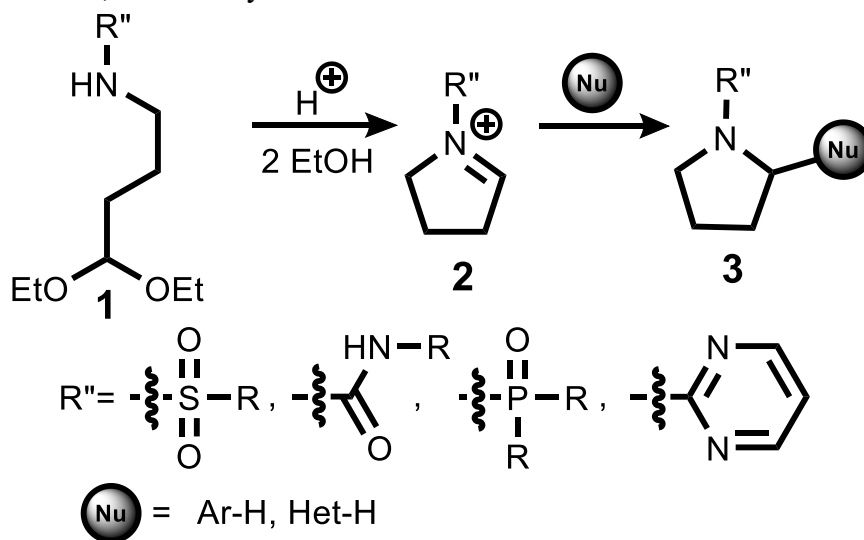
# НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 1,2-ДИЗАМЕЩЁННЫХ ПИРРОЛИДИНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4-ДИЭТОКСИБУТАН-1-АМИНА С (ГЕТЕРО)АРОМАТИЧЕСКИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Смолобочкин А.В.<sup>1</sup>, Газизов А.С.<sup>1</sup>, Ризбаева Т.С.<sup>1</sup>, Меляшова А.С.<sup>1</sup>, Пудовик М.А.<sup>1</sup>, Бурилов А.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН  
420088, Россия, г. Казань, ул. А. Арбузова, д. 8.  
Smolobochkin@iopc.ru

Азотсодержащие гетероциклические соединения различной природы служат основой для природных и синтетических биологически активных веществ. Особенно интересны производные пирролидина, многие из которых входят в состав алкалоидов (никотин, гигрин, русполинон, кускогигрин и др.), лекарственных средств (рацетамы, каптоприл, проциклидин, гемифлоксацин, асунапревир и др.).

Нами разработан новый подход к синтезу 1,2-дизамещённых пирролидинов **3** на основе кислотно-катализируемой реакции производных 4,4-диэтоксипутан-1-амина **1** с ароматическими и гетероциклическими нуклеофилами. Предлагаемый подход, в отличие от ранее известных методов, не требует использования дорогостоящих металлосодержащих катализаторов, позволяет осуществлять синтез целевых соединений с высокими выходами, в мягких условиях.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 16-13-10023.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ

Солодов А.Н., Шайымова Ю.Р., Бурилова Е.А., Амиров Р.Р.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия  
420111, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 1/29  
e-mail: julia\_shayimova@mail.ru*

Наночастицы (НЧ) магнетита находят широкое применение в различных областях науки и техники. Особое место эти объекты занимают в медицине, что связано с возможностью их использования в качестве агентов для адресной доставки и отслеживания движения лекарственных препаратов, в качестве терапевтических препаратов, а также контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии. На сегодняшний день известно большое количество методик получения НЧ магнетита. Наиболее распространенным является подход на основе термического разложения олеатного комплекса железа(III). Однако, механизм формирования НЧ магнетита методом термолиза окончательно не установлен ввиду сложности контроля состояния подобных реакционных систем. Так как в процессе термического разложения образуется много побочных низкомолекулярных продуктов, невозможно контролировать рост кристаллов классическими методами. Известно, что от размера НЧ магнетита зависят его магнитно-релаксационные свойства. Отсюда следует, что методом ЯМР-релаксации можно наблюдать за ростом кристаллов и оценивать их размер. В связи с этим представляет интерес определить роль состава компонентов систем и условий синтеза при получении наночастиц магнетита методом термического разложения олеатных комплексов железа(II,III) с использованием метода ЯМР-релаксации.

В настоящей работе опробовано несколько методик синтеза наночастиц магнетита путем термолиза до 320°C олеата железа(III), а также смесей олеатов железа (II, III) в жидких средах на основе октадецена или олеиновой кислоты, а также их смеси. Установлена важная роль количества олеиновой кислоты в реакционной смеси: в ее отсутствии синтез идет нестабильно, однако в чистой олеиновой кислоте наночастицы не образуются. Анализ скоростей релаксации проб в ходе термолиза выявил низкие значения релаксивности в области низких температур, где существуют молекулярные соединения железа, и высокие значения релаксивности образцов, в которых могут содержаться наночастицы магнетита. Таким образом, метод ЯМР-релаксации был использован для мониторинга получения НЧ магнетита в ходе термолиза соединений железа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70022.

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ГЕКСАИОДОДИПЛАТИНАТОВ(II) ПОСРЕДСТВОМ МЕЖИОННЫХ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Сумина А. И.<sup>1</sup>, Елисеева А. А.<sup>1</sup>, Иванов Д. М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии, Санкт-Петербургский Государственный Университет  
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, г. Петергоф, пр. Университетский д. 26  
st062016@student.spbu.ru

Комплексные соединения переходных металлов и, в частности, иодидные комплексы платины находят широкое применение в качестве строительных блоков в кристаллохимическом дизайне. Было обнаружено, что гексаиододиплатинаты(II)  $[\text{Pt}_2\text{I}_6]^{2-}$  являются универсальными супрамолекулярными синтонами, поскольку склонны сокристаллизовываться с иодорганическими соединениями с образованием межмолекулярных  $\text{C}\cdots\text{I}\cdots\text{I}$  галогенных связей (ГС) [1].

В настоящей работе представлены два новых соединения –  $[\text{Ar}^1\text{IAr}^2]_2[\text{Pt}_2\text{I}_6]$  и  $[\text{Ar}^2\text{IAr}^3]_2[\text{Pt}_2\text{I}_6]$  ( $\text{Ar}^1$  – Ph,  $\text{Ar}^2$  –  $\text{Ph}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{Ar}^3$  – PhCl), полученных в результате сокристаллизации гексаиододиплатината(II) тетраэтиламмония с иодониевыми солями. Посредством рентгеноструктурного анализа в кристаллах комплексов были обнаружены бесконечные 1D-цепочки, состоящие из гетеротетрамерных кластеров, сформированных за счёт контактов  $\text{C}\cdots\text{I}\cdots\text{I}$  между катионами и анионами (Рис. 1). Расстояния  $\text{I}\cdots\text{I}$  меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса, а углы  $\angle\text{C}\cdots\text{I}\cdots\text{I}$  удовлетворяют критериям, предъявляемым к ГС.

Таким образом, в данной работе нами впервые показано, что  $[\text{Pt}_2\text{I}_6]^{2-}$  анион образует соединения с межионной ГС, выступая электрофильным партнёром по терминальным иодидным лигандам.

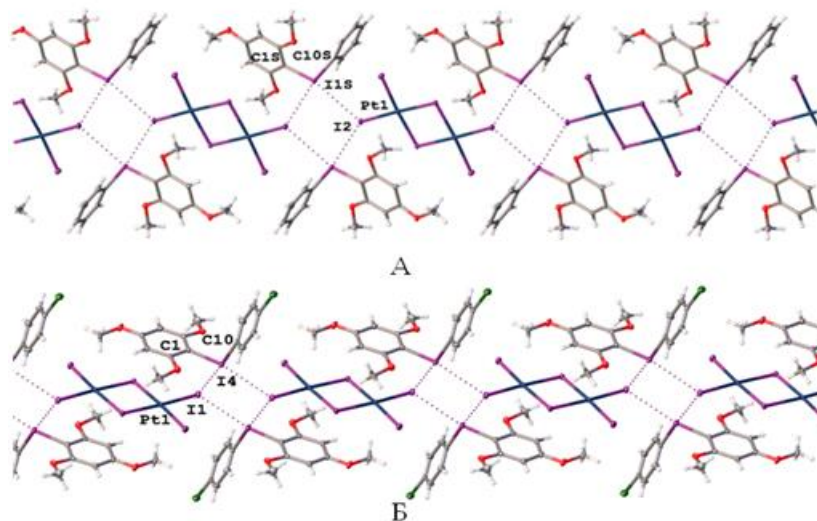


Рис. 1. 1D-цепочки в кристаллах комплексов:  $[\text{Ar}^1\text{IAr}^2]_2[\text{Pt}_2\text{I}_6]$  (А);  $[\text{Ar}^3\text{IAr}^2]_2[\text{Pt}_2\text{I}_6]$  (Б).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Eliseeva, A. A., Ivanov, D. M., Novikov, A. S., Rozhkov, A. V., Korniyakov, I. V., Dubovtsev, A. Y., & Kukushkin, V. Y. *Dalton Transactions*, **2020**, 49, 356-367

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-10016).

# БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДОКУМЕНТОВ О ГРАФЕНАХ В БАЗАХ ДАННЫХ ВСЕРОССИЙСКОГО ИНСТИТУТА НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК И SCOPUS

Сухоручкина И.Н.

*Всероссийский институт научной и технической информации Российской  
академии наук, Москва, Россия*

*125190, Россия, г. Москва, А-190, ул. Усиевича, д. 20, insukhoruchkina@mail.ru*

Библиометрический анализ сведений о документах о графенах и элементоорганических соединениях в Электронном каталоге и Базе данных «Химия» ВИНТИ РАН как базовой организации государств СНГ по международному обмену научно-технической информацией проведен с целью выявления перспективных, стратегических и критических научных направлений химии элементоорганических соединений, химических технологий и методов исследования в России и в мире. В Каталоге и БД «Химия» ВИНТИ на 18.03.2020 содержится 20 001 документ о графенах на русском языке: 19 840 статей, 14 книг, 52 автореферата и диссертации, 83 патента, 10 мероприятий, 2 персоналии; 20 001 документ на английском языке: 19 981 статья, 14 патентов, 6 мероприятий.

В БД SCOPUS (Elsevier) отражено 600 173 документа о графенах с 1971 г.: 33 679 за 2020 г., 123 985 за 2019, 102 896 за 2018, 86 001 за 2017, 70 535 за 2016, 57 143 за 2015, 44 185 за 2014, 30 355 за 2013, 12 449 за 2011 гг. Среди авторов – российский ученый К.С. Новоселов (311 документ). По отраслям знаний: материаловедение (313 893), химия (273 102), химическое машиностроение (138 537), энергия (58 101), биохимия, генетика и молекулярная биология (46 535), защита окружающей среды (40 466), информатика (16 388), медицина (8786), фармакология (8380), сельскохозяйственные и биологические науки (5007), науки о Земле (2749), иммунология и микробиология (2116). По типам документов: 518 428 статей, 32 899 докладов на конференциях, 816 книг. По источникам: RSC Advances (17 026 документов), ACS Applied Materials and Interfaces (13 148), Journal of Materials Chemistry A (10 056), Electrochimica Acta (8948), Applied Surface Science (8422), Nanoscale (8041), Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics (7933), Journal of Physical Chemistry C (7579), Carbon (7240), Scientific Reports (7058), Journal of Alloys and Compounds (6152), Applied Physics Letters (5923), Physical Review B (5827), Sensors and Actuators B Chemical (5585), Chemical Engineering Journal (5405), ACS Nano (5022), Physical Chemistry Chemical Physics (4877), Journal of Power Sources (4689), Advanced Materials (4524), Chemical Communications (4427), International Journal of Hydrogen Energy (4237), Nano Letters (4156), Nanotechnology (3979), Biosensors and Bioelectronics (3810), Journal of Applied Physics (3629), Advanced Functional Materials (3494), Journal of Materials Science Materials in Electronics (3407), Journal of Colloid and Interface Science (3369), Physical Review Letters (3319), Ceramics International (3286). По организациям: Национальный фонд естественных наук Китая (162 916), Министерство энергетики США (8015), Японское общество содействия развитию науки (6518), Европейский исследовательский совет (4253), Российская академия наук (3823), Кембриджский университет (2379), Российский фонд фундаментальных исследований (2208), Швейцарский федеральный технологический институт EPFL, Лозанна (1684), Российский научный фонд (1522), Министерство образования и науки РФ (1400). 80 688 патентов с 1990 г.: 2077 за 2020, 10 775 за 2019, 12 123 за 2017, 9437 за 2015, 1390 за 2010 г.; 18 576 вторичных документов, К.С. Новоселов (107). По странам: Китай (271 861), США (89 776), Индия (43 244), Южная Корея (38 567), Иран (26 030), Япония (25 498), Германия (24 826), Великобритания (20 717), РФ (12 942). По языкам: английский (586 943), китайский (11 782), корейский (440), русский (255 документов). В БД ВИНТИ отражено в 79 раз больше документов о графенах, химических технологиям, методам физико-химического анализа на русском языке, чем в БД SCOPUS.



# БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДОКУМЕНТОВ О ФУЛЛЕРЕНАХ В БАЗАХ ДАННЫХ ВСЕРОССИЙСКОГО ИНСТИТУТА НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК И SCOPUS

Сухоручкина И.Н.

*Всероссийский институт научной и технической информации Российской  
академии наук, Москва, Россия*

*125190, Россия, г. Москва, А-190, ул. Усиевича, д. 20, insukhoruchkina@mail.ru*

Библиометрический анализ сведений о документах о фуллеренах и элементоорганических соединениях в Электронном каталоге и БД «Химия» ВИНТИ РАН как базовой организации государств СНГ по международному обмену научно-технической информацией проведен с целью выявления перспективных, стратегических и критических научных направлений химии элементоорганических соединений в России и в мире. В Каталоге БД ВИНТИ на 18.03.2020 содержится 6265 документов о фуллеренах на русском языке: 5886 статей, 21 книга, 166 авторефератов и диссертаций, 170 патентов, 19 депонированных работ, 2 конференции, 1 нормативный документ; 5820 документов на английском языке: 5633 статьи, 166 выпусков и 2 описания сериальных изданий, 6 книг. В БД SCOPUS отражено 42 175 документов о фуллеренах с 1984 г.: 382 за 2020, 1931 за 2019, 1957 за 2017, 1939 за 2015, 2032 за 2013, 1677 за 2010 гг. Среди авторов – российские химики С.И. Троянов (175 документов) и Л.Н. Сидоров (107) из МГУ им. М.В. Ломоносова; Р.Н. Любковская, Институт проблем химической физики РАН (167); Д.В. Конарев и П.А. Трошин (по 140) из Института физики твердого тела РАН; А.А. Попов, Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эмануэля (137); Н.В. Каманина, Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова (107); Л.В. Виноградова (100) и Е.Ю. Меленевская (94) из Института высокомолекулярных соединений РАН. По типам документов: 34 988 статей, 3975 докладов на конференциях, 38 книг. По источникам: Journal of the ACS (1008), Chemical Communications (661), Journal of Physical Chemistry C (656), Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures (554), Carbon (534), Fullerene Science and Technology (521), Chemistry A European Journal (512), Journal of Physical Chemistry A (475), Organic Electronics (371), Journal of Organic Chemistry (332), Russian Chemical Bulletin (274), RSC Advances (252), Advanced Functional Materials (251), Solar Energy Materials and Solar Cells (247), Journal of Materials Chemistry (226), Journal of Nanoscience and Nanotechnology (220), Journal of Physics and Chemistry of Solids (208), Surface Science (203), Macromolecules (193), Nanotechnology (174), Organic Letters (171), Russian Journal of Physical Chemistry A (151), Journal of Computational and Theoretical Nanoscience (135), European Journal of Organic Chemistry (131), Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy (121), Journal of Applied Polymer Science (119), Russian Journal of Applied Chemistry (97), Organic and Biomolecular Chemistry (92), Journal of Organometallic Chemistry (78), Mendeleev Communications (71), Optics and Spectroscopy English Translation of Optika I Spektroskopiya (64), Russian Journal of General Chemistry (62). По организациям: РАН (2218), Китайская академия наук (1984), РФФИ (846), МГУ им. М.В. Ломоносова (637), Институт проблем химической физики РАН (585), Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН (379), Институт высокомолекулярных соединений РАН (291), Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (290), СПГУ (244), Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (183), Министерство образования и науки РФ (170), Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова (170), СО РАН (163), Институт физики твердого тела РАН (162), Институт нефтехимии и катализа РАН (143), РНФ (111), Совет по грантам Президента РФ (71). По странам: США (8657), Китай (7474), Япония (6232), РФ (4337). По языкам: английский (40 868), китайский (639), русский (279 документов). В БД ВИНТИ отражено в 23 раза больше документов о фуллеренах на русском языке, чем в БД SCOPUS.

# СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИДОВ ФОСФОРИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

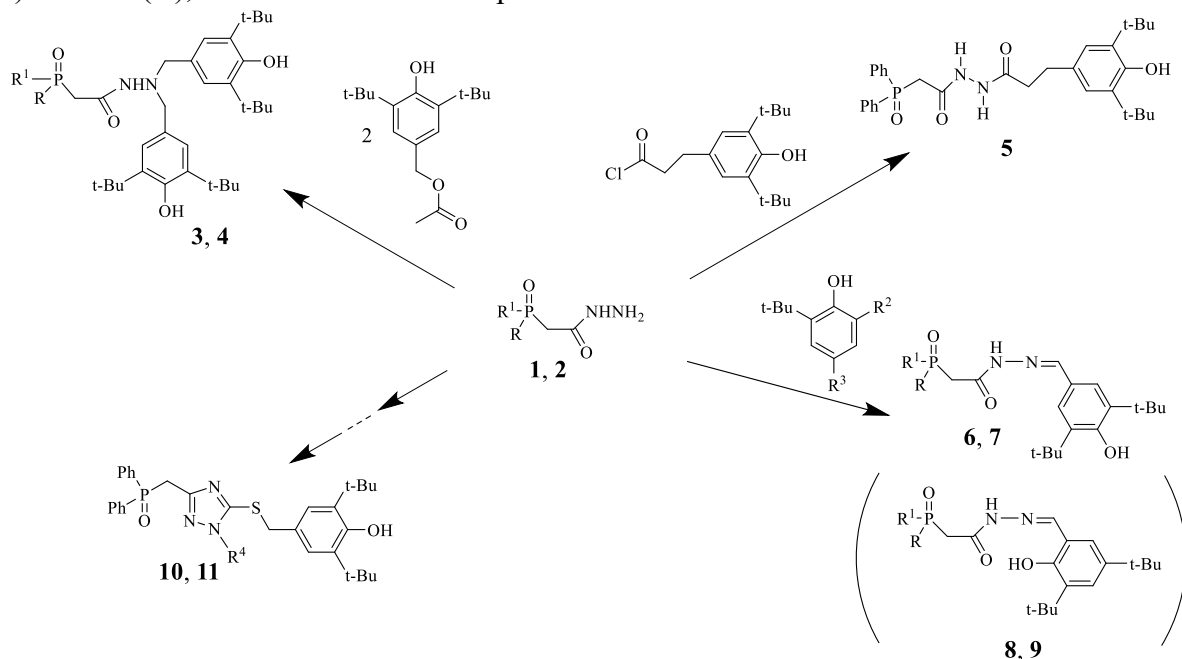
Тагашева Р.Г.<sup>1</sup>, Бухаров С.В.<sup>1</sup>, Крутов И.А.<sup>1</sup>, Гаврилова Е.Л.<sup>1</sup>, Бурилов А.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, 8  
roza-ta1982@yandex.ru

Перспективным методом совершенствования фармакотерапии стресс-опосредованных патологических состояний является использование синтетических лекарственных средств на основе неантихолинэстеразных фосфорорганических соединений. Известно, что производные гидразидов фосфорилуксусных кислот обладают широким спектром биологической активности и проявляют выраженные антиоксидантные свойства с нестандартным механизмом. Это обуславливает интерес к синтезу гибридных, полифункциональных соединений на основе этих соединений и фенольных антиоксидантов.

В настоящей работе осуществлен синтез пространственно затрудненных фенольных производных 2-(дифенилфосфорил)ацетогидразида **1** (Фосеназид) и 2-[4-(диметиламино)фенил]-(2-хлорэтокси) фосфорил]ацетогидразида **2** (КАПАХ) **3-9**. Соединения **10** и **11** содержат также дополнительный тиотриазольный фармакофорный фрагмент. Большинство веществ получено в виде нескольких пространственных форм, обусловленных затрудненным вращением вокруг амидной связи и (или) во фрагменте (O)P-CH<sub>2</sub>-C(O), а также E и Z – изомерии относительно C=N связи.



R=R<sup>1</sup> (**1**, **3**, **6**, **8**); R=4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>=OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (**2**, **4**, **7**, **9**); R<sup>2</sup>=t-Bu, C(O)H;  
R<sup>3</sup>=C(O)H, t-Bu; R<sup>4</sup>=H (**10**), Ph (**11**)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Татарстан (проект № 18-43-160004).

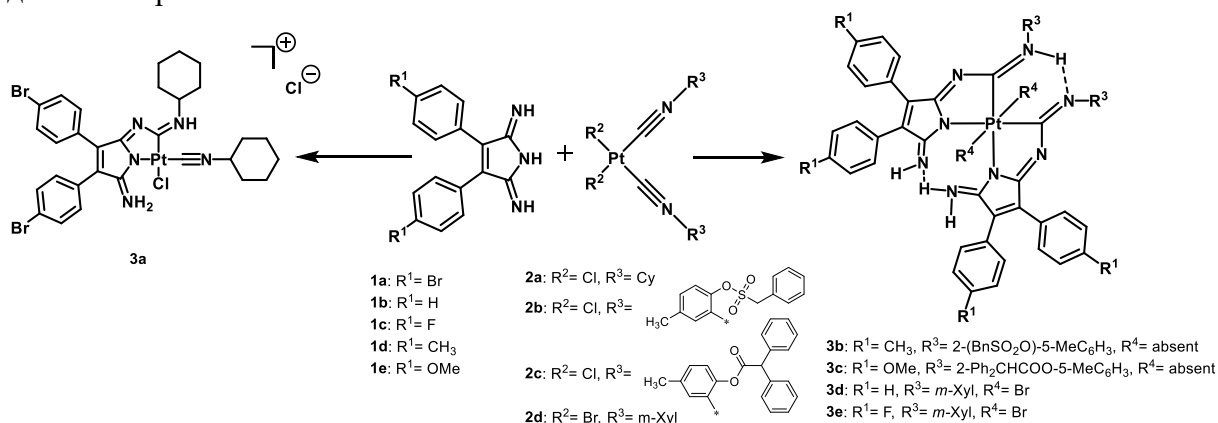
# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

Таишев А.Э., Агафонов О.В., Бусыгина А.А., Чулкова Т.Г.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д.26.  
st076890@student.spbu.ru

Известно, что диаминокарбеновые комплексы платины находят широкое применение в качестве катализаторов реакций гидросилилирования и гидроаминирования непредельных соединений, а также они проявляют биологическую активность [1-3]. В связи с этим, синтез и изучение свойств ациклических диаминокарбеновых комплексов платины становится актуальной задачей.

Нами были проведены реакции 3,4-диарил-1H-пиррол-2,5-дииминов с бисизоцианидными комплексами платины(II) и (IV). В результате были получены диаминокарбеновые комплексы платины.



Продукты реакций были выделены и охарактеризованы с помощью методов масс-спектрометрии, ЯМР и ИК-спектроскопии, строение некоторых комплексов подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

В зависимости от заместителей в диарилпирролдиимине (R<sup>1</sup>) и изоцианиде (R<sup>3</sup>), а также галогенов (R<sup>2</sup>) при платине получаются разные продукты. Установлено, что при взаимодействии 3,4-ди(4-бромфенил)-1H-пиррол-2,5-диимина (1a) с *цис*-дихлоробис(циклогексилизоцианид)платиной(II) (2a) образуется диаминокарбеновый комплекс 3a, в остальных случаях – *бис*диаминокарбеновый комплекс, как в случае с платиной(II), так и с платиной(IV) (3b-e).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Cao P., *et al. Organometallics*, **2012**, 31, 921–929.
2. Chardon E., *et al. Organometallics*, **2012**, 31, 7618–7621.
3. Chay R. S., *et al. ACS Omega*, **2018**, 3, 863–871.

Физико-химические исследования были проведены в Образовательном ресурсном центре Института химии СПбГУ и в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования» «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ $\beta$ -ГАЛОГЕНЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА С ПРОПАРГИЛЦИНКБРОМИДОМ В СРЕДЕ ДИГЛИМА

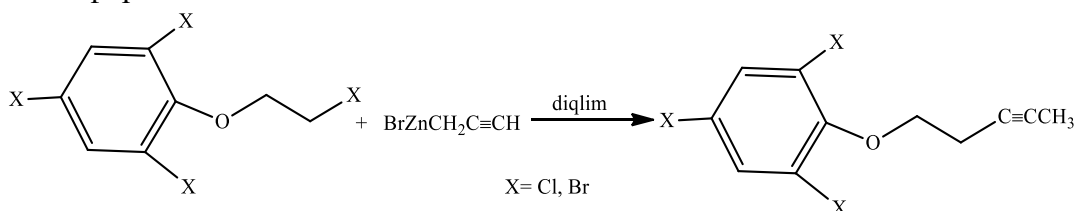
Талыбов Г.М.<sup>1</sup>, Азизбейли А.Р.<sup>1</sup>, Ширинова Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан  
АЗ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30;

<sup>2</sup>Университет Западный Каспий, кафедра «Естественных наук», Баку, Азербайджан. АЗ 1001 Баку, ул. Истиглалият 27  
ezizbeyli83@mail.ru; ahmed\_adna@rambler.ru

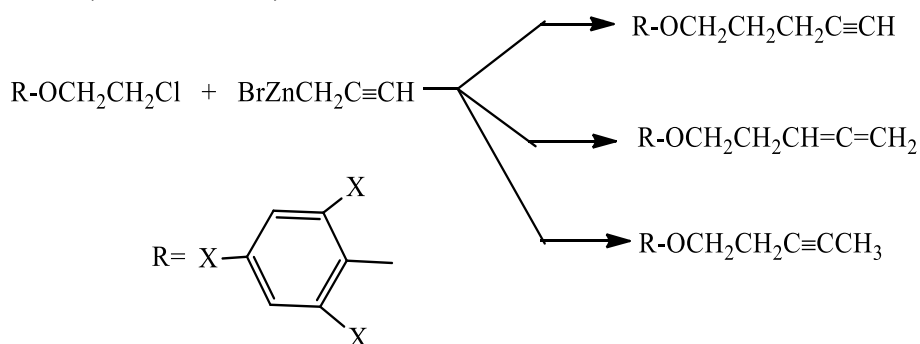
Синтез пропаргильных эфиров на основе пропаргилбромидов и цинка в среде диэтилового эфира не увенчался успехом. Однако, в дальнейшем эта реакция была проведена с использованием растворителя диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима).

Установлено, что при взаимодействии пропаргилцинкбромидов с  $\beta$ -галогенэфирами ароматического ряда образуются исключительно индивидуальные 2-пентиновые эфиры с выходом 68.6 %.



В ИК-спектрах продуктов реакции наблюдаются полосы поглощения в области 2200-2225  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ , дисубstituted) и интенсивное поглощение в области 1100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). Данные ПМР спектров подтверждают отсутствие терминального ацетиленового водорода в полученных соединениях.

При проведении реакции без растворителя при температуре 0-5  $^{\circ}\text{C}$  в ИК-спектрах выделенных продуктов наблюдаются полосы поглощения характерные для терминальной ацетиленовой (2100 и 3300  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), дисубstituted ацетиленовой (2240,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) и алленовой (1850,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ) связей.



В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах также наблюдаются сигналы при  $\delta$  214.6 м.д ввиду слабого экранирования центрального атома углерода алленовой группы. Соответственно, два остальных атома углерода алленового фрагмента более экранированы и их сигналы находятся в более сильном поле ( $\sim 75.8$  м.д.).

Наличие трехкомпонентной смеси в полученных продуктах реакции также подтверждается данными ГЖХ-анализа.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ 1-(1-БРОММЕТОКСИ)-4(БРОММЕТИЛ)БЕНЗОЛА С ХЛОРМЕТИЛ C<sub>sp</sub>-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННОГО ПРОПАРГИЛОВОГО ЭФИРА В СРЕДЕ ДИГЛИМА

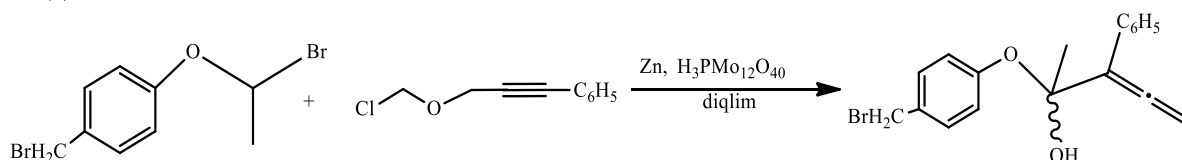
Талыбов Г.М.<sup>1</sup>, Багирли А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева Национальной академии наук Азербайджана AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30;  
*ahmed\_adna@rambler.ru*

<sup>2</sup>Бакинский филиал Московского Государственного Университета имени М.В.Ломоносова  
AZ 1144, Баку, Бинагадинский пр., пос. Ходжасан, ул. Университетская, 1  
*aygunbaghirli91@gmail.com*

Молекулярные перегруппировки органических соединений, содержащих пропаргильную группу, позволяют образовывать новые связи. Молекулы, содержащие алленовые фрагменты, обладают как биологической, так и фармакологической активностью [1]. По своей химической природе система алленовых двойных связей представляет большой интерес для изучения особенности реакционной способности различных типов полинепредельных соединений. Интерес связан с тем, что среди метаболитов растений и грибов были найдены различные типы функциональных групп, содержащих в своих молекулах наряду с полиацетиленовыми и диеновыми группировками, также и систему алленовых двойных связей.

При взаимодействии 1-(1-бромметокси)-4-(бромметил) бензола с хлорметил C<sub>sp</sub>-фенил-замещенным пропаргильным эфиром в среде диметилового эфира диэтиленгликоля (диглим) с участием гетерополикислоты (ГПК) и порошкообразного цинка образуется продукт перегруппировки тройной связи с выделением индивидуального 2-[4-(бромметил)фенокси]-3-фенилпента-3,4-диен-2-ола с выходом 67.5 %. Метод получения, алленовых оксифиров ароматического ряда ацетилен-алленовой изомеризацией, можно считать общим методом синтеза для данного класса соединений.



В ИК-спектрах продуктов реакции наблюдаются полосы поглощения в области 1940 см<sup>-1</sup> характерные для кумулированных двойных связей (>C=C=CH<sub>2</sub>), а также полосы поглощения в области 1085 см<sup>-1</sup> характерных для C-O-C связи и 3600 см<sup>-1</sup> для гидроксильной группы.

В <sup>13</sup>C ЯМР спектрах также наблюдаются сигналы при δ 211.5 м.д за счет слабого экранирования центрального атома углерода алленовой группы. Соответственно, два остальных атома углерода алленового фрагмента еще более экранированы и их сигналы смещены в более сильное поле—около 74.1 м.д.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Iwai, J. Ide, Chem. Pharm. Bull. Jpn. 1962, V.10, P.926,

## СИНТЕЗ НОВЫХ ДИАЛКИЛФОСФИНОКСИДОВ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Тригулова К.Р., Шамсиева А.В., Файзуллин Р.Р., Мусина Э.И., Карасик А.А.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г.Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
kamtri95@mail.ru

*N,O*-лиганды, содержащие разные по типу донорные центры, позволяют стабилизировать ионы переходных металлов в разных степенях окисления и конструировать моно- и полиядерные комплексы [1]. В основном *N,O*-хелатные лиганды представлены основаниями Шиффа, аминокислотами, аминоспиртами, енаминокетонами и амидатами, где носителем *O*-координационного центра являются карбонильная, гидроксильная или карбоксильная группа [2]. Другой, менее изученный класс *N,O*-лигандов, содержит в качестве *O*-координационного центра фосфорильные [1] и фосфатные [3] функциональные группы. В данной работе представлен синтез новых диалкилфосфиноксидов **L<sup>1</sup>-L<sup>5</sup>** с пиридилным и хинолильным фрагментами (Рисунок 1).

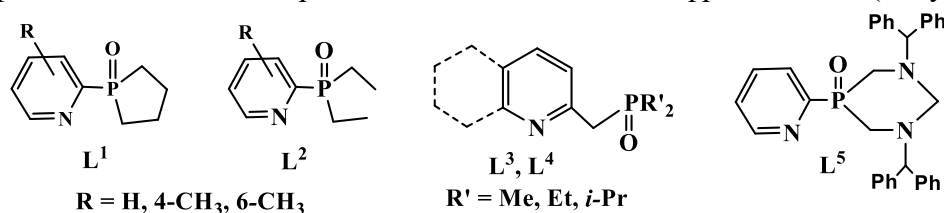


Рис. 1. Структуры соединений **L<sup>1</sup>-L<sup>5</sup>**.

Соединения **L<sup>1</sup>**, **L<sup>2</sup>** были получены взаимодействием первичных фосфинов с галогеналканами в сверхосновной среде (56% водный раствор КОН в ДМСО/ДМФА) с последующим окислением третичных фосфинов до фосфиноксидов. **L<sup>2</sup>** также может быть получен взаимодействием натриевой соли диэтилфосфинистой кислоты с метилсульфатом 1-метокси-1-пиридиния в эфире.

Фосфиноксиды **L<sup>3</sup>**, **L<sup>4</sup>** получены из соответствующих диалкилфосфинистых кислот путем их взаимодействия с гидрохлоридом 2-(хлорметил)пиридиния и 2-(хлорметил)хинолиния в условиях сверхосновной среды (56% водный раствор КОН в ДМСО).

Циклический фосфиноксид **L<sup>5</sup>** был синтезирован реакцией окисления соответствующего третичного фосфина перекисью водорода в этаноле.

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью ЯМР-, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного и элементного анализа.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Machura B., Jankowska A. et al. *Polyhedron*, **2006**, 25, 2663-2672.
2. Koziol A.E., Palenik R. C. et al. *Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, 359, 2569-2574.
3. Zurowska B., Slepokura K. et al. *Inorg. Chim. Acta.*, **2012**, 384, 143-148.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-90076.

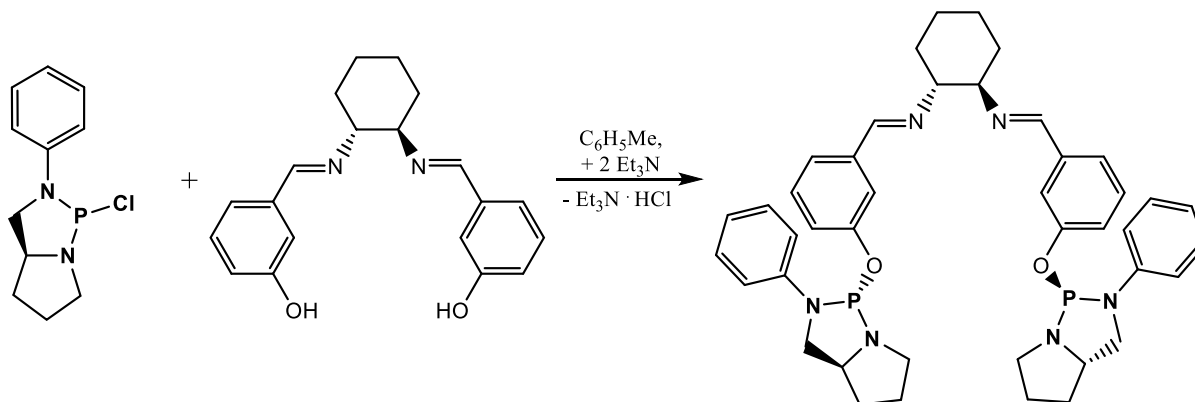
# НОВЫЙ БИСДИАМИДОФОСФИТНЫЙ ЛИГАНД САЛЕНОВОГО ТИПА В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ АСИММЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Трунина В.М., Гаврилов В.К., Максимова М.Г.

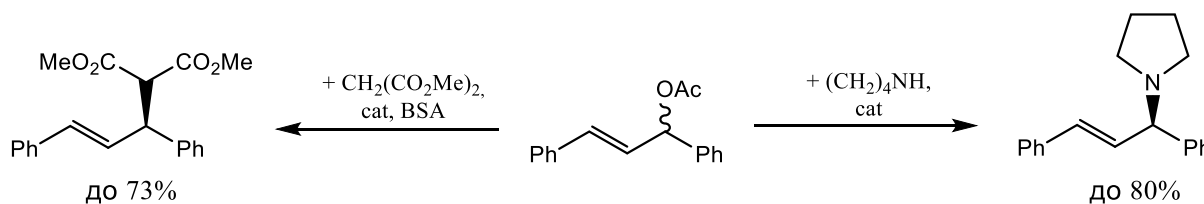
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань, Россия  
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.

*P,P*-бидентатные бисдиамидофосфитные лиганды являются немногочисленной и в тоже время крайне перспективной группой индукторов хиральности. Они успешно применяются в реакциях Pd-катализируемого аллильного замещения, процессах дерацемизации и десимметризации, в Rh-катализируемом гидрировании и гидрформилировании, а также в реакциях [3+2]-циклоприсоединения. Известна достаточно обширная библиотека саленовых лигандов, каталитические ансамбли на базе которых демонстрируют высокую результативность в различных асимметрических превращениях. Поэтому представляется перспективным получение бисдиамидофосфитных индукторов хиральности с родственным строением органического остова.

Прямым фосфорилированием гидроксилсодержащего бисимина синтезирован новый бисдиамидофосфитный лиганд, располагающий асимметрическими атомами фосфора в составе 1,3,2-диазафосфолидиновых циклов. Полученный лиганд охарактеризован с использованием методов ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, поляриметрии и элементного анализа.



Новый лиганд протестирован в Pd-катализируемом аллильном алкилировании и аминировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата с достижением до 73% и 80% энантиомерных избытков (*ee*) соответственно.



Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-623001 p\_мол\_a).

# ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИФЕНИЛ{N-(2-ДИФЕНИЛ-ФОСФИНИЛЭТИЛ)-N-АЛКИЛ}КАРБАМОИЛМЕТИЛ}ФОСФИНОКСИДОВ В АЗОТНОКИСЛОЙ И СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДАХ

Туранов А.Н.<sup>1</sup>, Карандашев В.К.<sup>2</sup>, Хвостиков В.А.<sup>2</sup>,  
Артюшин О.И.<sup>3</sup>, Бондаренко Н.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН, Россия

142432, Россия, Московская обл., Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 2

<sup>2</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов  
РАН, Россия

142432, Россия, Московская обл., Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 6

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,  
Россия

119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28

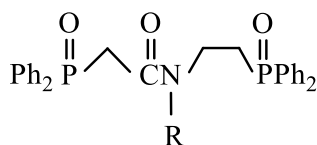
<sup>4</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» - ИРЕА,  
Россия

107076, Россия, Москва, ул. Богородский вал, д. 3.

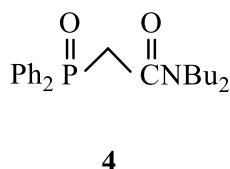
[bond039@mail.ru](mailto:bond039@mail.ru)

Известно, что диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфиноксиды (КМФО), обладающие высокой экстракционной способностью по отношению к ионам актининов и лантанидов, являются перспективными материалами для процессов переработки отработанного ядерного топлива [1].

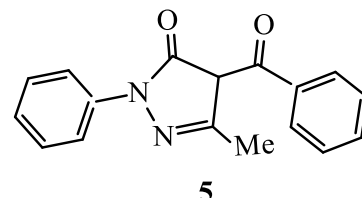
Нами синтезированы новый ряд модифицированных КМФО **1-3** и изучена их экстракционная способность по отношению к ионам РЗЭ(III), а также U(VI) и Th(IV) в азотнокислых растворах в сравнении с КМФО **4**. Показано, что введение в амидную часть молекулы второй координирующей группы Р=О приводит к увеличению значения lg эффективных констант экстракции РЗЭ(III) из азотнокислых растворов примерно на порядок. В присутствии ионной жидкости bmimTf<sub>2</sub>N (бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия) экстрагент **2** (R = Bu) извлекает ионы РЗЭ(III) значительно более эффективно, чем КМФО **4** ( $\Delta$  lg составляет примерно 3 ед.). Однако такая модификация молекулы экстрагента мало влияет на эффективность экстракции U(VI) из азотнокислых растворов и приводит к значительному снижению степени экстракции Th(IV).



**1-3**: R = Me, Bu, Oct



**4**



**5**

Установлено, что при использовании КМФО **1-3** в смеси с 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном **5** наблюдается значительный синергетический эффект при экстракции РЗЭ(III) из солянокислых сред, превосходящий таковой в случае КМФО **4**, причем сравнительная эффективность экстракции РЗЭ(III) соединениями **1-3** относительно экстрагента **4** возрастает по мере увеличения ионного радиуса РЗЭ(III). Так, значение  $D_{Ln(3)}/D_{Ln(4)}$  увеличивается с 3.3 до 28.8 при переходе от Lu к La.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шарова Е.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л. *Успехи химии*, **2014**, 83, 95-119.



# СИНТЕЗ НОВЫХ 2-(ДИАРИЛФОСФОРИЛ)ПИРРОЛИДИНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4-ДИЭТОКСИБУТИЛ-1-АМИНА С ДИАРИЛХЛОРОСФИНАМИ

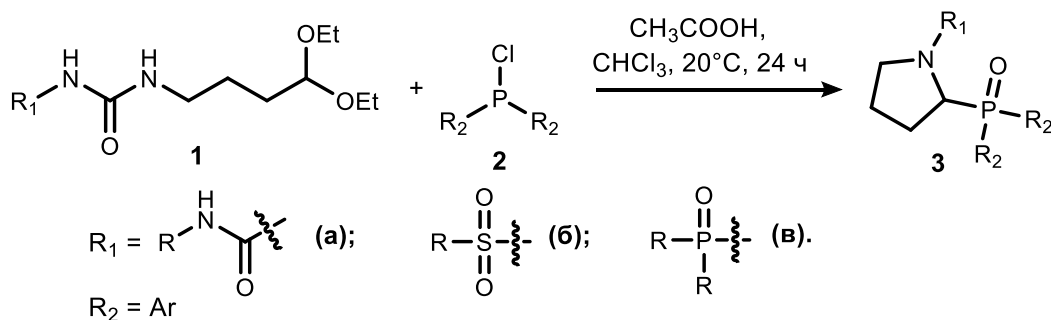
Турманов Р.А.<sup>2</sup>, Смолобочкин А.В.<sup>1</sup>, Газизов А.С.<sup>1</sup>, Бурилов А.Р.<sup>1</sup>,  
Пудовик М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ  
Казанский научный центр РАН  
420088, Россия, г. Казань, ул. А.Арбузова, д. 8.

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»  
420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68  
t.rahimjan.91@mail.ru

Одним из наиболее привлекательных классов гетероциклических соединений являются производные пирролидина, поскольку его структурный фрагмент входит в состав многих известных биологически активных соединений. Особый интерес вызывают производные пирролидина, имеющие в своём составе фосфорорганический фрагмент – фосфорсодержащие аналоги аминокислоты пролина.

Взаимодействие синтезированных ацеталей **1**, содержащих у атома азота электроноакцепторные группы, с диарилхлорфосфинами **2** осуществлялось при эквимольном соотношении реагентов в безводном хлороформе в присутствии уксусной кислоты при комнатной температуре. Продуктами реакции оказались неизвестные ранее фосфорилированные пирролидины **3**. Таким образом, кислотно-катализируемая реакция производных 4,4-диэтоксипутан-1-амина с диарилхлорфосфинами позволяет в мягких условиях получать новые фосфорилированные производные пирролидина. Несомненным преимуществом данного метода являются мягкие условия реакции и использование коммерчески доступной уксусной кислоты в качестве катализатора.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных - докторов наук (№ МД-585.2019.3)

## ПОРИСТЫЕ МАТРИКСЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ, ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Фадеева И.В.,<sup>1</sup> Форысенкова А.А.,<sup>1</sup> Трофимчук Е.С.,<sup>2</sup> Гафуров М.Р.,<sup>3</sup> Ахмед А.И.,<sup>3</sup>  
Давыдова Г.А.,<sup>4</sup> Антонова О.С.,<sup>1</sup> Баринов С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 49.*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, 1.*

<sup>3</sup>*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.*

<sup>4</sup>*Институт теоретической и экспериментальной биофизики  
Российской академии наук (ИТЭБ РАН), Пущино, Россия  
142290, Россия, г. Пущино, Московская обл., Институтская ул., д.3.  
fadeeva\_inna@mail.ru*

Актуальной задачей современного медицинского материаловедения является создание композиционных материалов на основе биоразлагаемых полимеров. Целью данной работы является получение композиционных материалов из ПВП и альгината натрия, содержащих осажденные *in situ* дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или гидроксиапатит (ГА,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), исследование их микроструктуры, прочности и биологического поведения *in vitro*.

Для получения композиционных материалов из ПВП и ДКФД / ГА проводили *in situ* синтез фосфатов кальция в растворе ПВП. С целью снижения растворимости полученных материалов в воде в образовавшуюся смесь добавляли альгинат натрия, что приводит к частичному сшиванию полимера. Частичное сшивание проводили, погружая высушенный матрикс в раствор салицилата железа(III).

Полученный объемный пористый материал исследовали методами ИК, ЭПР спектроскопии, микроструктуру материала изучали методом СЭМ с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II (Чехия). *In vitro* исследования проводили на стволовых клетках, выделенных из пульпы зуба. Плёнки после сшивания характеризуются большей прочностью при растяжении. Введение частиц ДКФД в смесевую матрицу альгината и ПВП не оказывает существенного влияния на механические параметры полимерного материала, но сшивка салицилатом железа приводит к увеличению набухаемости, а также к резкому охрупчиванию композита, снижению его разрывных характеристик и некоторому росту модуля упругости. Методами фотоиндуцированного и высокочастотного ЭПР подтверждено отсутствие влияния полимерных материалов на параметры кристаллического поля в фосфатах кальция.

Таким образом, композиционные материалы на основе ПВП и альгината, содержащие ДКФД или ГА, синтезированные *ex situ*, являются биосовместимыми, и перспективны для использования в медицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Бюджетного финансирования в сфере научной деятельности, выделенной Казанскому федеральному университету (номер проекта 0671-2020-0051), а также в рамках Госзадания № 075-00746-20-00.

# СИНТЕЗ ПЕРВОГО *P,S*-БИДЕНТАТНОГО ДИАМИДОФОСФИТА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ АСИММЕТРИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Фирсин И.Д.<sup>1</sup>, Зимарев В.С.<sup>2</sup>

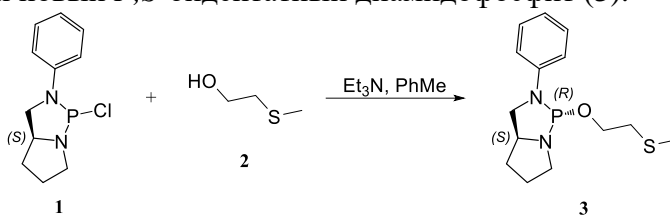
<sup>1</sup>Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия  
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.

firsin1997@gmail.com

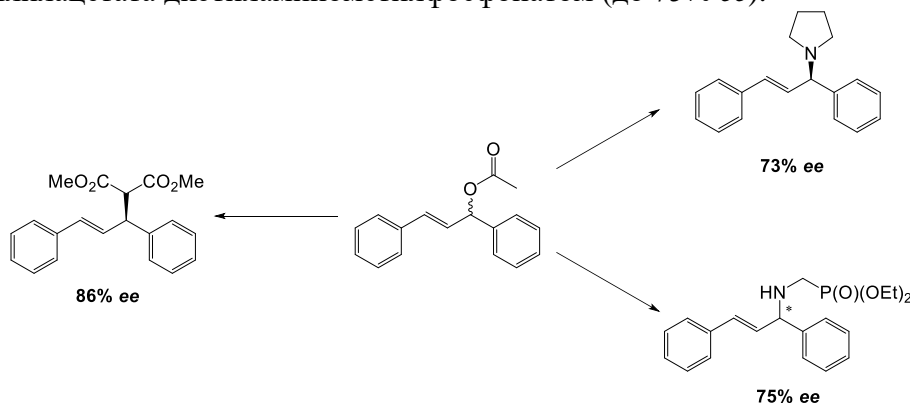
<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1-3

zimarjovvladislav@gmail.com

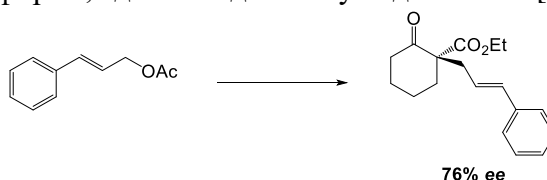
Взаимодействием 2-(метилтио)этан-1-ола (**2**) с фосфорилирующим реагентом (**1**) в среде толуола получен новый *P,S*-бидентатный диамидофосфит (**3**).



Этот лиганд был протестирован в реакциях аллильного алкилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом (до 86% *ee*), аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата пирролидином (до 73% *ee*), а также аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диэтиламинометилфосфонатом (до 75% *ee*).



Он также был использован в реакции Pd-катализируемого алкилирования циннамил ацетата β-кетозфиром, где было достигнуто до 76% *ee* [1].



## ЛИТЕРАТУРА

1. Gavrilov K.N., Chuchelkin I.V., Zheglov S.V., Firsin I.D., Zimarev V.S., Gavrilov V.K., Maximychev A.V., Perepukhov A.M., Goulioukina N.S. *Mendeleev Commun.*, **2020**, *30*, 31–33.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-13-00197.

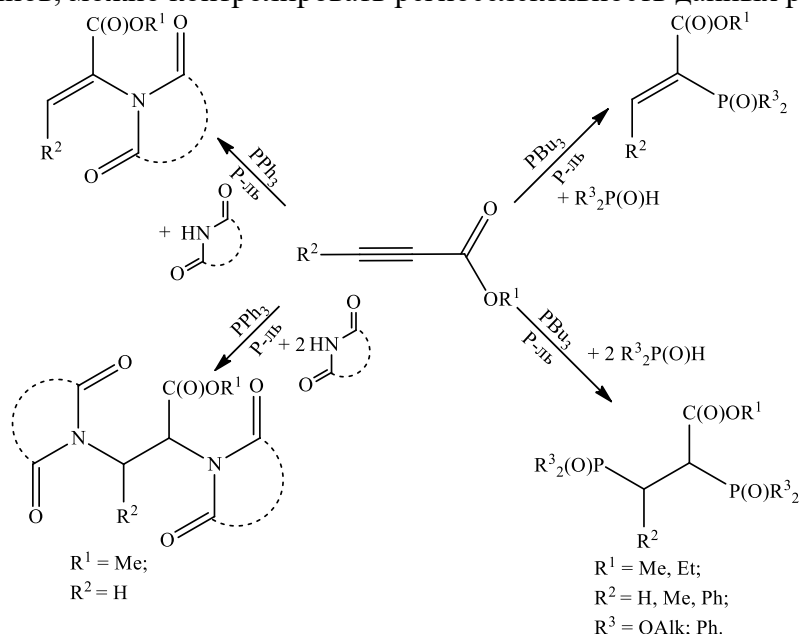
# РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ИМИДОВ И ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ

Фризен А.Д., Губаев А.Ф., Ильин А.В., Галкин В.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М. Бутлерова,  
420008, Казань, Кремлевская, 18

antonilin.1989@mail.ru

В последнее время уделяется много внимания реакциям присоединения с применением различных катализаторов, поскольку такой подход хорошо вписывается в концепции зеленой химии. Еще одним немаловажным условием является применение в качестве катализаторов соединений, которые не содержат тяжелых металлов и разрушаются с образованием малотоксичных производных. Такими свойствами обладают третичные фосфины. В ходе данного исследования были разработаны методы фосфин-катализируемого  $\alpha$ -моно- и вицинального бисприсоединения гидрофосфорильных соединений, а также имидов дикарбоновых кислот по кратным связям электрон-дефицитных алкинов. Реакции бисприсоединения могут быть проведены в несколько этапов с выделением и без промежуточных продуктов. При этом на каждой стадии были использованы различные пронуклеофилы. Благодаря различной реакционной способности соединений, использованию различных растворителей и третичных фосфинов, можно контролировать региоселективность данных реакций.



Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1822.2020.3.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ ВИДА ЭХ<sub>3</sub> НА ОСНОВЕ ИОННОЙ МОДЕЛИ

Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф.

*Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия*  
*[khalitovfar@mail.ru](mailto:khalitovfar@mail.ru)*

На основе экспериментальных данных получены соотношения между величинами разности первых потенциалов ионизации (ПИ) атомов Э и молекул ЭХ<sub>3</sub> ( $\Delta E$ ), валентными углами ( $\alpha$ ), дипольными моментами ( $\mu$ ), длинами связей ( $R$ ) для рядов соединений ЭХ<sub>3</sub> (Э=N, P, As, Sb; X=F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SiH<sub>3</sub>) [1-5]. Показано, что для дипольных моментов ионов Э<sup>3-</sup> ( $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ ) и длин связей Э - X зависимости от  $\Delta E$  молекул рядов ЭHg<sub>3</sub>, при варьировании Э наблюдаются экспоненциальные, а при замещении X - линейные зависимости. Полученные зависимости характеризуют относительную величину пространственного смещения электронов валентной оболочки иона Э<sup>3-</sup> при варьировании как заместителей X, так и центральных атомов Э. Величины  $J$  отношение потенциалов ионизации НЭП иона Э<sup>3-</sup> при равновесной структуре  $E_H(109,5^0)$  к ПИ НЭП молекулы ЭХ<sub>3</sub> можно использовать для оценки степени экранирования электронными парами положительно заряженное ядро. Показано, что между величинами констант квадрупольного взаимодействия  $e^2Qq$  и параметрами  $J$  и  $\mu_{\text{Э}^{3-}}$  ионов Э<sup>3-</sup>, для рядов молекул вида ЭХ<sub>3</sub> (Э = N, As, Sb, Bi; X = F, Cl, Br, J, Ph, H, Me), наблюдаются количественные соотношения. Дополнительным влиянием поля кристаллической решетки объясняются различия наблюдаемых линейных зависимостей  $e^2Qq$  от дипольных моментов  $\mu_{\text{Э}^{3-}}$  для молекул в газовой и твердой фазах.

Рассчитаны изменения дипольных моментов ( $\Delta\mu$ ) в колебательно-возбужденных состояниях. Значения  $\Delta\mu$  позволили оценить величины интенсивностей симметричных валентных и деформационных колебаний ИК-полос всех соединений рядов ЭХ<sub>3</sub>.

Полученные данные использованы для исследования межмолекулярных взаимодействий. Величина  $\Delta E$ , характеризующая НЭП иона Э<sup>3-</sup> рядов соединений ЭХ<sub>3</sub> (X = Alk, Hg), может служить критерием относительных донорных и акцепторных свойств при образовании различных межмолекулярных связей.

## Литература

1. Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф. Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 95. С. 184-203. <http://ej.kubagro.ru/2014/01/pdf/56.pdf>.
2. Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф. Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. №99. С. 137 - 148. <http://ej.kubagro.ru/2014/05/pdf/18.pdf>
3. Khalitov K.F., Novikov V.F., Khalitov F.G. Russian Journal of General Chemistry, 2016, Vol. 86, No. 10, pp. 2288–2294.
4. Халитов К.Ф. Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 9 - 10. С. 138 - 144.
5. Халитов К.Ф., Новиков В.Ф. Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2018. Т.20. № 1 - 2. С. 122 - 127.

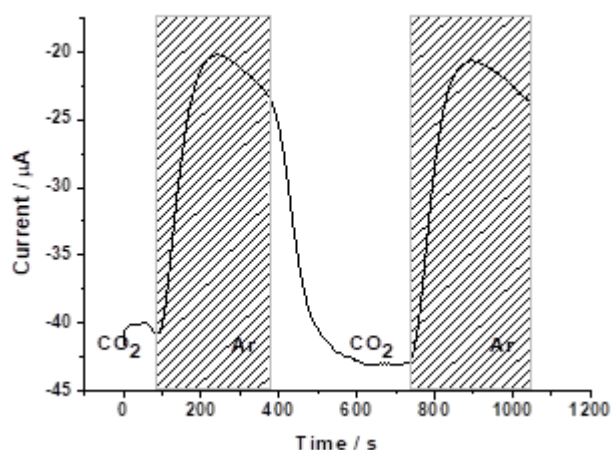
# ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТЕКЛОУГЛЕРОДА КОМПЛЕКСАМИ ПОЛИГАЛАКТУРОНАТА НАТРИЯ С МЕДЬЮ И ЖЕЛЕЗОМ

Холин К.В., Низамеев И.Р., Минзанова С.Т., Кадиров М.К.

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8  
kholin06@mail.ru

Впервые в качестве кандидатов на роль перспективных катализаторов реакции эволюции водорода мы предлагаем комплексы пектата натрия с медью и железом (ПГNaCu, ПГNaFe), а в качестве катализатора восстановления CO<sub>2</sub> - ПГNaCu.

Прямое одноэлектронное восстановление CO<sub>2</sub> до анион-радикала CO<sub>2</sub><sup>-</sup> происходит при крайне высоком отрицательном потенциале -2.21 В отн. НКЭ, при этом возможны восстановительные реакции в присутствии воды и катализаторов, стандартный электродный потенциал которых значительно меньше по модулю.



**Рис. 1.** Электролиз при  $E = -1.2$  В отн. Ag/AgCl водного раствора ПГNaCu при последовательном барботаже раствора Ar и CO<sub>2</sub>

В 2014 г. был представлен новый электрохимический метод осаждения кальций-связанной пектиновой пленки на поверхность стеклоуглеродного электрода [2]. В процессе оптимизации метода гетерогенного электрокаталитического восстановления CO<sub>2</sub> с участием металлокомплексов полигалактуроната натрия нами также была выбрана данная методика, заключающаяся в действии электростатических сил на крупные и заряженные молекулы катализатора. Катализаторы успешно адсорбируются на поверхности электрода, что подтверждается изменением каталитических токов (рис. 1). Даже после смены растворителя характер токов не изменяется, что свидетельствует о том, что мы имеем дело не с гомогенными, а с гетерогенными процессами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Devasenathipathy, R., Mani, V., Chen, S. M., Arulraj, D., Vasantha, V. S. *Electrochimica Acta*, **2014**, 135, 260-269.

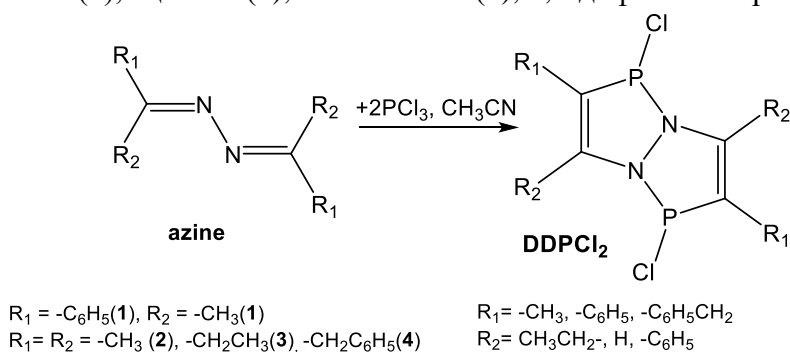
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70060.

# СИНТЕЗ 1,4-ДИХЛОР-1,4-ДИАЗА-3А,6А-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНОВ И ИХ ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРЕ

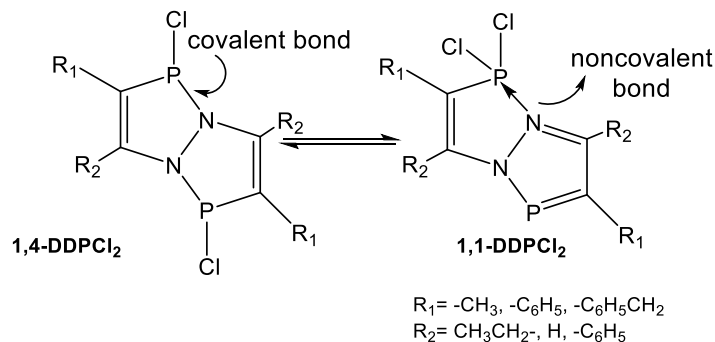
Христолюбова А.В., Панова Ю.С., Сущев В.В., Корнев А.Н.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия  
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49.  
sasha.sheyanova@bk.ru

Синтезированы 1,4-дихлор-1,4-диаза-3а,6а-дифосфапенталены (DDPCl<sub>2</sub>) на основе азинов ацетофенона (**1**), ацетона (**2**), 3-пентанона (**3**), 1,3-дифенил-2-пропанона (**4**).



Обнаружено, что DDPCl<sub>2</sub> в растворе находятся в равновесии в виде двух изомерных форм: 1,1- и 1,4-. В спектрах ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} дихлоридов DDPCl<sub>2</sub> при комнатной температуре сигналы отсутствуют из-за быстрых обменных процессов, связанных с миграцией атомов хлора. Охлаждение растворов до -50 °С приводит к появлению трех сигналов, два из которых относятся к 1,1-изомерной форме, а третий - к 1,4-форме. Высокая подвижность атомов хлора при фосфоре в дихлор-производных DDPCl<sub>2</sub> может быть объяснена бле-ароматизацией пятичленного цикла, как это наблюдается в 2-хлор-1,3,2-диазафосфаленах. Расчёты методом DFT/B3LYP в базе 6-31G(d) показали, что 1,4- и 1,1-изомеры несущественно отличаются по своей общей энергии.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90171 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

# НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ С ТЕТРАЦИКЛИНОМ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Чекунков Е.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Милуков В.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8, evchekunkov@gmail.com*

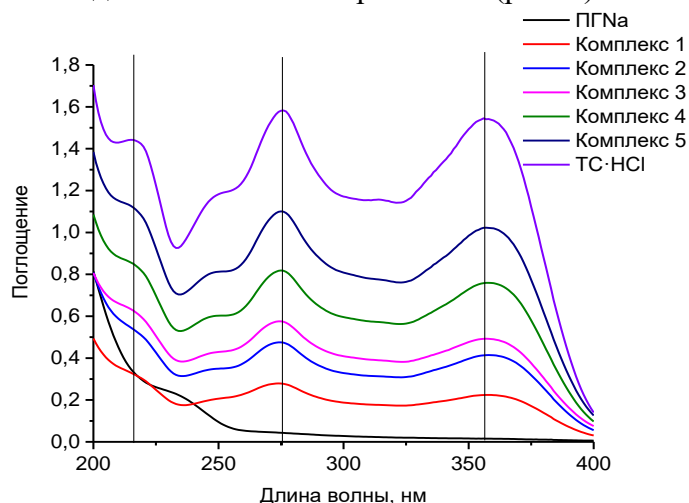
Цель исследований – создание нетоксичных лекарственных средств на основе пектиновых полисахаридов, обладающих высокой противомикробной активностью и пролонгированным действием.

В литературе известны пористые и непористые гидрогели на основе пектина, на которые наносили гидрохлорид тетрациклина методом равновесного набухания и изучали его высвобождение в различных средах [1]. Нами получены новые комплексы полигалактуроната натрия с гидрохлоридом тетрациклина (ТС·НСl) при варьировании массовых соотношений (табл. 1.), изучены их физико-химические свойства.

Таблица 1. Массовое соотношение исходных реагентов в комплексах

Образец	Массовое соотношение пектин : гидрохлорид тетрациклина
Комплекс 1	8.0:1.0
Комплекс 2	5.7:1.0
Комплекс 3	4.4:1.0
Комплекс 4	3.6:1.0
Комплекс 5	3.1:1.0

Комплексообразование полигалактуроната натрия с гидрохлоридом тетрациклина исследовано с помощью методов ИК и УФ спектроскопии (рис. 1).



**Рис. 1.** УФ спектры водных растворов полигалактуроната натрия, гидрохлорида тетрациклина и комплексов на их основе

## ЛИТЕРАТУРА

1. Moghaddam R.H., Dadfarnia S., Shabani A.M.H., Moghaddam Z.H., Tavakol M. *Materials Science & Engineering C*, **2019**, 102, 391–404.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №20-33-90222.



# СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ БОР, СУРЬМА-СШИТЫХ ТРИС-ДИОКСИМАТОВ ЖЕЛЕЗА(II)

Чуприн А.С.<sup>1,2</sup>, Дудкин С.В.<sup>1</sup>, Вологжанина А.В.<sup>1</sup>, Зелинский Г.Е.<sup>3</sup>,  
Волошин Я.З.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва ул. Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва ул. Ленинский проспект, д. 31

sdudkin@ineos.ac.ru

Клеточные комплексы металлов (клатрохелаты) с реакционноспособными терминальными донорными или биологически-релевантными группами являются перспективными молекулярными платформами для создания новых типов современных биологических эффекторов и функциональных материалов [1]. Переметаллированием одной из двух лабильных сшивающих триэтилсурьмяных групп макробициклических предшественников **1a** или **1b** под действием 4-винил- [2] или 4-формилфенилборной кислоты были получены представленные на схеме 1 новые бор,сурьма-сшитые макробициклические трис-диоксиматы железа(II) с неэквивалентными сшивающими фрагментами **2a-в**.

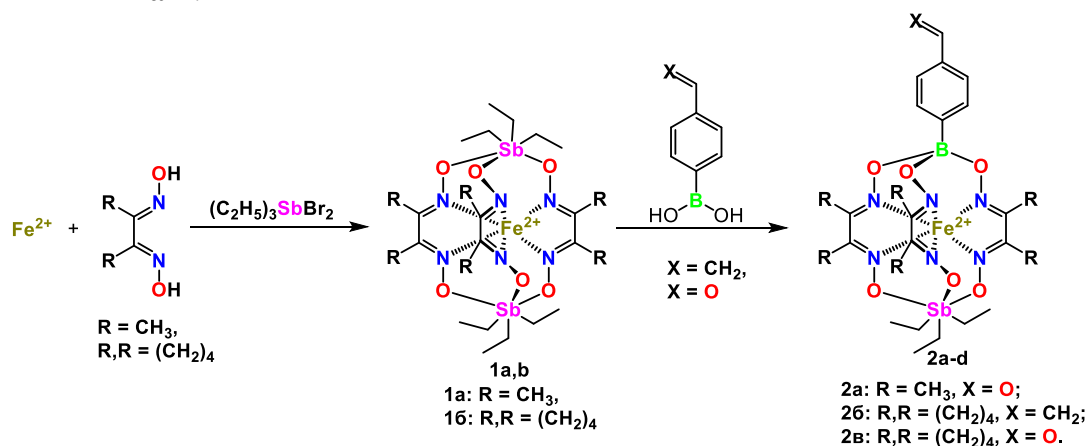


Схема 1.

Состав и строение полученных трис-диоксиматов железа(II) установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, ИК, мультядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом РСА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волошин Я.З., Белая И.Г., Кремер Р. *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*. М.: Граница, **2018**, 544 с.
2. Zelinskii G.E., Dudkin S.V., Chuprin A.S., Pavlov A.A., Vologzhanina A.V., Lebed G.E., Zubavichus Ya.V., Voloshin Ya.Z. *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 463, 29-35.

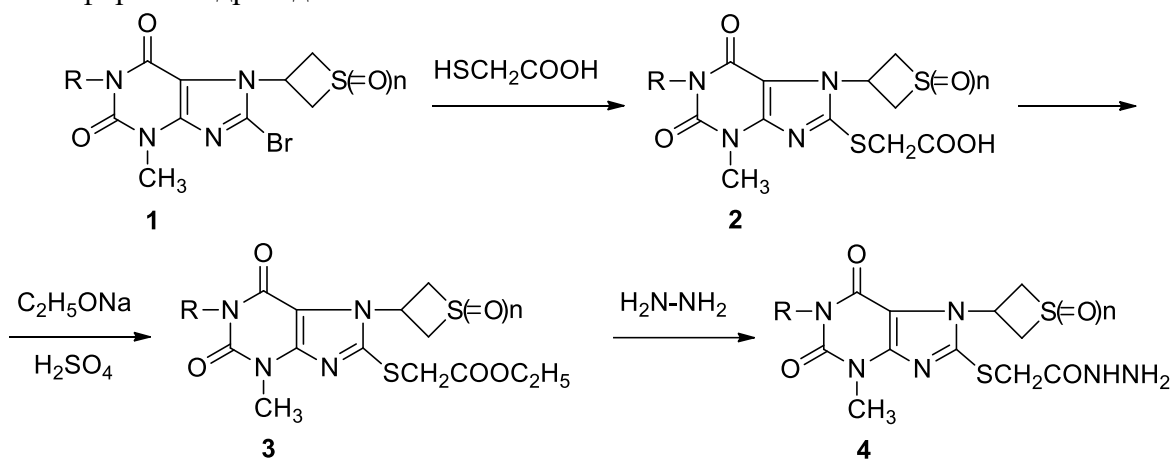
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-03-00357).

## СИНТЕЗ ТИЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-(1-АЛКИЛ-3-МЕТИЛ-КСАНТИНИЛ-8-ТИО)УКСУСНЫХ КИСЛОТ С АНТИДЕПРЕССИВНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Шабалина Ю.В., Халиуллин Ф.А., Никитина И.Л., Мифтахова А.Ф.

*Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, Россия  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Ленина, д. 3.  
khaliullin\_ufa@yahoo.com*

Основное внимание в нашем исследовании уделяется синтезу и поиску биологически активных соединений в ряду производных ксантина, которые, как известно, обладают широким спектром биологической активности [1, 2]. В данной работе представлен синтез новых производных 2-(1-алкил-3-метилксантинил-8-тио)уксусных кислот, содержащих тиетановый цикл. На основе 7-(тиетанил-3)-, 7-(1-оксотиеганил-3)- и 7-(1,1-диоксотиеганил-3)-1-алкил-8-бром-3-метилксантинов [3, 4] постадийно были получены соответствующие ксантилтиоуксусные кислоты, их этиловые эфиры и гидразиды:



R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; n = 0 - 2

Предварительные результаты исследования синтезированных тиетансодержащих производных 2-(1-алкил-3-метилксантинил-8-тио)уксусных кислот на антидепрессивную активность показали, что большинство тестируемых соединений проявляют антидепрессивные свойства, оказывая влияние на длительность иммобилизации и индекс депрессивности в тестах подвешивания за хвост и принудительного плавания.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Brunschweiger A., Koch P., Schlenk M., Pineda F., Küppers P., Hinz S., Köse M., Ullrich S., Hockemeyer J., Wiese M., Heer J., Müller C.E. *ChemMedChem.*, **2014**, *9*, 1704-1724.
2. Chłóń-Rzepa G., Bucki A., Kołaczowski M., Partyka A., Jastrzębska-Więsek M., Satała G., Wojarski A.J., Kalinowska-Thuścik J., Kazek G., Mordyl B., Głuch-Lutwin M., Wesołowska A. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **2016**, *31*, 1048-1062.
3. Халиуллин Ф.А., Шабалина Ю.В., Шарафутдинов Р.М. *ЖОрХ*, **2010**, *46*, 698-701.
4. Шабалина Ю.В., Халиуллин Ф.А., Спасов А.А., Науменко Л.В., Кузнецова В.А. *Хим.-фарм. журн.*, **2013**, *43*, 7-9.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОР-ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ СВОЙСТВА В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

Шайдуллин Р.Р.<sup>1,2</sup>, Галушко А.С.<sup>1</sup>, Пенцак Е.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической химии РАН им. Н.Д.Зелинского, Москва, Россия  
119991, Россия, г Москва, Ленинский проспект, 47*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1  
carbanod@mail.ru*

Нанесенные катализаторы нашли широкое применение в промышленности по сравнению с гомогенными из-за их долгого срока службы и возможности отделения катализатора от продуктов реакции. Но такой катализатор способен терять активность в результате повторного использования, что вызвано вымыванием активных металлических частиц с поверхности катализатора. Данное явление называется личингом (от англ. leaching - вымывание). Коммерческий палладиевый катализатор, который применяют в реакциях кросс-сочетания, гидрирования, ацилирования, имеет подложку на основе различных углеродных материалов, в основном в роли подложки выступает активированный уголь. Поскольку подложка может оказывать существенное влияние на стабилизацию активных частиц, то следует изучить использование допированных углеродных материалов для этой цели. Интересной задачей является изучение роли фосфор-допированных углеродных подложек полученных из различных ароматических фосфор-органических субстратов для палладиевого катализатора в реакциях кросс-сочетания,.

Нашей целью работы является получение фосфор-допированного углеродного материала (РС) различными методами, нанесение палладиевого катализатора на них и изучение явления личинга на примере реакции Хека. Так, предполагается, что введение трехвалентного фосфора должно дать более прочное связывание активных частиц палладия с углеродной подложкой и обеспечить более долгий срок службы катализатора, поскольку трехвалентный фосфор может выступать в роли стабилизатора палладия.

Синтезирован 1,2,3,4,5-пентафенилфосфолоксид (PPPO) по известному в литературных источниках методу. Полученный PPPO был подвержен пиролизу при температуре 1200 °С. РС, полученный на основе пиролиза данного соединения, был охарактеризован физико-химическими методами (ПЭМ, СЭМ, РФЭС, ИК-спектроскопией). Целевой углеродный материал на данном этапе охарактеризован рядом физико-химических методов (ПЭМ и СЭМ, РФЭС, ИК-спектроскопией). На полученные материалы был нанесен палладий в количестве 1 масс.%. Метод ПЭМ показал, что нанесенный палладий имеет размеры до 5 нм и равномерно распределен по образцу. При сравнении каталитических систем с разными углеродными подложками был выявлен эффект влияния углеродного материала на формирование палладиевых интермедиатов. Скрининг интермедиатов методом ESI-MS в реакции Хека с нанесенными катализаторами показал наличие большого количества палладиевых интермедиатов в системах с Pd/графит и их практически полное отсутствие в реакциях с подложкой на основе РС, что, говорит о явном влиянии типа подложки на формирование металлических комплексов.

Работа выполнена при поддержке РФФ № 19-73-20124.

## ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ЭФИРЫ РИЦИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

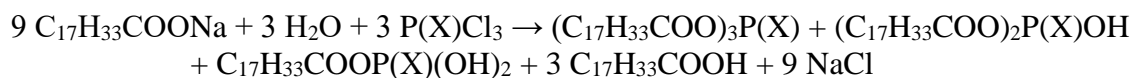
Шапкин Н.П., Хальченко И.Г., Маслова Н.В., Савченко В.Г., Заяц Е.М.

*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия  
690922, остров Русский, полуостров Саперный, поселок Аякс, 10 .  
npshapkin@gmail.com*

Эфиры рицинолевой кислоты, в частности касторовое масло, являются весьма перспективными продуктами для применения их в качестве добавок в смазочные материалы, для получения полимерных веществ, эффективных эмульгаторов и фармакологических препаратов.

В данной работе было исследовано взаимодействие  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$  с натриевой солью рицинолевой кислоты в смеси спирт-бензол. Полученные продукты представляют собой жидкие, вязкие, бесцветные вещества. При нагревании свыше  $100^\circ\text{C}$  происходит конденсация с образованием димеров, тримеров, а в случае кислородных производных процесс сдвигается в сторону полифосфатов. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  продукта, содержащего тиофосфатный фрагмент наблюдается группа сигналов, отвечающая резонансу атомов фосфора: 67.5, 64.1, 60.7 м.д. с соотношением интенсивностей 0.12:1:0.08 соответственно. Данные гелевой хроматографии подтверждают наличие продуктов с различной степенью замещения при атоме фосфора.

На основании данных гель-хроматографии, ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  спектроскопии был сделан вывод о том, что замещение атома хлора при фосфоре осложняется процессами гидролиза, который приводит к получению следующих продуктов по уравнению реакции:



Взаимодействие тиотрихлорфосфата в бензоле, в гетерофазных условиях, приводит к получению твердого белого продукта, содержащего одновременно серу, фосфор и натрий.

# КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ФЕРРОЦЕНИЛФОСФИНАТОВ La(III), Sm(III), Eu(III) и Dy(III). СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Шекуров Р.П.<sup>1</sup>, Хризанфоров М.Н.<sup>1</sup>, Милуков В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.

shekurovruslan@gmail.com

Ферроценосодержащие кислоты широко используются для получения координационных соединений с оптическими, магнитными и редокс свойствами [1-2]. Возможность свободного вращения циклопентадиенильных колец, а также вокруг связи Р-С (Ср) в 1,1'-ферроцендиил-бис(Р-фосфиновая кислота) HOORP-Fc-PROOH приводит к реализации значительного числа координационных мотивов, в зависимости от условий реакции. В ходе данной работы нами получены серии координационных полимеров на основе ферроценилфосфиновых кислот с такими редкоземельными металлами как La(III), Sm(III), Eu(III) и Dy(III).

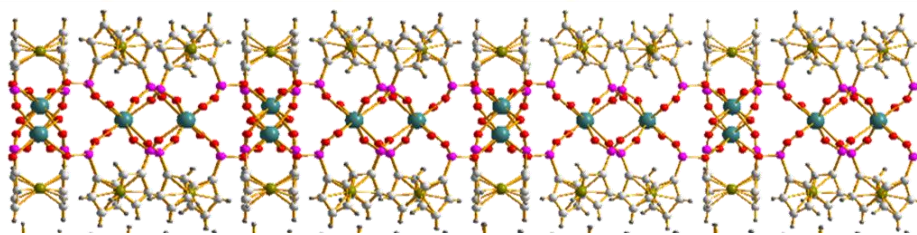


Рис. 1. Структура 2D поли(1,1'-ферроцендиил-бис(Н-фосфината) самария (III))

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Fenga, H. Zhang. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 387.
2. R. Shekurov, V. Miluykov, O. Kataeva, D. Krivolapov, O. Sinyashin, T. Gerasimova, S. Katsyuba, V. Kovalenko, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, I. Senkovska, S. Kaskel. *Cryst. Growth Des.*, **2016**, *16*, 5084.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта №18-43-160014.

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 1D Co(fcdHr)<sub>n</sub> ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА

Шекуров Р.П.<sup>1</sup>, Хризанфорова В.В.<sup>1</sup>, Будникова Ю.Г.<sup>1</sup>, Синяшин О.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
shekurovruslan@gmail.com

Ферроценсодержащие кислоты широко используются для получения координационных соединений с каталитическими, магнитными и редокс свойствами [1-2]. Нами получены новые редокс-активные координационные полимеры Zn и Co с ферроценсодержащим дифосфинатным лигандом в качестве эффективных электрокатализаторов для реакции выделения водорода (РВВ) [3]. Каталитическая активность 1D Co (fcdHr)<sub>n</sub> MOF при выделении водорода была обнаружена как в растворах ацетонитрила, так и в воде с перенапряжениями 840 и 450 мВ, TOF 300 или 1,5 · 10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup> соответственно. Этот координационный полимер может непрерывно использоваться в РВВ в течение 1000 циклов с незначительной потерей активности и демонстрирует долговременную стабильность в 0,5 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. MOF Zn был менее стабильным, хотя он показал более высокие кинетические характеристики в РВВ.

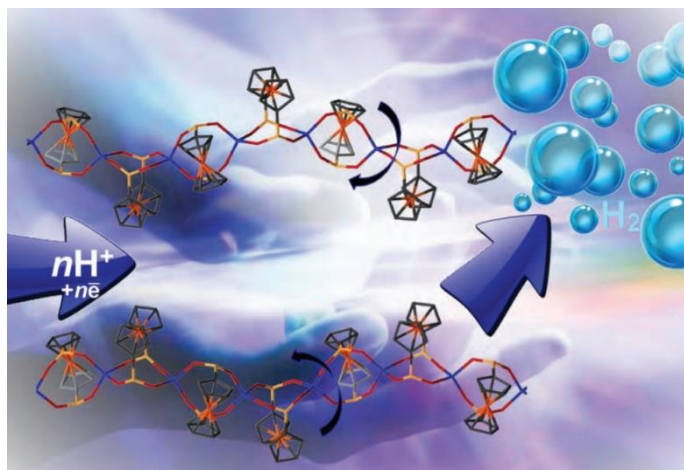


Рис. 1. Обложка журнала Dalton Transaction с представленной структурой 1D поли(1,1'-ферроцендиил-бис(Н-фосфината) кобальта)

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Fenga, H. Zhang. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 387.
2. R. Shekurov, V. Miluykov, O. Kataeva, D. Krivolapov, O. Sinyashin, T. Gerasimova, S. Katsyuba, V. Kovalenko, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, I. Senkovska, S. Kaskel. *Cryst. Growth Des.*, **2016**, 16, 5084.
3. R. Shekurov, V. Khrizanforova, L. Gilmanova, M. Khrizanforov, V. Miluykov, O. Kataeva, Z. Yamaleeva, T. Burganov, T. Gerasimova, A. Khamatgalimov, S. Katsyuba, V. Kovalenko, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel, A. Gubaidullin, O. Sinyashin and Y. Budnikova, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 3601.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-04004.

# КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНЫХ ФЕРРОЦЕНИЛФОСФИНАТОВ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Шекуров Р.П.<sup>1</sup>, Гильманова Л.Х.<sup>1</sup>, Хризанфоров М.Н.<sup>1</sup>, Милюков В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
shekurovruslan@gmail.com

Использование ферроценпроизводных субстратов представляется достаточно удобным для синтеза новых ассиметрических лигандов за счёт легкой функционализации, а также их последующее преобразования в координационные полимеры. [1-2]. Нами обнаружено, что реакция металлов Co (II) или Ni (II) нитратов с R,Sp/S,Rp-2-(N,Nдиметил- $\alpha$ -аминоэтил)ферроценилфосфиновой кислотой, а также с 4,4'-бипиридилем (bpy) в молярном соотношении 1 : 2 : 2 в воде приводит к образованию оранжевых кристаллов кобальт-содержащего координационного полимера R,Sp/S,Rp-2-(N,Nдиметил- $\alpha$ -аминоэтил)ферроценилфосфината или коричневые кристаллы никель-содержащего координационного полимера с хорошими выходами (Рис. 1). Кристаллические осадки устойчивы на воздухе и не растворимы в воде и органических растворителях. Морфология кристаллов также изучена СЭМ. Координационные полимеры кристаллизуются в кубической форме размерами порядка 500 микрометров.

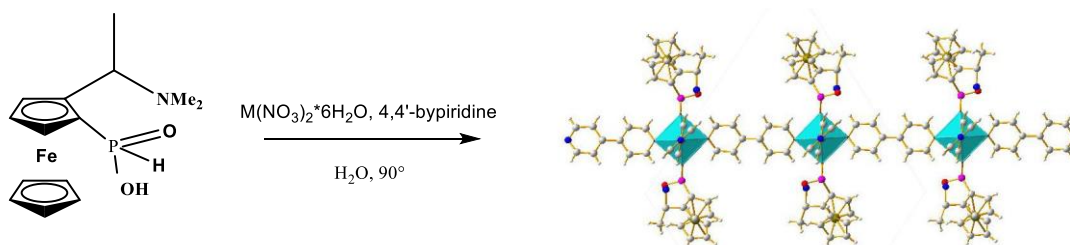


Рис. 1. Схема синтеза хиральных координационных полимеров

## ЛИТЕРАТУРА

1. Arbour J., Rzepa H., Contreras-García J., Adrio L., Barreiro E., Hii K. *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 11317.
2. Ma L., Abney C., W. Lin. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1248.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ грант №19-73-00297.

## АЛАНТОЛАКТОН В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Шемахина М.Э.<sup>1,2</sup>, Немтарев А.В.<sup>1,2</sup>, Клочков С.Г.<sup>3</sup>, Миронов В.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет  
420088, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

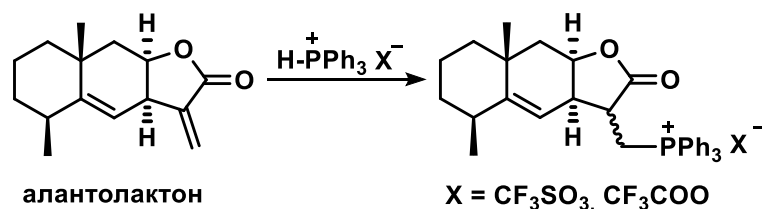
<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН  
420008 Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.

<sup>3</sup>Институт физиологически активных веществ РАН  
142432 Россия, г. Черноголовка, Северный проезд, 1.  
masha-shem@mail.ru

Природные сесквитерпеновые лактоны обладают широким спектром биологической активности, в частности, противоопухолевой, противовоспалительной, антипаразитарной, антибактериальной, противогрибковой, антивирусной [1]. Большой интерес представляют алантолактон и изоалантолактон, проявляющие противоопухолевую активность [2], на основе которых синтезированы конъюгаты с антрациклиновыми антибиотиками, обладающие активностью по отношению к опухолевым линиям клеток человека [3].

Модификация молекул введением в их структуру трифенилфосфониевого фрагмента применяется для их таргетной доставки в митохондрии [4]. Так, цитотоксическая активность фосфониевых солей бетулиновой кислоты существенно превышает активность самой бетулиновой кислоты в отношении раковых клеток [5].

Ранее нами был предложен способ получения четвертичных фосфониевых солей из циклических монотерпеноидов, содержащих  $\alpha,\beta$ -непредельный кетонный фрагмент. В данной работе продемонстрирована возможность получения фосфониевых солей с участием алантолактона на основе разработанного ранее подхода.



### ЛИТЕРАТУРА

1. Mandal, S.K.; Debnath, U.; Kumar, A.; Thomas, S.; Mandal, S.C.; Choudhury, M.D.; Palit, P. *Lett. Drug. Des. Discov.*, **2020**, *17*(9), 1102-1116.
2. Rasul A., Di J., Millimouno F.M., Malhi M., Tsuji I., Ali M., Li J., Li X. *Molecules*, **2013**, *18*, 9382–9396.
3. Semakov A.V., Anikina L.V., Pukhov S.A., Afanas'eva S.V., Klochkov S.G. *Chem. Nat. Compd.*, **2016**, *52*(4), 695–696.
4. Zielonka J., Joseph J., Sikora A., Hardy M., Ouari O., Vasquez-Vivar J., Cheng G., Lopez M., Kalyanaraman B. *Chem. Rev.*, **2017**, *117*(15), 10043-10120.
5. Патент РФ. Фосфониевые соли на основе бетулиновой кислоты, обладающие цитотоксической активностью в отношении аденокарциномы предстательной железы. RU 2665922, БИ №25.  
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-70194.

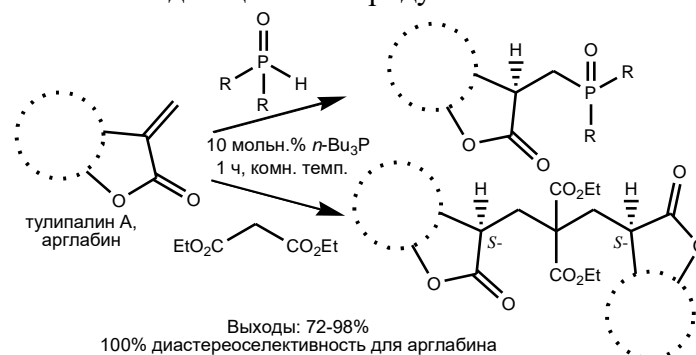


# СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ $\alpha$ -МЕТИЛЕН- $\gamma$ -БУТИРОЛАКТОНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ФОСФИН-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ

Шибаетова К.О., Ногманова Р.Р., Салин А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18  
shikaol@yandex.ru

$\alpha$ -Метилден- $\gamma$ -бутиролактоны широко распространены в природе и проявляют разнообразные биологически активные свойства: противоопухолевые, противовоспалительные, противовирусные и другие [1]. В ходе кинетического исследования нами обнаружен эффект анхимерного содействия для реакций третичных фосфинов с активированными алкенами, имеющими «жесткую» *s-cis* геометрию, присутствующую у  $\alpha$ -метилден- $\gamma$ -бутиролактонов [2]. На основе этого эффекта нами разработан высокоэффективный способ фосфорилирования  $\alpha$ -метилден- $\gamma$ -бутиролактонов (тулипалина А, арглабина) с использованием в качестве катализатора *n*-Bu<sub>3</sub>P, отличающийся мягкими условиями, высокой скоростью, отсутствием побочных процессов, возможностью регенерации катализатора для последующего многократного использования, высоким выходом целевых продуктов:



Показано, что  $\alpha$ -метилден- $\gamma$ -бутиролактоны являются также высокоактивными акцепторами Михаэля в реакции фосфин-катализируемого присоединения СН-кислот.

Строение синтезированных соединений доказано методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, 2D ЯМР COSY, HSQC, HMBC, NOESY, ИК-спектроскопии, электроспрей масс-спектрометрии высокого разрешения. Чистота соединений контролировалась методом ВЭЖХ. Структура четырех продуктов изучена методом рентгеноструктурного анализа, что позволило установить абсолютную конфигурацию стереоцентров в оптически активных соединениях.

Проведена оценка цитотоксического действия производных арглабина на семи культурах опухолевых клеток. Два соединения показали селективное действие в отношении раковых клеточных культур и низкую токсичность в отношении нормальных линий клеток.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kitson R.R.A., Millemaggi A., Taylor R.J.K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9426-9451.
2. Salin A.V., Islamov D.R. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 7293-7299.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 18-73-00018.

## ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ ФОСФОНИЕВЫЕ И АРСОНИЕВЫЕ СОЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИГИДРОКСИАРЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

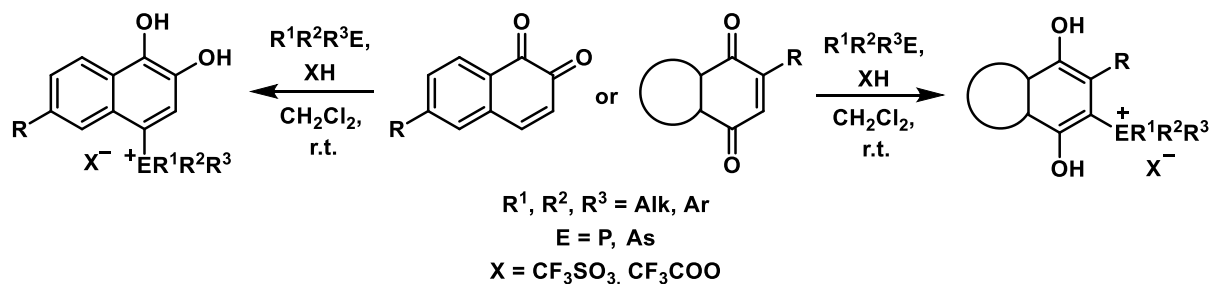
Шинкарева А.М.<sup>1</sup>, Хасиятуллина Н.Р.<sup>2</sup>, Немтарев А.В.<sup>1,2</sup>, Миронов В.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет  
420088, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН  
420008 Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.  
5-ht2ab@mail.ru

Хиноны и их производные широко распространены в природе и обладают разнообразной биологической активностью, в том числе антиоксидантной, противовоспалительной и противоопухолевой [1]. Для повышения эффективности противоопухолевого действия в последние годы широко используется модификация молекул введением триарилфосфониевой группы, которая обеспечивает их направленный транспорт в митохондрии опухолевых клеток [2]. Кроме этого, соли фосфония сами по себе обладают широким спектром биологической активности [3].

Ранее нами был предложен эффективный метод синтеза полифункциональных четвертичных фосфониевых солей на основе производных *орто*- и *пара*-хинонов [4]. На основе этого подхода был успешно получен ряд аналогичных соединений мышьяка. Разработанный метод отличается одностадийностью, мягкими условиями проведения синтеза и высокими выходами целевых соединений.



Для некоторых из полученных соединений была оценена антимикробная, гемолитическая и цитотоксическая активность в отношении нормальных и опухолевых клеточных линий человека *in vitro* [4, 5].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kumagai Y., Shinkai Y., Miura T., Cho A. K. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **2012**, 52(1), 221–247.
2. Zielonka J., Joseph J., Sikora A., Hardy M., Ouari O., Vasquez-Vivar J., Cheng G., Lopez M., Kalyanaraman B. *Chem. Rev.*, **2017**, 117(15), 10043-10120.
3. Millard M., Pathania D., Shabaik Y., Taheri L., Deng J., Neamati N. *PLoS One* **2010**, 5(10), e13131.
4. Khasiyatullina, N.R. et al. *Mendeleev Commun.*, **2017**, 27(2), 134–136.
5. Khasiyatullina N.R., Mironov V.F., Voloshina A.D., Sapunova A.S. *Chem. Biodiv.*, **2019**, 16(5), e1900039.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-70194.

# КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА (II) С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ P<sub>4</sub>N<sub>2</sub> ЛИГАНДАМИ.

Шпагина А.С.<sup>1</sup>, Балуева А.С.,<sup>1</sup> Мусина Э.И.,<sup>1</sup> Карасик А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
anna@iopc.ru

Циклические и макроциклические аминотилфосфины привлекают внимание как полифункциональные лиганды, способные образовывать металлокомплексы, эффективно катализирующие активацию малых молекул [1, 2]. В частности, в последние годы на основе комплексов железа (II) с макроциклическими P<sub>2</sub>N<sub>2</sub> лигандами, содержащих эндоциклические фосфино- и амино-группы, были созданы эффективные каталитические системы энантиоселективного гидрирования полярных кратных связей для широкого ряда органических субстратов (кетонов, енонов, иминов) [3].

Взаимодействие P,N-содержащих макроциклов другого типа – *RSSR*-изомеров 16-членных P<sub>4</sub>N<sub>2</sub> корандов **1** – **4** – с [Fe(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в ацетонитриле приводит к моноядерным комплексам **5** – **8**, выделенным с высокими выходами (85% - 87%) (схема 1). *RSSR*-Изомеры 16-членных корандов с «*син-анти-син*» ориентацией НЭП атомов фосфора удачно предорганизованы для координации иона железа (II).

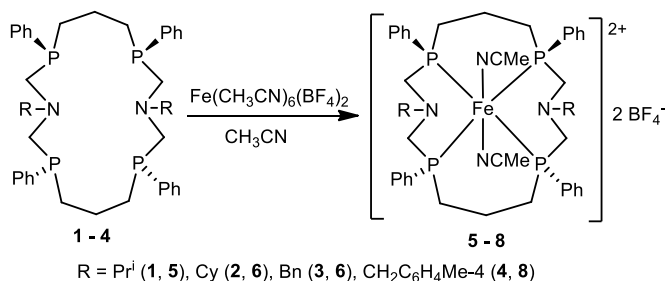


Схема 1.

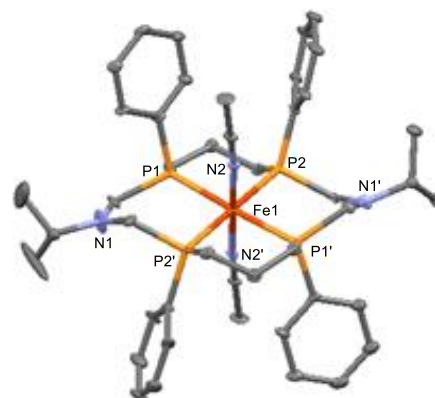


Рис. 1. Структура катиона **5**

В результате при комплексообразовании лиганды сохраняют *RSSR*-конфигурацию атомов фосфора, которые образуют центральную плоскость октаэдра вокруг иона железа. Апикальные положения занимают атомы азота ацетонитрильных со-лигандов. Оба тетрафтороборат-аниона расположены во внешней координационной сфере.

Полученные комплексы P,N-содержащих макроциклов представляют интерес как потенциальная основа новых каталитических систем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bálint E., Tajti Á., Tripolszky A., Keglevich G. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 4755–4778.
2. Karasik A. A., Balueva A. S., Musina E. I., Sinyashin O. G. *Mendeleev Commun.*, **2013**, 23, 237–248
3. Bigler, R.; Huber, R.; Stöckli, M.; Mezzetti, A. *ACS Catal.*, **2016**, 6, 6455–6464.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00833-а.

## ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) НА СТЕРЕОИЗОМЕРИЗАЦИЮ 16-ЧЛЕННЫХ P<sub>4</sub>N<sub>2</sub> КОРАНДОВ.

Шпагина А.С.<sup>1</sup>, Балуева А.С.,<sup>1</sup> Мусина Э.И.,<sup>1</sup> Карасик А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
elli@iopc.ru

Особенностью P<sub>4</sub>N<sub>2</sub> макроциклических аминотилфосфиновых лигандов является способность к стереоизомеризации и/или изменению размера цикла в растворах и при комплексообразовании с ионами никеля и меди [1,2]. Поскольку комплексы железа (II) с P,N-содержащими макроциклами являются перспективной основой каталитических систем [3], важно было изучить поведение 16-членного коранда **1** в присутствии ионов железа (II) и его комплексообразование с ними.

Соединение **1** является *RRRR/SSSS*-изомером и в растворах претерпевает медленную трансформацию в более стабильный изомер *RSSR-1* и два изомера 8-членных 1-аза-3,7-дифосфациклооктанов, которая ускоряется в несколько раз при добавлении 5 мол. % [Fe(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Взаимодействие *RRRR/SSSS-1* с 1 экв. [Fe(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> приводит к комплексу **2** (схема 1), где лиганд, согласно данным PCA, приобретает *RSSR* конфигурацию, а также предположительно к бис-P,P-хелатному комплексу железа (II) с 1-аза-3,7-дифосфациклооктановыми лигандами.

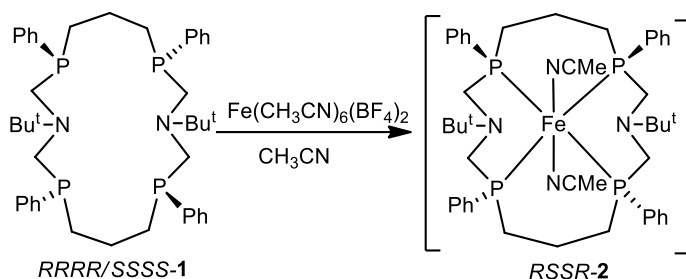


Схема 1.

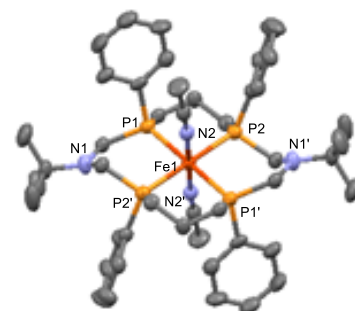


Рис.1. Структура катиона **2**

Вероятно, конформация *RRRR/SSSS* изомера лиганда и направление НЭП атомов фосфора в нем неблагоприятны для октаэдрической координации железа. Ион металла катализирует превращения лиганда с образованием смеси изомеров и средних циклов, дающих разные комплексы, и комплекс *RSSR*-изомера лиганда, предорганизованного для формирования октаэдрического комплекса, становится преобладающим. Возможность «подстройки» аминотилфосфиновых лигандов с лабильными P-CH<sub>2</sub>-N-фрагментами под координационный полиэдр металла расширяет их координационные возможности и перспективы новых каталитических систем на их основе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Karasik A. A., Musina E. I., Balueva A. S. et al. *Pure Appl.Chem.*, **2017**, 89, 293-309.
2. Musina E. I., Wittmann T. I., Dobrynin A. B. et al. *Pure Appl.Chem.*, **2017**, 89, 331-339
3. Mezzetti A. *Isr. J. Chem.*, **2017**, 57, 1090 – 1105

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00833-а.

## МЕТАЛЛОКАРБОСИЛАНЫ: МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

Щербакова Г.И.<sup>1</sup>, Маполис А.П.<sup>2</sup>, Стороженко П.А.<sup>1</sup>, Блохина М.Х.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений, Россия, Москва,  
105118 Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов, д. 38.

<sup>2</sup> МИРЕА-Российский технологический университет Институт тонких химических  
технологий им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва,  
119454 Россия, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78  
galina7479@mail.ru

Методами компьютерной химии проведен расчет термодинамически стабильных молекулярных структур металлокарбосиланов, синтезированных в ГНИИХТЭОС[1,2], и оптимизация их геометрической структуры. Оптимизация молекулярной структуры, расчет электронных и термодинамических характеристик проведён в программном комплексе Gaussian в приближении Хартри-Фока в валентно расщепленном базисе, 6 - 311+G. Учет корреляционных поправок был осуществлен по теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory) в приближении V3LYP.

Ранее [1,2] было установлено, что синтезированные металлокарбосиланы представляют собой олигомеры, которые состоят из трех типов молекул (Таблица 1):

1 – молекулы, в которых атомы металла химически связаны с молекулами карбосилана;

2 – металлсодержащие олигомерные молекулы, в которых органические лиганды замещены карбосилановыми группами;

3 – молекулы карбосилановых олигомеров не содержащие металла.

Например, для цирконийкарбосилана (Таблица 1) вероятное строение (Рис.1).

Таблица 1. Результаты элементного анализа цирконийкарбосилана

	$SiH/SiCH_3$	$M_n$	$C$	$H$	$N$	$Si$	$Zr$	$N/Zr$
Экспериментально найдено	0,63	<b>620</b>	<b>38,69</b>	<b>8,18</b>	<b>2,20</b>	<b>43,48</b>	<b>7,24</b>	<b>1,98</b>
1 тип	$C_{19}H_{52}N_2Si_8Zr$	623	36,60	8,35	4,49	35,95	14,61	2,0
2 тип	$C_{13}H_{38}N_4Si_7Zr_2$	626	24,84	6,05	8,92	31,21	28,98	2,0
3 тип	$C_{22}H_{58}Si_{11}$	630	41,90	9,21	-	48,89	-	-
Вычислено	$C_{30,5}H_{54,7}N_{1,0}Si_{14}Zr_{0,5}$	627	<b>38,98</b>	<b>8,72</b>	<b>2,22</b>	<b>42,86</b>	<b>7,22</b>	<b>2,0</b>

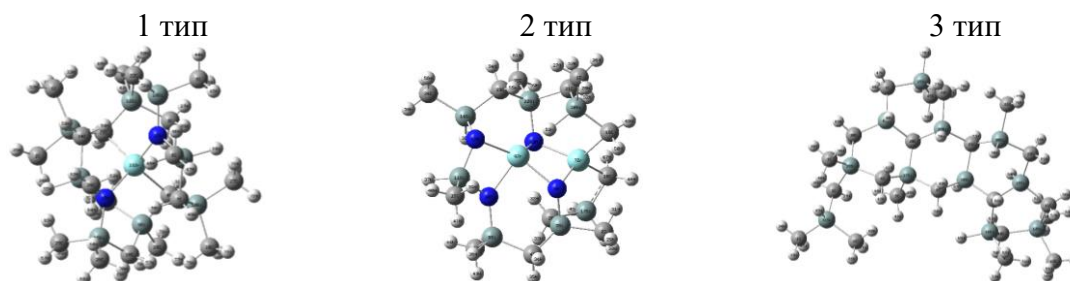


Рис. 1. Молекулярная структура цирконийкарбосилана

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Сидоров Д.В., Блохина М.Х., Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Чернышев А.Е., Юрков Г.Ю. *Неорган. материалы*, **2011**, 47, 605-613.
2. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Blokhina M.Kh., Shatunov V.V., Sidorov D.G., Sidorov D.V., Yurkov G.Yu., *J. Chem. Chem. Eng.*, **2014**, 8, 232-242.

# ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНОХРОМОКСАНИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Щербакова Г.И.<sup>1</sup>, Шаухин М.К.<sup>2</sup>, Кирилин А.Д.<sup>2</sup>, Стороженко П.А.<sup>1</sup>

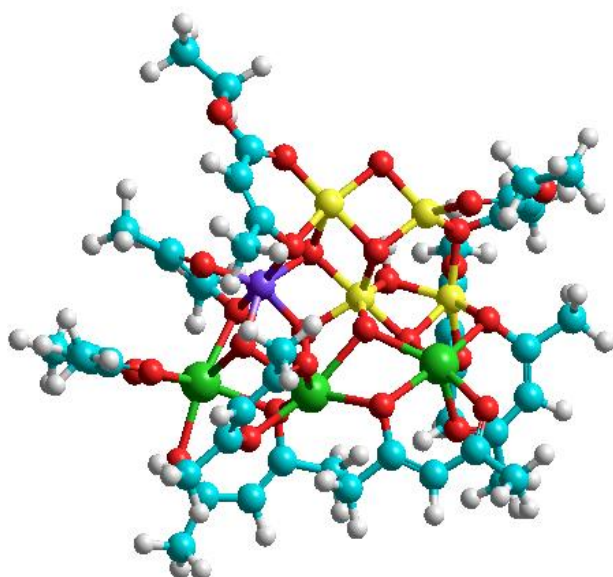
<sup>1</sup> Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений, Россия, Москва,  
105118 Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов, д. 38.

<sup>2</sup> МИРЕА-Российский технологический университет Институт тонких химических  
технологий им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва,  
119454 Россия, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78  
[galina7479@mail.ru](mailto:galina7479@mail.ru)

Методами компьютерной химии определено наиболее вероятное строение молекулярных структур органохромоксанилтрийоксаналюмоксановых олигомеров синтезированных в ГНИИХТЭОС [1,2].

Был проведен расчет термодинамических параметров стабильной молекулярной структуры органохромоксанилтрийоксаналюмоксанового олигомера, и оптимизация его геометрической структуры.

**Таблица 1.** Термодинамические характеристики молекулы  $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$



**Рис. 1.** Молекулярная структура  $C_{47}H_{68}O_{28}Al_4CrY_3$  (Al-желтый; Cr-сиреневый; Y-зеленый; O-красный)

Полная энергия, ккал/моль	-519317.742
Теплота образования, ккал/моль	-12018.854
Электронная энергия, ккал/моль	-6323319.906
Ядерная энергия, ккал/моль	5804002.163

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2668226 РФ; *Бюл. изобрет.*, **2018**, 27.
2. Щербакова Г.И., Кутинова Н.Б., Варфоломеев М.С., Драчев А.И., Кузнецова М.Г., Стороженко П.А. *Известия АН. Серия химическая*, **2020** (в печати Регистрационный номер 5969).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 17-03-00331 А.

# СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТАУРИНА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ 2-((4,4-ДИЭТОКСИБУТИЛ)АМИНО)ЭТАН-1-СУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С ФЕНОЛАМИ

Яхшиликowa Л.Ж.<sup>2</sup>, Вагапова Л.И.<sup>1</sup>, Газизов А.С.<sup>1</sup>, Смолобочкин А.В.<sup>1</sup>,  
Бурилов А.Р.<sup>1</sup>, Пудовик М.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68  
lola26032012@mail.ru

Таурин – это серосодержащая аминокислота, присутствующая в живых организмах и выполняющая важную роль в различных биологических процессах. Имеющиеся методы синтеза производных таурина имеют ряд ограничений. Основными ограничениями этих подходов являются много стадийность превращений, требуемых для получения целевых соединений. Известно, что соединения с активированной С=С связью способны вступать в реакцию аза-Михаэля, что позволяет создавать новые связи углерод-азот в одну стадию в достаточно мягких условиях. Таким образом нами разработан оригинальный подход к получению новых 2-арилпирролидинов **4**, каликс[4]резорцинов **5** и производных диарилбутана **6**, содержащих сульфонатный фрагмент, на основе кислотно-катализируемой реакции 2-((4,4-диэтоксипропил)амино)этан-1-сульфоната натрия **3** с фенолами (схема 1). Структура полученных соединений подтверждена данными ЯМР <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-спектроскопии.

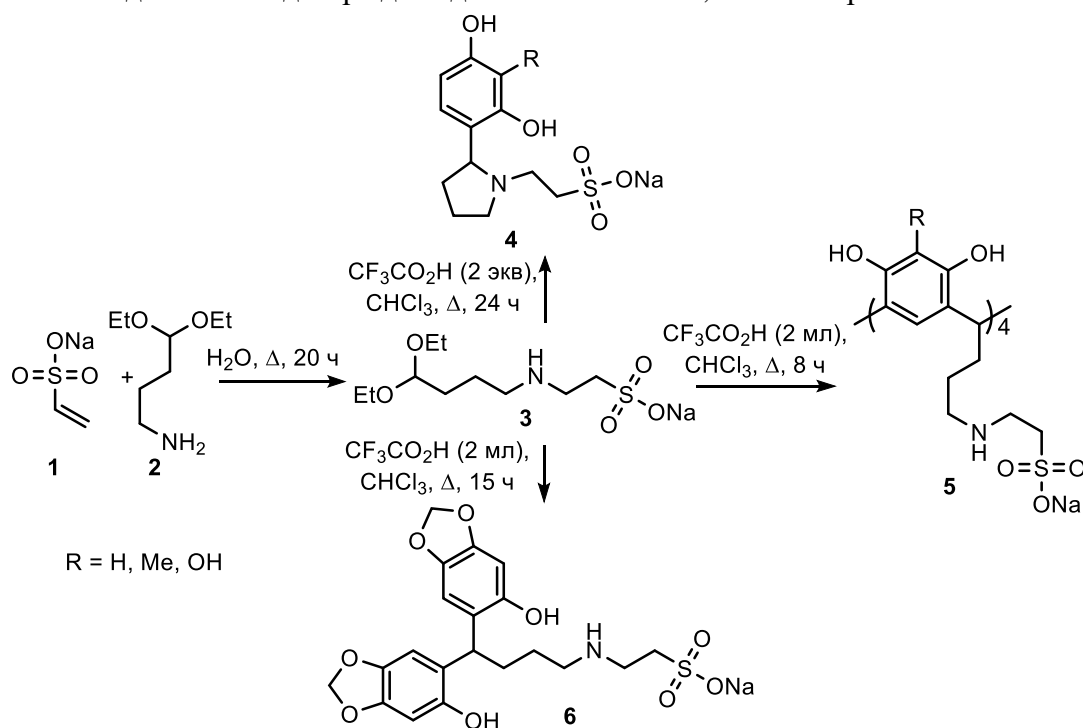


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Татарстан (проект № 18-43-160004).

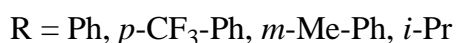
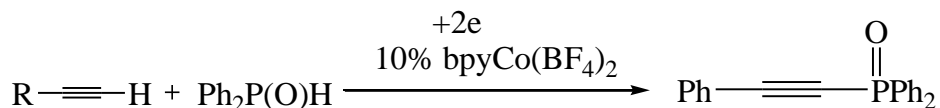
## ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Тарасов М.В., Грязнова Т.В., Хризанфорова В.В., Будникова Ю.Г.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, Россия  
e-mail: t.maxim1618@gmail.com*

Фосфорзамещенные ацетилены представляют собой универсальные и практически важные соединения, которые находят применение как в органическом синтезе, так и в медицине. Они обладают бактерицидными и иммуносупрессорными свойствами, используются как лиганды в металлокомплексном катализе, как растворители для стабилизации наносистем в синтезе полупроводников, для экстракции благородных, редкоземельных и трансурановых элементов, в люминесцентных и фотохромных материалах. Несмотря на чрезвычайную важность этих соединений, существующие методы классического синтеза ограничены предварительной функционализацией исходных реагентов, большим количеством вредных отходов, ограничением областей применения субстрата, экономическими соображениями.

Поэтому нами был выбран электрохимический метод фосфорилирования ацетиленов, который позволяет проводить реакции в мягких условиях без специально добавленных реагентов при контролируемом потенциале и комнатной температуре, а также анализировать отдельные стадии реакции. Проведено фосфорилирование терминальных ацетиленов дифенилфосфиноксидом в электрокаталитических условиях. Электролиз протекает в одну стадию в отсутствие специально добавленных восстановителей при комнатной температуре.



Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства дифенилфосфиноксида и терминальных ацетиленов, а также комплекса кобальта,  $\text{VruCo}(\text{BF}_4)_2$  (катализатора). Предложен механизм образования R-этинилдифенилфосфин оксида. Методом ЭПР показано, что процесс протекает через образование фосфорцентрированного радикала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-13-00016.



## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕЗОПОРИСТЫЙ КРЕМНЕЗЕМ КАК НОСИТЕЛЬ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ибрагимова А.Р.<sup>1</sup>, Тырышкина А.А.<sup>1</sup>, Габдрахманов Д.Р.<sup>1</sup>, Ласкин А.И.<sup>3</sup>, Герасимов А.В.<sup>3</sup>, Данилаев М.П.<sup>2</sup>, Сайфина А.Ф.<sup>1</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>1</sup>, Сапунова А.С.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>, Ламберов А.А.<sup>3</sup>, Захарова Л.Я.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия, 420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д.8

<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева–КАИ, Казань, Россия, 420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 10

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

alsu\_i@iopc.ru

В последнее время возрос интерес к мезопористым материалам из кремнезема в качестве потенциально-эффективной системы доставки лекарственных веществ. Их биосовместимость, способность функционировать с различными органическими группами, возможность контролировать высвобождение различных фармакологически активных веществ за счет высокой площади поверхности, объема пор и пористости, делают их привлекательными кандидатами для широкого круга биомедицинских целей.

Данное исследование направлено на разработку новой системы адресной доставки лекарственных или диагностических препаратов на основе мезопористого кремнезема (MSN), поверхность которого модифицирована полиэтиленгликолем (PEG) с разным молекулярным весом и разветвленностью, что позволяет сочетать в себе преимущества полимеров и пористой наноплатформы. Эффективность модификации, а также структурные и морфологические характеристики полученных наносистем проанализированы комплексом физико-химических методов. Установлено, что образцы MSN@PEG демонстрируют более быструю скорость разложения частиц в нейтральном фосфатно-солевом буфере (PBS) (pH 7.4) по сравнению с немодифицированным кремнеземом. Для оценки биомедицинского применения полученных композиционных систем проведены исследования биологической безопасности. В частности, определено, что исследуемые соединения не обладают гемолитической активностью (степень гемолиза не превышает 2%). При проведении оценки противораковых свойств установлено, что система MSN@PEG не проявляет значительной цитотоксичности *in vitro* в отношении опухолевой линии эпителиоидной карциномы шейки матки (M-HeLa) и здоровой клеточной линии печени (Chang liver). Полученный модифицированный носитель на основе мезопористого кремнезема и полиэтиленгликоля успешно использован для инкапсулирования лекарственного препарата куркумина (Cur). Продемонстрирована способность системы MSN@PEG@Cur проникать внутрь клеток M-HeLa и вызывать типичные признаки апоптоза, обусловленные синергическим эффектом взаимодействия полиэтиленгликоля и куркумина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-03-00591а).

## КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФИНАТОВ И АСПЕКТЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Хризанфоров М.Н.<sup>1</sup>, Шекуров Р.П.<sup>1</sup>, Герасимова Т.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.

*khrizanforov@gmail.com*

Наноструктурированные полимеры представляют собой значительный класс современных материалов, которые обладают уникальными характеристиками. Между тем, координационные полимеры, образованные за счет координационных взаимодействий между ионами металлов и органическими лигандами, являются привлекательными материалами из-за их пористой кристаллической структуры, богатого разнообразия состава и простоты приготовления, которые придают им полезные свойства для хранения/разделения газов, катализа, суперконденсаторов и др.

В рамках данного исследования были разработаны подходы к синтезу новых координационных полимеров на основе моно- и дизамещенных ферроценил(R)фосфиновых кислот (R = H, Me, Et, Ph) с d-, f-металлами с участием дополнительных нейтральных линкеров N-донора., таких как 44'-бипиридила, 1,2-ди-(4-пиридил)этилен, 1,2-бис(4-пиридил)этана.

Новые редокс-активные координационные полимеры с ферроценовыми фрагментами синтезированы диффузионным методом и охарактеризованы методом дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах. Фрагменты фосфината образуют бесконечные цепи, соединенные через фрагменты ферроцена с трехмерными или двумерными пространствами, связанными с атомами металлов. Дополнительная сильная водородная связь с участием координированных и решеточных молекул воды привела к образованию трехмерной сетки. Электрод [Co(Fc(PHOO)<sub>2</sub>)]<sub>n</sub> (дегидратированная форма полимера Co) показала высокую удельную ёмкость и превосходную стабильность при циклировании процесса заряда-разряда. Его максимальная удельная емкость составляет 2517 Ф/г при плотности тока 2А/г, а сохранение удельной ёмкости составляет около 90,1% после 1000 циклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда №. 18-73-10139.

## ГЕТЕРОГЕННЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ ПЕКТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

Хризанфоров М.Н.<sup>1</sup>, Низамеев И.Р.<sup>1</sup>, Холин К.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ  
РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.*

*khrizanforov@gmail.com*

Разработка систем направленных на переработку углекислого газа, является важнейшей задачей для исследователей всего мира, поскольку его содержание в атмосфере земли с каждым годом только возрастает, вызывая парниковый эффект. Один из подходов, способных рационально перерабатывать CO<sub>2</sub> является электрокатализ. В рамках данного исследования были изучены электрокаталитические свойства пектатных комплексов меди и железа. Пектин – полисахаридный компонент растительного сырья, главную углеводную цепь которых составляют 1,4- связанные остатки α-D-галактуроновой кислоты. Базовой основой предлагаемого подхода для синтеза водорастворимых пектиновых комплексов с металлами является подход, предполагающий полную деэтерификацию пектинов с образованием пектата натрия со степенью солеобразования 100% с последующим вовлечением их в комплексообразование. Используя метод циклической вольтамперометрии изучены электрохимические, характеризующих каталитическую способность комплексов в отношении реакции восстановления углекислого газа. В рамках исследования также изучена морфология при осаждении на поверхности электродов исследуемых комплексов меди и железа с пектатом натрия методами атомно-силовой и электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-70060.

# ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ (НЛО) ХРОМОФОРОВ

Хризанфоров М.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ  
РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.*

*khrizanforov@gmail.com*

В настоящее время наблюдается стремительный рост интереса к полимерным материалам с высокими значениями и долговременной стабильностью НЛО отклика, предназначенным для использования в фотонике и оптоэлектронике. Они применяются при создании таких оптических устройств, как переключатели и модуляторы сигнала, а также систем для хранения и высокоскоростной обработки информации. Проявление полимерным материалом НЛО активности обусловлено наличием в нем специальных функциональных групп или молекул – хромофоров, которые характеризуются большим дипольным моментом и первой гиперполяризуемостью

В рамках исследовательской работы было проведено электрохимическое исследование свойств 2-(3-циано-4-((Е)-2-(6-((Е)-4-(дибутиламино)стирил)-3-фенилхиноксалин-2-ил)винил)-5,5-диметилфуран-2(5Н)-илиден)малононитрила в составе полимерных матриц (Полиимид, ПММА, полиметилтерефталат и другие). В результате установлены электрохимические закономерности и определена наиболее подходящая матрица для НЛО хромофора, основываясь на электрохимических свойствах как отдельного прекурсора НЛО хромофора, так и синтезированных НЛО хромофоров (в сборке). Также установлены редокс-характеристики и значения энергий граничных молекулярных орбиталей в твердом состоянии хромофора, как в чистом виде, так и в полимерной матрице.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-29-08001.

## ИК- И МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ТРИС- ПИВАЛОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА ЛЮТЕЦИЯ

**Костюк Н.Н., Дик Т.А.**

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030,  
г.Минск,  
e-mail: bsu@bsu.by*

Трис-β-дикетонаты редкоземельных элементов (РЗЭ) рассматриваются как перспективные исходные соединения для формирования активных лазерных и светодиодных сред. Их качество, в конечном итоге, зависит как от надмолекулярного состава получаемых хелатов РЗЭ, так и от степени их чистоты. Основным загрязняющим компонентом являются остаточные соли щелочных металлов. Поэтому синтез прекурсоров активных лазерных и светодиодных сред требует тщательного контроля их чистоты. В нашем случае, мы осуществляли контроль методом масс-спектрометрии с точностью до  $10^{-7}$  г (масс-спектрометр МХ 1300).

Надмолекулярный состав трис-β-дикетонатов РЗЭ формируется вследствие координационной недонасыщенности центрального атома-комплексообразователя (координационное число (к.ч.) РЗЭ 7-12, три лиганда дают суммарно к.ч. = 6) .

При синтезе методом обмена лиганда в неводной среде трис-пивалоилтрифторацетоната (1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександион, Нрта, HL) лютеция было получено его ультрачистое соединение ( $\text{LuC}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{F}_9$ ). В ИК спектре  $\text{Lu}(\text{pta})_3$  в интервале частот 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$  наблюдалось 5 полос поглощения: 1688 сл., 1628 о.с., 1554 с., 1522 с., 1458 о.с. (где по интенсивности, сл. – слабая, с. – сильная, о.с. – очень сильная). Данное поведение частот ИК спектра, с одной стороны, свидетельствует об образовании квазиароматического металлоцикла и снижении кратности СО-связи до полуторной. С другой стороны, батохромный сдвиг полос поглощения вследствие комплексообразования имеет значительно большее значение, чем наблюдаемый для большинства переходных металлов. Наличие полосы поглощения 1462 о.с. дает возможность предположить, что часть кислородных групп имеет дополнительное сильное дативное взаимодействие с ионами лютеция, понижая кратность СО-связи ниже полуторной. Косвенно, наличие координационной полимеризации и дифференциации СО-связей подтверждается результатами вакуумной сублимации  $\text{Lu}(\text{pta})_3$ . Потери массы в интервале температур 198-274°C составляют 95,2 %, что свидетельствует о разложении 9% (вес.) образца.

В масс-спектре наблюдаются сигналы с  $m/z$  564, 740, 759, которые можно отнести к димерным формам  $\text{Lu}(\text{pta})_3$ . Сигналы с  $m/z$  1052 и 1063 можно отнести как к тримерным, так и тетрамерным формам соединения. Сигналы с  $m/z$  858 –  $[\text{Lu}_4\text{LH}-2\text{F}]$ , 877 –  $[\text{Lu}_4\text{L}-\text{CH}_3]$ , 878 –  $[\text{Lu}_4\text{L}-\text{CH}_4]$ , 969 –  $[\text{Lu}_4\text{LF}_4-2\text{H}]$ , 970 –  $[\text{Lu}_4\text{LF}_4-\text{H}]$ , 971 –  $[\text{Lu}_4\text{LF}_4]$ , 1157 –  $[\text{Lu}_2\text{L}_4\text{CO}-\text{H}]$ ,  $[\text{Lu}_3\text{L}_3\text{FCO}]$ , 1158 –  $[\text{Lu}_4\text{L}_3-\text{CF}_3-\text{HC}(\text{CH}_3)_3]$  и 1159 –  $[\text{Lu}_4\text{L}_3-\text{CF}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  относятся, главным образом, к тетрамерным олигомерам соединения. Таким образом, можно сделать вывод, что основой надмолекулярного состава  $\text{Lu}(\text{pta})_3$  является его тетрамер.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

<b>Супрамолекулярные взаимодействия в химии биспидинов – от катализаторов к лекарствам</b>	
<i>Вацадзе С.З.</i>	1
<b>The renaissance of iron catalysis</b>	
<i>Fritsche R.F., Puls F., Purtsas A., Kataeva O., Knölker H.-J.</i>	2
<b>Redox-switchable catalysts</b>	
<i>Hey-Hawkins E., Lönnecke P., Popp J., Straube A.</i>	3
<b>Functional organic charge transfer architectures for molecular electronics based on selected <math>\pi</math>-systems</b>	
<i>Kataeva O., Metlushka K., Ivshin K., Budnikova Y., Kataev V., Knupfer M.</i>	4
<b>Complexes of f-elements with "giant" acenaphthene-1,2-diimine: arene-metal interactions and redox-isomer transformations</b>	
<i>Lukina D.A., Sokolov V.G., Skatova A.A., Fedushkin I.L.</i>	5
<b>Нековалентные взаимодействия тетрагидридоборатных комплексов металлов и их роль в реакциях выделения водорода</b>	
<i>Белкова Н.В., Осипова Е.С., Филиппов О.А., Куркина В.А., Шубина Е.С.</i>	6
<b>Динамические процессы в химии координационных соединений с тетрапиррольными лигандами</b>	
<i>Горбунова Ю.Г.</i>	7
<b>ИОФХ им. А.Е. Арбузова 1945-2020: динамические процессы</b>	
<i>Карасик А.А.</i>	8
<b>Восстановительный подход в металлоорганической химии лантаноидов: реализация синтетического потенциала</b>	
<i>Конченко С.Н.</i>	9
<b>Комплексы редкоземельных металлов и кальция в каталитическом образовании связей С-С и С-Р</b>	
<i>Лапшин И.В., Селихов А.Н., Трифонов А.А.</i>	10
<b>УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ</b>	11
<b>Reactivity of <math>\text{Ge}^{\text{II}}</math> complexes bearing o-amidophenolate ligands</b>	
<i>Arsenyeva K.V., Piskunov A.V., Chegerev M.G.</i>	12
<b>Threefold nature of metallenes DPP-BIANGA:</b>	
<i>Dodonov V.A., Kushnerova O.A., Fedushkin I.L.</i>	13
<b>Activation of carbon dioxide with acenaphthene-1,2-diimine aluminium complexes</b>	
<i>Koptseva T.S., Sokolov V.G., Skatova A.A., Fedushkin I.L.</i>	14
<b>Unusual reactivity of 9-iodo-NIDO-carborane. synthesis of the first tris(cobaltacarborane) cluster <math>\text{Co}_3\text{OS}(\text{C}_2\text{B}_9)_3</math></b>	
<i>Sivaev I.B., Stogniy M.Yu., Shmal'ko A.V., Anufriev S.A.</i>	15

**Hydrogen atom transfer in water complexes of di-methylamino boranes and morpholino boranes on the surface**

*Spirin I.A., Kapustin R.V., Grinvald I.I.* 16

**Первые фосфониевые соли 1,2,3-триазоловых аналогов уридина и тимидина. синтез и цитотоксические свойства**

*Андреева О.В., Стробыкина И.Ю., Гарифуллин Б.Ф., Беленок М.Г., Сайфина Л.Ф., Волошина А.Д., Сапунова А.С., Чупров-Неточин Р.Н., Семенов В.Э., Катаев В.Е.* 17

**Полярность и строение *n*-алкилзамещенных фосфорилированных ацетамидов 2-(дифенилфосфорил)уксусной кислоты**

*Верещагина Я.А., Исмаилова Р.Р., Кузнецова А.А., Чачков Д.В., Артюшин О.И., Бондаренко Н.А.* 18

**Изучение процессов комплексообразования катионов металлов с азосоединениями на основе флороглюцина**

*Бу Тхи Нгок Ань, Ковальчукова О.В.* 19

**Супрамолекулярная химия ряда имидазолсодержащих амфифилов: от агрегационных характеристик к биомедицинским перспективам**

*Габдрахманов Д.Р., Кузнецова Д.А., Лукашенко С.С., Кузнецов Д.М., Захарова Л.Я.* 20

**Энантиселективный палладиевый катализ с участием *P,S*-бидентатных фосфитных, фосфорамидитных и диамидофосфитных лигандов**

*Гаврилов К.Н., Гулюкина Н.С.* 21

**Фосфорсодержащие каликс[4]резорцины со связью P-C(sp<sup>2</sup>)**

*Гаврилова Е.Л., Шаталова Н.И., Наумова А.А.* 22

**Краун- и фосфорил-содержащие фталоцианины и металлофталоцианины в микрогетерогенных средах: супрамолекулярная организация, фотобиологические свойств**

*Гольдшлегер Н.Ф., Лапина М.А., Баулин В.Е., Горбунова Ю.Г.* 23

**Новые комплексы редкоземельных элементов, содержащие пинцерные NHC-лиганды с феноксидными заместителями**

*Гурина Г.А., Маркин А.В., Трифионов А.А.* 24

**Блок-сополимеры на основе макроинициатора анионной природы, 2,4-толуилендиизоцианата и октаметилциклотетрасилоксана**

*Джаббаров И.М., Давлетбаева И.М., Гумеров А.М., Файзулина З.З., Давлетбаев Р.С., Зарипов И.И.* 25

**Исследование аминоэфиров борной кислоты в качестве экстагирующей ионной жидкости**

*Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М., Хайруллина А.Р., Малыгин А.В., Клинов А.В., Давлетбаева А.Р.* 26

**Кристаллохимический дизайн супрамолекулярных систем с участием биядерных комплексов платины(II) и родия(I)**

*Елисеева А.А., Иванов Д.М., Кукушкин В.Ю.* 27

**Хиральные фосфолы: синтез, свойства и применение**

<i>Загидуллин А.А., Григорьева Е.С., Бурганов Т.И., Латыпов Ш.К., Милюков В.А.</i>	28
<b>Дизайн марганцевых кластеров на основе каликс[4]аренов с контролируруемыми магнитными свойствами в кристаллической фазе</b>	
<i>Князева М.В., Овсянников А.С., Исламов Д.Р., Самигуллина А.И., Губайдуллин А.Т., Соловьёва С.Е., Антипин И.С.</i>	29
<b>За,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены как форма существования стабилизированных синглетных фосфиниденов</b>	
<i>Корнев А.Н., Панова Ю.С., Суцев В.В., Золотарева Н.В.</i>	30
<b>Превращения трифторметилфуллеренов, вызванные переносом электрона</b>	
<i>Косая М.П., Рыбальченко А.В., Янкова Т.С., Марков В.Ю., Иоффе И.Н., Белов Н.М., Луконина Н.С., Горюнков А.А.</i>	31
<b>Синтезы гуанидинатов, карбаматов, оксокарбонатов с использованием комплекса [(DPP-BIAN)GANA(DME)<sub>2</sub>]</b>	
<i>Кушнерова О.А., Додонов В.А., Федюшкин И.Л.</i>	32
<b>Рецепторные характеристики и агрегационное поведение конъюгатов терпиридинов и тиакаликс[4]арен-монокраун-эфиров</b>	
<i>Муравьев А.А., Якупов А.Т., Овсянников А.С., Герасимова Т.П., Низамеева Г.Р., Соловьёва С.Е., Антипин И.С.</i>	33
<b>Исследование гель-полимерных электролитов на основе полиуретановых иономеров</b>	
<i>Низамов А.А., Давлетбаева И.М., Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., Ярмоленко О.В., Сазонов О.О.</i>	34
<b>Синтез и структура металл-органических соединений на основе (тия)каликс[4]аренов в кристаллической фазе</b>	
<i>Овсянников А.С., Князева М.В., Соловьёва С.Е., Антипин И.С.</i>	35
<b>Новые лиганды на основе бензоазакраун-эфиров с двумя типами хелатирующих групп</b>	
<i>Пашанова А.В., Зубенко А.Д., Федорова О.А.</i>	36
<b>Полиуретановые иомеры на основе аминоэфиров орто-фосфорной кислоты</b>	
<i>Сазонов О.О., Давлетбаева И.М., Фазлыев А.Р., Закиров И.Н., Коробкина А.А.</i>	37
<b>Синтез иммобилизованных на полициклической платформе фосфонатов, конъюгированных с триазольными фрагментами</b>	
<i>Серкова О.С., Глушко В.В., Смирнова А.Ю., Масленникова В.И.</i>	38
<b>Новый подход к синтезу замещённых пирролидинов на основе реакции производных 4,4-диэтоксипутан-1-амин с различными нуклеофилами</b>	
<i>Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Ризбаева Т.С., Меляшова А.С., Бекренёв Д.Д., Пудовик М.А., Бурилов А.Р.</i>	39
<b>Циклометаллированные комплексы платины(II) с изоцианидными лигандами: строение, изомеризм и фотофизические свойства</b>	
<i>Соколова Э.В., Каткова С.А., Кинжалов М.А.</i>	40
<b>Влияние заместителя при амино-группе в α-фосфино-α-аминокислотах на молекулярно-массовое распределение продуктов гомогенной олигомеризации этилена с участием комплексов никеля на их основе</b>	



<i>Софьичева О.С.</i>	41
<b>Оксафосфолены и фосфакумарины: синтетические возможности и практический потенциал</b>	
<i>Татаринов Д.А., Терехова Н.В., Микуленкова Э.А., Любина А.П., Сапунова А.С<sup>1</sup>, Волошина А.Д., Миронов В.Ф.</i>	42
<b>Синтез и антимикробная активность 2-гидроксиарилзамещенных фосфониевых солей</b>	
<i>Терехова Н.В., Татаринов Д.А., Волошина А.Д., Сапунова А.С., Любина А.П., Миронов В.Ф.</i>	43
<b>Синтез и исследование амфифильных производных кремнезема</b>	
<i>Файзулина З.З., Ахметова А.И., Демин Д.А., Давлетбаев Р.С., Давлетбаева И.М.</i>	44
<b>Диамидофосфиты на основе β-гидроксиамидов в асимметрическом аллильном замещении</b>	
<i>Чучелкин И.В., Фирсин И.Д., Трунина В.М.</i>	45
<b>Синтез и свойства циклобутadiен-никель бромида: влияние этилового спирта на протекание химической реакции</b>	
<i>Швыдкий Н.В., Перекалин Д.С.</i>	46
<b>Супрамолекулярная самосборка производных тиакаликс[4]арена, функционализированных по нижнему ободу остатками аминокислоты и фрагментами её аммониевой соли</b>	
<i>Якимова Л.С., Шibaева К.С., Султанаев В.Р., Стойков И.И.</i>	47
<b>СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ</b>	48
<b>Sterically facilitated <i>meta</i>-metallation of aromatic amines</b>	
<i>Antonov A.S., Bardakov V. G., Mulloyarova V.V.</i>	49
<b>Copper(II)-based silsesquioxanes: unusual skeletal rearrangement and catalytic activity</b>	
<i>Astakhov G.S., Bilyachenko A.N., Levitsky M.M., Eliseeva D.D.</i>	50
<b>Blue digermene (tBu<sub>2</sub>MeSi)<sub>2</sub>Ge=Ge(SiMe<sub>2</sub>tBu)<sub>2</sub>: its electronic structure and conformational isomerism</b>	
<i>Aysin R.R., Bukalov S.S., Leites L.A., Lee V.Ya.</i>	51
<b>Photochromic labels as a new challenge for nanobiophotonics</b>	
<i>Belikov N.E., Demina O.V., Lukin A.Yu., Varfolomeev S.D., Khodonov A.A.</i>	52
<b>Effect of substituent size on stabilisation of the triplet phosphinidene</b>	
<i>Ganushevich Yu.S., Melnikov E.A., Zagidullin A.A., Akimov A.V., Korchagin D.V., Misochko E.Ya., Kafiyatullina A.G., Miluykov V.A.</i>	53
<b>7 problems of organometallics challenged by the complexes of DPP-BIANM</b>	
<i>Dodonov V.A., Kushnerova O.A., Zemnyukova M.N., Fedushkin I.L.</i>	54
<b>Electronic structure and UPS spectra of hexafluoride rhenium</b>	
<i>Dotsenko A.A.</i>	55
<b>Understanding intermolecular interactions in co-crystal of tetracene-F<sub>4</sub>TCNQ via electron density distribution and its topology</b>	
<i>Ivshin K., Kataeva O., Nohr M., Hampel S., Büchner B., Knupfer M.</i>	56

<b>Self-association of naphthyllithiums in solution: experimental and theoretical study</b> <i>Karpov V.V., Antonov A.S., Tupikina E.Y.</i>	57
<b>Study of interaction of vanadium (V) with quercetin using spectrophotometric method</b> <i>Khalitova A.I., Sarsenbekova A.Zh., Zakirova K.N., Kaikenov D.A., Kasymova M.S.</i>	58
<b>Synthesis, structure and magnetic properties of lanthanide clusters based on azo-derivatives of salicylic acid</b> <i>Kharyushin I.V., Akhmetzyanova Z.V., Ovsyannikov A.S., Popova E.V., Solovieva S.E., Antipin I.S.</i>	59
<b>Quantum chemical calculations of <sup>31</sup>P NMR chemical shifts in nickel complexes: scopes and limitations</b> <i>Kondrashova S.A., Polyancev F.M., Ganushevich Y.S., Strel'nik A.G., Latypov Sh.K.</i>	60
<b>Chiral pyridoxonium o-terpenyl dithiophosphonates</b> <i>Nizamov I.S., Yakovlev A.A., Nizamov I.D., Batyeva E.S.</i>	61
<b>Homogenous asymmetric hydrosilylation of ketones: progress and perspectives</b> <i>Uvarov V.M., de Vekki D.A.</i>	62
<b>Oxidation of triphenylpnictogens in the synthesis of diphenylpnictogenic acids</b> <i>Yakubenko A.A., Antonov A.S.</i>	63
<b>Взаимодействие N-(4,4-диэтоксипентил)фосфамидов с (гетеро)ароматическими нуклеофилами</b> <i>Абдуллаева Д.С., Смолочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.</i>	64
<b>Пегруппировка триазоло[3,2-а]пиримидинов в триазоло[4,3-а]пиримидины, вызываемая восстановлением связи C=N</b> <i>Агарков А.С., Коноров Г.В., Сапунова А.С., Волошина А.Д., Ширяев А.К., Соловьева С.Е., Антипин И.С.</i>	65
<b>Синтез и строение бис [3-(фторфенилазо-пентадиен-2,4) этилендииминов] и изучение комплексообразование с ионом меди(II)</b> <i>Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М.</i>	66
<b>Фиксация диоксида углерода комплексами магния и кальция содержащими пространственно затрудненный аценафтен-1,2-диимин</b> <i>Базанов А.А., Базякина Н.Л., Разборов Д.А., Москалёв М.В., Скатова А.А., Федюшкин И.Л.</i>	67
<b>Координационные полимеры кальция и стронция на основе редокс-активного аценафтен-1,2-дииминового лиганда</b> <i>Базякина Н.Л., Макаров В.М., Федюшкин И.Л.</i>	68
<b>Особенности взаимодействия белого фосфора, металлического натрия и дибензо-18-краун-6 эфира</b> <i>Безкишко И.А., Петров А.В., Загидуллин А.А., Милюков В.А.</i>	69
<b>Исследование строения стабильного комплекса 1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолина] и солей алюминия методами ЯМР спектроскопии</b> <i>Беликов Н.Е., Мельникова И.А., Лукин А.Ю., Варфоломеев С.Д., Левина И.И., Демина О.В., Ходонов А.А.</i>	70
<b>Диациетен-производные каликс[4]аренов как прекурсоры для синтеза полидиациетенов и азотсодержащих гетероциклов</b>	

<i>Белов Р.Н., Бурилов В.А., Соловьева С.Е., Антипин И.С.</i>	71
<b>Реакция 5,5-диметил-2-(2-оксо-1,2-дифенилэтилокси)-1,3,2-диоксафосфоринана с гексафторцетоном: образование каркасного и спиранового пентаалкоксифосфоранов</b>	
<i>Блинова Я.С., Димухаметов М.Н., Миронов В.Ф., Каратаева Ф.Х.</i>	72
<b>Синтез, ЯМР спектры и строение дифенил{<i>n</i>-(2-дифенил-фосфинилэтил)-<i>N</i>-алкил}карбамоилметил}фосфиноксидов</b>	
<i>Бондаренко Н.А., Белусь С.К., Артюшин О.И., Перегудов А.С.</i>	73
<b>Водорастворимые иридийсодержащие полинорборнены – потенциальные сенсоры кислорода в биологических объектах</b>	
<i>Бочкарев Л.Н., Шляпугина Я.В., Ковылина Т.А., Лермонтова С.А., Клашина Л.Г., Лукина М.М., Комарова А.Д., Ширманова М.В.</i>	74
<b>Электрохимические подходы для оценки эффективности компонентов новых нелинейно-оптических (НЛО) PUSH-PULL хромофоров D-Π-A'-Π-A, перспективных для применения в фотонике и органической электронике</b>	
<i>Будникова Ю.Г., Дудкина Ю.Б., Балакина М.Ю., Калинин А.А.</i>	75
<b>Дизайн и каталитическая активность новых комплексов Co, Ni И Fe с протон-чувствительными и электрохимически активными лигандами в биомиметических реакциях выделения водорода</b>	
<i>Будникова Ю.Г., Хризанфорова В.В.</i>	76
<b>Исследование механизма реакции образования <i>N</i>-(пиразин-2-ил) α-фенилмезитилфосфиноглицина и процесса электрохимического генерирования никельорганического комплекса на его основе методами <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением</b>	
<i>Бужурова Д.Н., Софьичева О.С., Нестерова А.А., Кагилев А.А., Гафуров З.Н., Бабаев В.М., Яхваров Д.Г.</i>	77
<b>Синтез и исследование электрохимической активности O, N, S – ферроценилсодержащих оснований шиффа</b>	
<i>Бурмистрова Д.А., Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Арсеньев М.В., Охлобыстин А.О.</i>	78
<b>Цис-транс-изомерия титаноксидсодержащих производных гетероциклов</b>	
<i>Валиева А.Р., Шарипов И.М., Магадеева Г.Ф., Клен Е.Э., Халиуллин Ф.А.</i>	79
<b>Исследование ко-локализации липосом, модифицированных катионными ПАВ, с митохондриями опухолевых клеток</b>	
<i>Васильева Л.А., Кузнецова Д.А., Гайнанова Г.А., Бахтияров Д.И., Галкина И.В., Сибгатуллина Г.В., Самигуллин Д.В., Лукашенко С.С., Петров К.А., Захарова Л.Я.</i>	80
<b>Синтез новых фосфорилзамещенных <i>N</i>-гетероциклов</b>	
<i>Волкова Ю.А., Козлов М.А., Комков А.В., Заварзин И.В.</i>	81
<b>Биологическая активность ионных жидкостей с ферроценилметильным и бензильным катионами</b>	
<i>Ворончихина Л.И., Журавлев О.Е., Суворова А.М.</i>	82
<b><i>P,S</i>-бидентатные 1,3,2-диазафосфолидиновые лиганды на основе 1,4-тиоэфирспиртов для асимметрического аллилирования</b>	

<i>Гаврилов В.К., Трунина В.М.</i>	83
<b>Солюбилизация противовоспалительных препаратов мицеллярными растворами 1-алкил-1-(2-гидроксиэтил)пирролидиний бромидов</b>	
<i>Гайнанова Г.А., Васильева Л.А., Валеева Ф.Г., Васильева Э.А., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.</i>	84
<b>Синтез фосфорилированных четвертичных аммониевых солей</b>	
<i>Гайнеев А.М., Давлетишин Р.Р., Осипова Е.В., Галкина И.В.</i>	85
<b>Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди(II) на основе 10-арил-5,10-дигидрофенарсазинов с пиридилным со-лигандом</b>	
<i>Галимова М.Ф., Бегалиев Т.А., Зуева Е.М., Добрынин А.Б., Мусин Р.Р., Мусина Э.И., Карасик А.А.</i>	86
<b>Моноядерные комплексы платины(II) на основе 10-(арил)феноксарсинов</b>	
<i>Галимова М.Ф., Бегалиев Т.А., Зуева Е.М., Кондрашова С.В., Латыпов Ш.К., Добрынин А.Б., Мусин Р.Р., Мусина Э.И., Карасик А.А.</i>	87
<b>Электрохимический синтез N-гетероциклических карбеновых комплексов поздних переходных металлов</b>	
<i>Гафуров З.Н., Кантюков А.О., Яхваров Д.Г.</i>	88
<b>Пиридин и имидазол как регуляторы таутомеризации мезо-тетрафенилпорфирината цинка в растворе</b>	
<i>Глазкова М.Е., Агеева Т.А.</i>	89
<b>Электрохимическое аминирование гетероароматических соединений в присутствии солей переходных металлов</b>	
<i>Грязнова Т.В., Никаншина Е.О., Холин К.В., Будникова Ю.Г.</i>	90
<b>Особенности взаимодействия пентафенилсурьмы с ди- и тетракарбоновыми кислотами</b>	
<i>Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К.</i>	91
<b>Синтез, антибактериальная и цитотоксическая активность хиральных фосфорсодержащих тиомочевин, их никелевых комплексов и некоторых их циклических производных</b>	
<i>Гумерова С.К., Никитина К.А., Зиннатуллин Р.Г., Бадеева Е.К., Пашагин А.В., Любина А.П., Сапунова А.С., Волошина А.Д., Катаева О.Н, Метлушка К.Е.</i>	92
<b>Гетероядерные комплексы 1-гидроксиэтан-1,1-бисфосфоновой кислоты (HEDP) с марганцем(II), железом(III), гадолинием(III) в водных растворах</b>	
<i>Девятов Ф.В., Богатырев О.В.</i>	93
<b>Реакция хлорфосфитов с бензилиденаминоацетатом натрия: параллельное образование производных 2,5 дикетопиперазина и имидазолидин-4-она</b>	
<i>Димухаметов М.Н., Данилова Ю.В., Миронов В.Ф.</i>	94
<b>«Куб или димер»: особенности кристаллической структуры комплексов <math>Cu_2I_2</math> и <math>Cu_4I_4</math> с 10-(арил)феноксарсинами</b>	
<i>Добрынин А.Б., Галимова М.Ф., Мусина Э.И.</i>	95
<b>Структурные особенности биядерных комплексов меди (II) с 10-м-(арил)феноксарсинами</b>	
<i>Добрынин А.Б., Галимова М.Ф., Мусина Э.И.</i>	96

<b>Особенности строения молекул изомеров фуллерена <math>C_{76}</math>, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов</b>	
<i>Егорова А.С., Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.</i>	97
<b>Диастереомерные <math>P^*,N,S</math>-тридентатные диамидофосфиты с ферроценовым заместителем в асимметрическом палладиевом катализе</b>	
<i>Жеглов С.В., Чучелкин И.В., Гаврилов В.К., Фирсин И.Д., Гаврилов К.Н.</i>	98
<b>Биологическая активность алкилированных <math>N</math>-метил-<math>D</math>-глюкаминов и их комплексов с нитратом лантана</b>	
<i>Жильцова Е.П., Ибатуллина М.Р., Лукашенко С.С., Волошина А.Д., Сапунова А.С., Ленина О.А., Захарова Л.Я.</i>	99
<b>Синтез и люминесцентные свойства новых комплексов цинка с оксадиазолсодержащими лигандами</b>	
<i>Жмыхова М.В., Рожков А.В.</i>	100
<b>Реакции <math>[2+1]</math> циклоприсоединения 1-алкил-1,2-дифосфолов – новый подход к синтезу хиральных фосфиранов</b>	
<i>Загидуллин А.А., Ганушевич Ю.С., Кондрашова С.А, Латыпов Ш.К., Милюков В.А.</i>	101
<b>Синтез нового класса каркасных фосфонатов симметричного и несимметричного строения</b>	
<i>Залалтдинова А.В., Садыкова Ю.М., Трофимова Л.М., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.</i>	102
<b>Изучение взаимодействия 1-бензоил-2,4-дифенил-2,3-дигидро-1<i>H</i>-бензо[<i>B</i>][1,4] diazepина с алициклическими реактивами Реформатского</b>	
<i>Зверев Д.П., Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф., Шуров С.Н.</i>	103
<b>Реакции аценафтендииминового комплекса иттербия с триметилсилилазидом, фенилизотиоцианатом и <math>N_2O</math></b>	
<i>Земнюкова М.Н., Додонов В.А., Федюшкин И.Л.</i>	104
<b>Синтез ряда 1,4,2-оксазафосфоринанов взаимодействием хиральных иминов с триэтилфосфитом и галогенуксусными кислотами</b>	
<i>Зиннатуллин Р.Г., Никитина К.А., Бадеева Е.К., Пашагин А.В., Ившин К.А., Катаева О.Н., Метлушка К.Е.</i>	105
<b>Реакция алкилирования некоторых альдегидов и кетонов в каталитической системе <math>Sn(OTf)_2/NEt_3/MeCN</math></b>	
<i>Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Тиркашева С.И., Солиева М., Буриев Ф.Х.</i>	106
<b>Синтез и строение гексабромоплатинатов органилтрифенилфосфония</b>	
<i>Зыкова А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К.</i>	107
<b>Липосомы, модифицированные металлоПАВ, как наноконтейнеры для красителей и лекарственных веществ</b>	
<i>Ибатуллина М.Р., Жильцова Е.П., Кузнецова Д.А., Гайнанова Г.А., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.</i>	108
<b>Влияние гидрофобности металлопав на его взаимодействие с декамером ДНК</b>	
<i>Ибатуллина М.Р., Жильцова Е.П., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.</i>	109
<b>Новые гомахиральные координационные полимеры кобальта на основе тиофосфорилированных тиомочевин и их свойства</b>	
<i>Ившин К., Катаева О., Зиннатуллин Р., Никитина К., Бадеева Е., Ямалеева З.,</i>	

<i>Метлушка К., Альфонсов А., Катаев В.</i>	110
<b>Трис(4-метилфенил)фосфин и его халькогениды: полярность и строение</b>	
<i>Исмаилова Р.Р., Кузнецова А.А., Чачков Д.В., Белогорлова Н.А., Малышева С.Ф., Верещагина Я.А.</i>	111
<b>Синтез и исследование в качестве антимикробной присадки 3-метил-1-N,N- дибутиламинометоксициклогексана</b>	
<i>Исмайылова С.В., Мамедбейли Э.Г., Гаджиева Г.Э., Кахраманова К.Р.</i>	112
<b>Электрохимические свойства 1H,1'H-2,2'-бисбензимидазолов</b>	
<i>Кагилев А.А., Гафуров З.Н., Морозов В.И., Зуева Е.М., Мамедов В.А., Яхваров Д.Г.</i>	113
<b>Синтез имидазолиевых солей как прекурсоров N-гетероциклических карбеновых комплексов поздних переходных металлов</b>	
<i>Кантюков А.О., Гафуров З.Н., Яхваров Д.Г.</i>	114
<b>Механохимический синтез полиэлементоорганосилоксанов на основе полифенилсилсесквиоксана и ацетилацетонатов некоторых p- и d-элементов</b>	
<i>Капустина А.А., Либанов В.В., Шапкин Н.П.</i>	115
<b>Новые катализаторы Ховейды-Граббса в ROCM реакциях</b>	
<i>Квятковская Е.А., Епифанова П.П., Зубков Ф.И.</i>	116
<b>Вращательная и структурная изомерия сэндвичевых комплексов: исследование тонких электронных эффектов методом пороговой ионизационной спектроскопии на примере метилзамещенных производных бис(бензол)хрома</b>	
<i>Кетков С. Ю., Цзэн Ш.Ю., Маркин Г.В., Каткова М.А., Забродина Г.С., Цзэн В.Б.</i>	117
<b>Исследование деформации электронной плотности при электронном возбуждении и релаксации полядерного комплекса меди(I) с аренсодержащими фосфорорганическими лигандами</b>	
<i>Кетков С. Ю., Рычагова Е. А., Макаров С. Г.</i>	118
<b>Галогенные связи в тиоцианатах диарилиодония</b>	
<i>Кисслер Т. Ю., Иванов Д.М., Солдатова Н.С.</i>	119
<b>Синтез и структура в кристаллической фазе новых лантанидных моноядерных комплексов на основе триакаликс[4]арена с саленовым заместителем</b>	
<i>Князева М.В., Овсянников А.С., Самигуллина А.И., Губайдуллин А.Т., Соловьева С.Е., Антипин И.С.</i>	120
<b>Синтез и строение хелатных диаминокарбеновых комплексов платины(II)</b>	
<i>Крутин Д.В., Хабибуллин Р.М., Афанасенко А.М., Чулкова Т.Г.</i>	121
<b>Теоретический и экспериментальный конформационный анализ нафтилзамещённых фосфинов</b>	
<i>Кузнецова А.А., Чачков Д.В., Белогорлова Н.А., Куимов В.А., Малышева С.Ф., Верещагина Я.А.</i>	122
<b>Взаимодействие органоалюмоксанов с гидратом ацетата иттрия</b>	
<i>Кутинова Н.Б., Щербакова Г.И., Стороженко П.А.</i>	123
<b>Увеличение эффективности серосодержащих пестицидов с помощью катионных ПАВ</b>	
<i>Кушназарова Р.А., Миргородская А.Б., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.</i>	124
<b>Изоструктурные комплексы кальция и двухвалентного иттербия с</b>	

<b>гемилабильными пинцерными ННС-лигандами</b>	
<i>Лапшин И.В., Трифонов А.А.</i>	125
<b>Супрамолекулярная организация краун-содержащих фталоцианинатов магния и цинка в растворах амфифильных полимеров и их фотобиологические свойства в отношении клеток HeLa <i>IN VITRO</i></b>	
<i>Лапшина М.А., Баулин В.Е., Гольдшлегер Н.Ф.</i>	126
<b>Редокс-изомерные превращения в комплексе иттербия со стерически загруженным дииминовым лигандом</b>	
<i>Лукина Д.А., Скатова А.А., Федюшкин И.Л.</i>	127
<b>Новый хиральный бисдиамидофосфит в Pd- катализируемых превращениях</b>	
<i>Максимова М.Г., Гаврилов К.Н.</i>	128
<b>Вязко-упругое поведение ленгмюровских слоев силоксанов, содержащих циклические фрагменты в центре или на концах звездообразной молекулы</b>	
<i>Малахова Ю.Н., Ступников А.А., Кадина Ю.А.</i>	129
<b>Синтез и биологическая активность солей 2-[3-метил-7-(тиетанил-3)ксантинил-8-тио]уксусных кислот, содержащих бутильный заместитель</b>	
<i>Маматов Ж.К., Аматова Н.Ж., Тимирханова Г.А., Самородов А.В., Халиуллин Ф.А.</i>	130
<b>Синтез и исследование бактерицидных свойств неорганических анионных комплексов амида норборн-5-ен-2-карбоновой кислоты с диэтилентриамином</b>	
<i>Мамедбейли Э.Г., Бабаева В.Х., Агамалиева Д.Б., Мамедова Н.М.</i>	131
<b>1-(1,2-дигидроаценафтилен-1-ил)-1-гидрофуллерид бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хрома</b>	
<i>Маркин Г.В., Кетков С.Ю., Лопатин М.А., Шавырин А.С., Куропатов В.А., Черкасов А.В., Беликов А.А.</i>	132
<b>Иминсодержащие пирролидинофуллериды бис(арен)хрома</b>	
<i>Маркин Г.В., Лукоянов А.Н., Кетков С.Ю., Лопатин М.А., Шавырин А.С., Куропатов В.А., Черкасов А.В., Беликов А.А.</i>	133
<b>Синтез аммониевых солей с внутримолекулярным фосфонат анионом</b>	
<i>Матигоров Б.М., Давлетишин Р.Р., Гайнеев А.М., Давлетишина Н.В., Галкина И.В.</i>	134
<b>Синтез производных диарилметана, содержащих алкилфосфорильные фрагменты</b>	
<i>Матылицкий К.В., Вагапова Л.И., Газизов А.С., Смолобочкин А.В., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.</i>	135
<b>Агрегационные свойства поли-5-винилтетразола и поливинил (тетразол-5-ил)этилового эфира в присутствии амидных производных пиллар[5]арена</b>	
<i>Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Кижняев В.Н., Стойков И.И.</i>	136
<b>Введение дополнительного лиганда как способ инициирования хиральной самоорганизации в кристаллах никелевых комплексов рацемических тиомочевин</b>	
<i>Метлушка К.Е., Ившин К.А., Никитина К.А., Зиннатуллин Р.Г., Ямалева З.Р., Бадеева Е.К., Лодочникова О.А., Катаева О.Н.</i>	137
<b>Влияние белого фосфора на <i>Aspergillus niger</i></b>	
<i>Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Волошина А.Д., Минзанова С.Т., Акосах Й.А.</i>	138

<b>Химическая модификация аминоксидов ионами металлов с биологической активностью</b>	
<i>Минеева Н.С., Индейкин Е.А., Малафеева Э.В., Соловьев М.Е., Власов В.В.</i>	139
<b>Реакционная способность и каталитическая активность несимметричных PCN пинцерных комплексов никеля (II) с пиразолильным фрагментом</b>	
<i>Михайлов И.К., Кагилев А.А., Гафуров З.Н., Кантюков А.О., Яхваров Д.Г.</i>	140
<b>Фиксация диоксида углерода комплексами магния и кальция содержащими пространственно затрудненный аценафтен-1,2-диимин</b>	
<i>Москалев М.В., Базанов А.А., Базякина Н.Л., Разборов Д.А., Скатова А.А., Федюшкин И.Л.</i>	141
<b>Катализаторы на основе асфальтеновых сульфокатионитов в синтезе элементарных соединений</b>	
<i>Нагорнова О.А., Фосс Л.Е., Шабалин К.В., Мусин Л.И., Борисов Д.Н., Якубов М.Р.</i>	142
<b>Дизайн твёрдых липидных наночастиц на основе монозамещённых пиллар[5]аренов</b>	
<i>Назарова А.А., Якимова Л.С., Стойков И.И.</i>	143
<b>Синтез и влияние на систему гемостаза солей 2-[3-метил-8-морфолино-7-(тиетанил-3)ксантинил-1]уксусных кислот</b>	
<i>Небогатова В.А., Клен Е.Э., Самородов А.В., Халиуллин Ф.А.</i>	144
<b>О региохимии реакции 2,2,2-трихлор-4-хлоркарбонилбензо-1,3,2-диоксафосфола с гексином-1</b>	
<i>Немтарев А.В., Миронов В.Ф.</i>	145
<b>N-замещенные <math>\alpha</math>-дифенилфосфиноглицины: электрохимические свойства и реакционная способность в присутствии солей никеля (II)</b>	
<i>Нестерова А.А., Софьичева О.С., Яхваров Д.Г.</i>	146
<b>Влияние электронного и стерического эффектов заместителей при атоме фосфора в <math>\alpha</math>-фосфиноглицинах на каталитическую активность комплексов никеля в процессе гомогенной олигомеризации этилена</b>	
<i>Нестерова А.А., Кагилев А.А., Кантюков А.О., Бекмухамедов Г.Э., Зуева Е.М., Гафуров З.Н., Софьичева О.С., Яхваров Д.Г.</i>	147
<b>Исследование кинетики реакции третичных фосфинов с активированными алкенами в бинарных смесях растворителей</b>	
<i>Ногманова Р.Р., Шибаетова К.О., Салин А.В.</i>	148
<b>Синтез керасомообразующих липидов с углеводородными заместителями разной длины: влияние на способность к формированию керасом</b>	
<i>Павлов Р.В., Гайнанова Г.А., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я.</i>	149
<b>Синтез и химические свойства 1,2,3-трифосфолид-аниона</b>	
<i>Петров А.В., Загидуллин А.А., Безкишко И.А., Милюков В.А.</i>	150
<b>Фуллерен C<sub>80</sub>: структура молекулы изомера 28324 (C<sub>1</sub>), не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов</b>	
<i>Петровичева И.В., Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.</i>	151
<b>3<math>\beta</math>,28-дигидрокси-30-метиленлуп-20(29)-ен-29-карбоновая кислота: синтез и реакция с трифлатами триарилфосфония</b>	



<i>Пономарев Д.В., Григорьева Л.Р., Немтарев А.В., Миронов В.Ф.</i>	152
<b>Синтез изомеров <math>\alpha</math>- и <math>\beta</math>-нафтоилацетонатов дифторида бора</b>	
<i>Пузырьков З.Н., Федоренко Е.В., Свистунова И.В.</i>	153
<b>Взаимодействие производных 4,4-диэтоксипутан-1-амин с пиразолонами: синтез новых 2-замещенных пирролидинов</b>	
<i>Ризбаева Т.С., Смолочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.</i>	154
<b>Синтез новых водорастворимых производных 1-сульфонилпирролидина</b>	
<i>Ризбаева Т.С., Смолочкин А.В., Гатин К.М., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.</i>	155
<b>Усиление люминесцентных свойств циклометаллированных комплексов платины за счёт образования нековалентных взаимодействий</b>	
<i>Рожков А.В.</i>	156
<b>Исследование природы связей E-N и E-C (E = P, As, Sb) в гетероциклах, сопряженных с бензольным кольцом, на основе анализа распределения электронной плотности</b>	
<i>Рычагова Е.А., Жигулин Г.Ю., Макаров С.Г., Кетков С.Ю.</i>	157
<b>Исследование конформационного поведения производных дифенилфосфорилзамещенного 1,2,4-триазол-3-тиона в кристалле и в газовой фазе</b>	
<i>Самигуллина А.И., Крутов И.А., Гаврилова Е.Л.</i>	158
<b>Синтез новых диаминокарбеновых комплексов палладия(II) и изучение их строения</b>	
<i>Симдянов И.В., Чулкова Т.Г.</i>	159
<b>Платиносодержащие фосфаметаллофаны на основе 1,3-дигидроксиафталина</b>	
<i>Слитиков П.В.</i>	160
<b>Новый подход к синтезу 1,2-дизамещенных пирролидинов на основе реакции производных 4,4-диэтоксипутан-1-амин с (гетеро)ароматическими нуклеофилами</b>	
<i>Смолочкин А.В., Газизов А.С., Ризбаева Т.С., Меляшова А.С., Пудовик М.А., Бурилов А.Р.</i>	161
<b>Разработка методики синтеза наночастиц магнетита с использованием ЯМР-релаксационного контроля</b>	
<i>Солодов А.Н., Шайымова Ю.Р., Бурилова Е.А., Амиров Р.Р.</i>	162
<b>Супрамолекулярная организация гексаиододиплатинатов(II) посредством межмолекулярных галогенных связей</b>	
<i>Сумина А.И., Елисеева А.А., Иванов Д.М.</i>	163
<b>Библиометрический анализ документов о графенах в базах данных всероссийского института научной и технической информации российской академии наук и Scopus</b>	
<i>Сухоручкина И.Н.</i>	164
<b>Библиометрический анализ документов о фуллеренах в базах данных всероссийского института научной и технической информации российской академии наук и Scopus</b>	
<i>Сухоручкина И.Н.</i>	165
<b>Синтез пространственно затрудненных фенольных производных гидразидов</b>	

<b>фосфорилуксусных кислот</b>	
<i>Тагашева Р.Г., Бухаров С.В., Крутов И.А., Гаврилова Е.Л., Бурилов А.Р.</i>	166
<b>Синтез и изучение структуры диаминокарбеновых комплексов платины</b>	
<i>Таишев А.Э., Агафонов О.В., Бусыгина А.А., Чулкова Т.Г.</i>	167
<b>Исследование реакции β-галогенэфиров ароматического ряда с пропаргилцинкбромидом в среде диглима</b>	
<i>Талыбов Г.М., Азизбейли А.Р., Ширинова Н.А.</i>	168
<b>Исследование реакции 1-(1-бромметокси)-4(бромметил)бензола с хлорметил C<sub>sp</sub>-фенилзамещенного пропаргилового эфира в среде диглима</b>	
<i>Талыбов Г.М., Багирли А.Н.</i>	169
<b>Синтез новых диалкилфосфиноксидов с N-гетероциклическими заместителями</b>	
<i>Тригулова К.Р., Шамсиева А.В., Файзуллин Р.Р., Мусина Э.И., Карасик А.А.</i>	170
<b>Новый бисдиамидофосфитный лиганд саленового типа в Pd-катализируемых асимметрических реакциях</b>	
<i>Трунина В.М., Гаврилов В.К., Максимова М.Г.</i>	171
<b>Экстракционные свойства дифенил{[N-(2-дифенил-фосфинилэтил)-N-алкил]карбамоилметил}фосфиноксидов в азотнокислой и солянокислой средах</b>	
<i>Туранов А.Н., Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Артюшин О.И., Бондаренко Н.А.</i>	172
<b>Синтез новых 2-(диарилфосфорил)пирролидинов на основе реакции производных 4,4-диэтоксипентил-1-амина с диарилхлорфосфинами</b>	
<i>Турманов Р.А., Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.</i>	173
<b>Пористые матриксы на основе поливинилпирролидона, содержащие фосфаты кальция, для медицинских применений</b>	
<i>Фадеева И.В., Форысенкова А.А., Трофимчук Е.С., Гафуров М.Р., Ахмед А.И., Давыдова Г.А., Антонова О.С., Баринев С.М.</i>	174
<b>Синтез первого P,S-бидентатного диамидофосфита и его использование в Pd-катализируемых асимметрических превращениях</b>	
<i>Фирсин И.Д., Зимарев В.С.</i>	175
<b>Реакции присоединения имидов и гидрофосфорильных соединений к непредельным электрофильным соединениям, катализируемые третичными фосфинами</b>	
<i>Фризен А.Д., Губаев А.Ф., Ильин А.В., Галкин В.И.</i>	176
<b>Исследование электронного строения и межмолекулярных взаимодействий в соединениях вида ЭХ<sub>3</sub> на основе ионной модели</b>	
<i>Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф.</i>	177
<b>Электрофоретическая модификация стеклоуглерода комплексами полигалактуроната натрия с медью и железом</b>	
<i>Холин К.В., Низамеев И.Р., Минзанова С.Т., Кадиров М.К.</i>	178
<b>Синтез 1,4-дихлор-1,4-диаза-3а,6а-дифосфапенталенов и их динамическое поведение в растворе</b>	
<i>Христолюбова А.В., Панова Ю.С., Суцев В.В., Корнев А.Н.</i>	179
<b>Новые комплексы пектиновых полисахаридов с тетрациклином: синтез и свойства</b>	

<i>Чекунков Е.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Милюков В.А.</i>	180
<b>Синтез и структура новых бор,сурьма- сшитых трис-диоксиматов железа(II)</b>	
<i>Чуприн А.С., Дудкин С.В., Воложжанина А.В., Зелинский Г.Е., Волошин Я.З.</i>	181
<b>Синтез титансодержащих производных 2-(1-алкил-3-метил-ксантинил-8-тио)уксусных кислот с антидепрессивной активностью</b>	
<i>Шабалина Ю.В., Халиуллин Ф.А., Никитина И.Л., Мифтахова А.Ф.</i>	182
<b>Получение нанесенных палладиевых катализаторов на основе фосфор-допированных углеродных материалов и их свойства в реакциях кросс-сочетания</b>	
<i>Шайдуллин Р.Р., Галушко А.С., Пенцак Е.О.</i>	183
<b>Фосфорсодержащие эфиры рицинолевой кислоты</b>	
<i>Шапкин Н.П., Хальченко И.Г., Маслова Н.В., Савченко В.Г., Заяц Е.М.</i>	184
<b>Координационные полимеры ферроценилфосфинатов La(III), Sm(III), Eu(III) и Dy(III). синтез, структура и свойства</b>	
<i>Шекуров Р.П., Хризанфоров М.Н., Милюков В.А.</i>	185
<b>Каталитическая активность 1D Co(fcdHr)p при выделении водорода</b>	
<i>Шекуров Р.П., Хризанфорова В.В., Будникова Ю.Г., Синяшин О.Г.</i>	186
<b>Координационные полимеры на основе хиральных ферроценилфосфинатов. синтез, структура и свойства</b>	
<i>Шекуров Р.П., Гильманова Л.Х., Хризанфоров М.Н., Милюков В.А.</i>	187
<b>Алантолактон в синтезе функционализированных фосфониевых солей</b>	
<i>Шемахина М.Э., Немтарев А.В., Клочков С.Г., Миронов В.Ф.</i>	188
<b>Синтез и цитотоксические свойства новых производных <math>\alpha</math>-метилен-<math>\gamma</math>-бутиролактонов, полученных на основе фосфин-катализируемых реакций</b>	
<i>Шибяева К.О., Ногманова Р.Р., Салин А.В.</i>	189
<b>Четвертичные фосфониевые и арсониевые соли, содержащие дигидроксиареновый фрагмент</b>	
<i>Шинкарева А.М., Хасиятуллина Н.Р., Немтарев А.В., Миронов В.Ф.</i>	190
<b>Комплексы железа (II) с макроциклическими R<sub>4</sub>N<sub>2</sub> лигандами</b>	
<i>Шпагина А.С., Балыева А.С., Мусина Э.И., Карасик А.А.</i>	191
<b>Влияние ионов железа (II) на стереоизомеризацию 16-членных R<sub>4</sub>N<sub>2</sub> корандов</b>	
<i>Шпагина А.С., Балыева А.С., Мусина Э.И., Карасик А.А.</i>	192
<b>Металлокарбосиланы: молекулярная структура</b>	
<i>Щербакова Г.И., Маполис А.П., Стороженко П.А., Блохина М.Х.</i>	193
<b>Особенности молекулярной структуры органохромоксантилтриоксаналюмоксановых олигомеров</b>	
<i>Щербакова Г.И., Шаухин М.К., Кирилин А.Д., Стороженко П.А.</i>	194
<b>Синтез новых производных таурина на основе реакции 2-((4,4-дизетоксибутил)амино)этан-1-сульфоната натрия с фенолами</b>	
<i>Яхшиликова Л.Ж., Вагапова Л.И., Газизов А.С., Смолобочкин А.В., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.</i>	195

<b>Фосфорилирование ацетиленов в электрохимических условиях</b>	
<i>Тарасов М.В., Грязнова Т.В., Хризанфорова В.В., Будникова Ю.Г.</i>	196
<b>Модифицированный мезопористый кремнезем как носитель для биологически активных веществ</b>	
<i>Ибрагимова А.Р., Тырышкина А.А., Габдрахманов Д.Р., Ласкин А.И., Герасимов А.В., Данилаев М.П., Сайфина А.Ф., Губайдуллин А.Т., Сапунова А.С., Волошина А.Д., Ламберов А.А., Захарова Л.Я.</i>	197
<b>Координационные полимеры на основе фосфинатов и аспекты их применения</b>	
<i>Хризанфоров М.Н., Шекуров Р.П., Герасимова Т.П.</i>	198
<b>Гетерогенные электрокатализаторы восстановления углекислого газа на основе пектатных комплексов меди и железа</b>	
<i>Хризанфоров М.Н., Низамеев И.Р., Холин К.В.</i>	199
<b>Влияние полимерной матрицы на электрохимические свойства нелинейно-оптических (НЛО) хромофоров</b>	
<i>Хризанфоров М.Н.</i>	200
<b>Ик- и масс- спектрометрическое исследование надмолекулярного состава трис-пивалоилтрифторацетоната лютеция</b>	
<i>Костюк Н.Н., Дик Т.А.</i>	201
<b>СОДЕРЖАНИЕ</b>	202
<b>АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ</b>	217

## Алфавитный указатель

### А

Akhmetzyanova Z.V. 59  
Akimov A.V. 53  
Antipin I.S. 59  
Antonov A.S. 49, 57, 63  
Anufriev S.A. 15  
Arsenyeva K.V. 12  
Astakhov G.S. 50  
Aysin R.R. 51

### В

Bardakov V. G. 49  
Batyeva E.S. 61  
Belikov N.E. 52  
Bilyachenko A.N. 50  
Budnikova Y. 4  
Bukalov S.S. 51  
Büchner B. 56

### С

Chegerev M.G. 12

### Д

Demina O.V. 52  
Dodonov V.A. 13, 54  
Dotsenko A.A. 55

### Е

Eliseeva D.D. 50

### Ф

Fedushkin I.L. 5, 13, 14, 54  
Fritsche R.F. 2

### Г

Ganushevich Yu.S. 53, 60  
Grinvald I.I. 16

### Н

Hampel S. 56  
Hey-Hawkins E. 3

### И

Ivshin K. 4, 56

### К

Kafiyatullina A.G. 53  
Kaikenov D.A. 58  
Kapustin R.V. 16  
Karpov V.V. 57  
Kasymova M.S. 58  
Kataev V. 4  
Kataeva O 2, 4, 56  
Khalitova A.I. 58  
Kharyushin I.V. 59  
Khodonov A.A. 52  
Knölker H.-J. 2  
Knutper M. 4 Knupfer M. 56  
Kondrashova S.A. 60  
Koptseva T.S. 14  
Korchagin D.V. 53  
Kushnerova O.A. 13, 54

### Л

Latypov Sh.K. 60  
Lee V.Ya. 51  
Leites L.A. 51  
Levitsky M.M. 50  
Lönnecke P.3  
Lukin A.Yu. 52  
Lukina D.A 5

### М

Melnikov E.A. 53  
Metlushka K. 4  
Miluykov V.A. 53  
Misochko E.Ya. 53  
Mulloyarova V.V. 49

### Н

Nizamov I.D. 61  
Nizamov I.S. 61  
Nohr M. 56

### О

Ovsyannikov A.S. 59

**P**

Piskunov A.V. 12  
Polyancev F.M. 60  
Popova E.V. 59  
Popp J. 3  
Puls F. 2  
Purtsas A. 2

**S**

Sarsenbekova A.Zh. 58  
Shmal'ko A.V. 15  
Sivaev I.B. 15  
Skatova A.A. 5, 14  
Sokolov V.G. 5, 14  
Solovieva S.E. 59  
Spirin I.A. 16  
Stogniy M.Yu. 15  
Straube A. 3  
Strelnik A.G. 60

**T**

Tupikina E.Y. 57

**U**

Uvarov V.M. 62

**V**

Varfolomeev S.D. 52  
de Vekki D.A. 62

**Y**

Yakovlev A.A. 61  
Yakubenko A. A. 63

**Z**

Zagidullin A.A. 53  
Zakirova K.N. 58  
Zemnyukova M.N. 54

**A**

Абдуллаева Д.С. 64

Абдурахманова С.С. 106  
Агамалиева Д.Б. 131  
Агарков А.С. 65  
Агафонов О.В. 166  
Агеева Т.А. 89  
Азизбейли А.Р. 168  
Акосах Й.А. 138  
Алиева Ф.С. 66  
Альфонсов А. 110  
Аматова Н.Ж. 130  
Афанасенко А.М. 121  
Амиров Р.Р. 162  
Андреева О.В. 17  
Антипин И.С. 29, 33, 35, 65, 71, 120  
Антонова О.С. 174  
Арсеньев М.В. 78  
Артюшин О.И. 18, 73, 172  
Ахмед А.И. 174  
Ахметова А.И. 44

**Б**

Бабаев В.М. 77  
Бабаева В.Х. 131  
Бабынин Э.В. 138  
Багирли А.Н. 169  
Бадеева Е.К. 92,105, 110, 137, 138  
Базанов А.А. 67, 141  
Базякина Н.Л. 67, 68, 141  
Баймуратова Г.Р. 34  
Балакина М.Ю. 75  
Балуева А.С. 191, 192  
Баринов С.М. 174  
Баулин В.Е. 23, 126  
Бахтияров Д.И. 80  
Бегалиев Т.А. 86, 87  
Безкишко И.А. 69  
Бекмухамедов Г.Э. 147  
Бекренёв Д.Д. 39  
Беленок М.Г. 17  
Беликов А.А. 132, 133  
Беликов Н.Е. 70  
Белкова Н.В. 6  
Белов Н.М. 31  
Белов Р.Н. 71  
Белогорлова Н.А. 111, 122  
Безкишко И.А. 150  
Белусь С.К. 73  
Блинова Я.С. 72  
Блохина М.Х. 193

Богатырев О.В. 93  
Бондаренко Н.А. 18, 73, 172  
Борисов Д.Н. 142  
Бочкарев Л.Н. 74  
Будникова Ю.Г. 75, 76, 90, 186, 196  
Бузюрова Д.Н. 77  
Бурганов Т.И. 28  
Буриев Ф.Х. 106  
Бурилов А.Р. 39, 64, 102, 135, 154, 155, 161, 166, 173, 195  
Бурилов В.А. 71  
Бурилова Е.А. 162  
Бурмистрова Д.А. 78  
Бусыгина А.А. 166  
Бухаров С.В. 166

## В

Вагапова Л.И. 135, 195  
Валеева Ф.Г. 84  
Валиева А.Р. 79  
Варфоломеев С.Д. 70  
Васильева Л.А. 80, 84  
Васильева Э.А. 84  
Вацадзе С.З. 1  
Верещагина Я.А. 18, 111, 122  
Власов В.В. 139  
Волкова Ю.А. 81  
Вологжанина А.В. 181  
Волошин Я.З. 181  
Волошина А.Д. 17, 42, 43, 65, 92, 99, 138, 197  
Ворончихина Л.И. 82  
Ву Тхи Нгок Ань 19

## Г

Габдрахманов Д.Р. 20, 197  
Гаврилов В.К. 83, 98, 171  
Гаврилов К.Н. 21, 98, 128  
Гаврилова Е.Л. 22, 158, 166  
Гаджиева Г.Э. 112  
Газизов А.С. 39, 64, 135, 154, 155, 161, 173, 195  
Гайнанова Г.А. 80, 84, 108, 149  
Гайнеев А.М. 85, 134  
Галимова М.Ф. 86, 87, 96, 95  
Галкин В.И. 176  
Галкина И.В. 80, 85, 134  
Галушко А.С. 183  
Ганушевич Ю.С. 101

Гарифуллин Б.Ф. 17  
Гатин К.М. 155  
Гафуров З.Н. 77, 88, 113, 114, 140, 147  
Гафуров М.Р. 174  
Герасимов А.В. 197  
Герасимова Т.П. 33, 198  
Гильманова Л.Х. 187  
Глазкова М.Е. 89  
Глушко В.В. 38  
Гольдшлегер Н.Ф. 23, 126 Горбунова Ю.Г. 7, 23  
Горюнков А.А. 31  
Григорьева Е.С. 28  
Григорьева Л.Р. 152  
Грязнова Т.В. 90, 196  
Губаев А.Ф. 176  
Губайдуллин А.Т. 29, 120, 197  
Губанова Ю.О. 91  
Гулюкина Н.С. 21  
Гумеров А.М. 25  
Гумерова С.К. 92  
Гурина Г.А. 24

## Д

Давлетбаев Р.С. 25, 44  
Давлетбаева А.Р. 26  
Давлетбаева И.М. 25, 26, 34, 37, 44  
Давлетшин Р.Р. 85, 134  
Давлетшина Н.В. 134  
Давыдова Г.А. 174  
Данилаев М.П. 197  
Данилова Ю.В. 94  
Девятов Ф.В. 93  
Демин Д.А. 44  
Демина О.В. 70  
Джаббаров И.М. 25  
Дик Т.А. 201  
Димухаметов М.Н. 72, 94  
Добрынин А.Б. 86, 87, 95, 96  
Додонов В.А. 32, 104  
Дудкин С.В. 181  
Дудкина Ю.Б. 75  
Дулмаев С.Э. 26

## Е

Егорова А.С. 97  
Елисеева А.А. 27, 163  
Епифанова П.П. 116

### З

Забродина Г.С. 117  
Заварзин И.В. 81  
Загидуллин А.А. 28, 69, 101, 150  
Закиров И.Н. 37  
Залалтдинова А.В. 102  
Зарипов И.И. 25  
Захарова Л.Я. 20, 80, 84, 99, 108, 109,  
124, 149, 197  
Заяц Е.М. 184  
Зверев Д.П. 103  
Зелинский Г.Е. 181  
Земнюкова М.Н. 104  
Зимарев В.С. 175  
Зиннатуллин Р. 110  
Зиннатуллин Р.Г. 92, 105, 137  
Зиядуллаев О.Э. 106  
Золотарева Н.В. 30  
Зубенко А.Д. 36  
Зубков Ф.И. 116  
Зуева Е.М. 86, 87, 113, 147  
Зыкова А.Р. 107

### Ж

Жеглов С.В. 98  
Жигулин Г.Ю. 157  
Жильцова Е.П. 99, 108, 109  
Жмыхова М.В. 100  
Журавлев О.Е. 82

### И

Ибатуллина М.Р. 99, 108, 109  
Ибрагимова А.Р. 197  
Иванов Д.М. 27, 119, 163  
Ившин К. 110  
Ившин К.А. 105, 137  
Ильин А.В. 176  
Индейкин Е.А. 139  
Иоффе И.Н. 31  
Исламов Д.Р. 29  
Исмагилова Р.Р. 18, 111  
Исмайылова С.В. 112

### К

Кагилев А.А. 77, 113, 140, 147  
Кадина Ю.А. 129  
Кадиров М.К. 178  
Калинин А.А. 75  
Кантюков А.О. 88, 114, 140, 147

Капустина А.А. 115  
Карандашев В.К. 172  
Карасик А.А. 8, 86, 87, 170, 191, 192  
Каратаева Ф.Х. 72  
Катаев В. 110  
Катаев В.Е. 17  
Катаева О. 110  
Катаева О.Н. 92, 105, 137  
Каткова М.А. 117  
Каткова С.А. 40  
Кахраманова К.Р. 112  
Квятковская Е.А. 116  
Кетков С.Ю. 117, 118, 132, 133, 157  
Кижняев В.Н. 136  
Кинжалов М.А. 40  
Кирилин А.Д. 194  
Кириллов Н.Ф. 103  
Киркина В.А. 6  
Кисслер Т.Ю. 119  
Клапшина Л.Г. 74  
Клен Е.Э. 79, 144  
Клинов А.В. 26  
Клочков С.Г. 188  
Князева М.В. 29, 35, 120  
Коваленко В.И. 97, 151  
Ковальчукова О.В. 19  
Ковылина Т.А. 74  
Козлов М.А. 81  
Комарова А.Д. 74  
Комков А.В. 81  
Кондрашова С.А. 101  
Кондрашова С.В. 87  
Коноров Г.В. 65  
Конченко С.Н. 9  
Корнев А.Н. 30, 179  
Коробкина А.А. 37  
Косая М.П. 31  
Костюк Н.Н. 201  
Крутин Д.В. 121  
Крутов И.А. 158, 166  
Кузнецов Д.М. 20  
Кузнецова А.А. 18, 111, 122  
Кузнецова Д.А. 20, 80, 108  
Куимов В.А. 122  
Кукушкин В.Ю. 27  
Куропатов В.А. 132, 133  
Кутинова Н.Б. 123  
Кушназарова Р.А. 124  
Кушнерова О.А. 32



## Л

Лапшин И.В. 10, 125  
Лапшина М.А. 23, 126  
Ласкин А.И. 197  
Латыпов Ш.К. 28, 87, 101  
Левина И.И. 70  
Ленина О.А. 99  
Лермонтова С.А. 74  
Либанов В.В. 115  
Лодочникова О.А. 137  
Лопатин М.А. 132, 133  
Лукашенко С.С. 20, 80, 84, 99, 108, 109, 124, 149  
Лукин А.Ю. 70  
Лукина Д.А. 127  
Лукина М.М. 74  
Луконина Н.С. 31  
Лукоянов А.Н. 133  
Любина А.П. 42, 43, 92

## М

Магадеева Г.Ф. 79  
Малафеева Э.В. 139  
Макаров В.М. 68  
Макаров С.Г. 118, 157  
Максимова М.Г. 128, 171  
Малахова Ю.Н. 129  
Малыгин А.В. 26  
Мальшева С.Ф. 111, 122  
Маматов Ж.К. 130  
Мамедбейли Э.Г. 112, 131  
Мамедов В.А. 113  
Мамедова Н.М. 131  
Маполис А.П. 193  
Маркин А.В. 24  
Маркин Г.В. 117, 132, 133  
Марков В.Ю. 31  
Масленникова В.И. 38  
Маслова Н.В. 184  
Матигоров Б.М. 134  
Матылицкий К.В. 135  
Махмутова Л.И. 136  
Мельникова И.А. 70  
Меяшова А.С. 39, 161  
Метлушка К.Е. 92, 105, 110, 137  
Микуленкова Э.А. 42  
Милюков В.А. 28, 69, 101, 150, 180, 185, 187  
Миндубаев А.З. 138  
Минзанова С.Т. 138, 178, 180

Минеева Н.С. 139  
Миргородская А.Б. 124  
Миронов В.Ф. 42, 43, 72, 94, 145, 152, 188, 190  
Миронова Л.Г. 180  
Мифтахова А.Ф. 182  
Михайлов И.К. 140  
Морозов В.И. 113  
Москалев М.В. 67, 141  
Муравьев А.А. 33  
Мусин Л.И. 142  
Мусин Р.Р. 86, 87  
Мусина Э.И. 86, 87, 95, 96, 170, 191, 192

## Н

Нагорнова О.А. 142  
Назарова А.А. 143  
Наумова А.А. 22  
Небогатова В.А. 144  
Немтарев А.В. 145, 152, 188, 190  
Нестерова А.А. 77, 146, 147  
Низамеев И.Р. 178, 199  
Низамеева Г.Р. 33  
Низамов А.А. 34  
Никаншина Е.О. 90  
Никитина И.Л. 182  
Никитина К. 110  
Никитина К.А. 92, 105, 137  
Никифорова Е.А. 103  
Ногманова Р.Р. 148, 189

## О

Овсянников А.С. 29, 33, 35, 120  
Осипова Е.С. 6, 85  
Охлобыстин А.О. 78

## П

Павлов Р.В. 149  
Панова Ю.С. 30, 179  
Пашагин А.В. 92, 105  
Пашанова А.В. 36  
Пенцак Е.О. 183  
Перегудов А.С. 73  
Перекалин Д.С. 46  
Петров А.В. 69, 150  
Петров К.А. 80  
Петровичева И.В. 151  
Поддельский А.И. 78

Пономарев Д.В. 152  
Пузырьков З.Н. 153  
Пудовик М.А. 39, 64, 102, 135, 154, 155,  
161, 173, 195

## Р

Разборов Д.А. 67, 141  
Ризбаева Т.С. 39, 154, 155, 161  
Рожков А.В. 100, 156  
Рыбальченко А.В. 31  
Рычагова Е.А. 118, 157

## С

Савченко В.Г. 184  
Садыкова Ю.М. 102  
Сазонов О.О. 34, 37  
Сайфина А.Ф. 197  
Сайфина Л.Ф. 17  
Салин А.В. 189  
Скатова А.А. 141  
Салин А.В. 148  
Самигуллин Д.В. 80  
Самигуллина А.И. 29, 120, 158  
Самородов А.В. 130, 144  
Сапунова А.С. 17, 42, 43, 65, 92, 99, 197  
Свистунова И.В. 153  
Селихов А.Н. 10  
Семенов В.Э. 17  
Серкова О.С. 38  
Сибгатуллина Г.В. 80  
Симдянов И.В. 159  
Синяшин О.Г. 186  
Скатова А.А. 67, 127  
Слитиков П.В. 160  
Смирнова А.Ю. 38  
Смолобочкин А.В. 39, 64, 135, 154, 155,  
161, 173, 195  
Смолянинов И.В. 78  
Соколова Э.В. 40  
Солдатова Н.С. 119  
Солиева М. 106  
Соловьев М.Е. 139  
Соловьева С.Е. 29, 33, 35, 65, 71, 120  
Солодов А.Н. 162  
Софьичева О.С. 41, 77, 146, 147  
Стойков И.И. 47, 136, 143  
Стороженко П.А. 123, 193, 194  
Стробыкина И.Ю. 17  
Ступников А.А. 129

Суворова А.М. 82  
Султанаев В.Р. 47  
Сумина А. И. 163  
Сухоручкина И.Н. 164, 165  
Сущев В.В. 30, 179

## Т

Тагашева Р.Г. 166  
Таишев А.Э. 166  
Талыбов Г.М. 168, 169  
Тарасов М.В. 196  
Татаринов Д.А. 42, 43  
Терехова Н.В. 42, 43  
Тимирханова Г.А. 130  
Тиркашева С.И. 106  
Тригулова К.Р. 170  
Трифонов А.А. 10, 24, 125  
Трофимова Л.М. 102  
Трофимчук Е.С. 174  
Трунина В.М. 45, 83, 171  
Туранов А.Н. 172  
Турманов Р.А. 173  
Тырышкина А.А. 197

## Ф

Фадеева И.В. 174  
Фазлыев А.Р. 37  
Файзуллин Р.Р. 170  
Файзулина З.З. 25, 44  
Федоренко Е.В. 153  
Федорова О.А. 36  
Федюшкин И.Л. 32, 67, 68, 104, 127, 141  
Филиппов О.А. 6  
Фирсин И.Д. 45, 98, 175  
Форысенкова А.А. 174  
Фосс Л.Е. 142  
Фризен А.Д. 176

## Х

Хабибуллин Р.М. 121  
Хайруллина А.Р. 26  
Халитов К.Ф. 177  
Халитов Ф.Г. 177  
Халиуллин Ф.А. 79, 130, 144, 182  
Хальченко И.Г. 184  
Хаматгалимов А.Р. 97, 151  
Хасиятуллина Н.Р. 190  
Хвостиков В.А. 172  
Ходонов А.А. 70

Холин К.В. 90, 178,199  
Хризанфоров М.Н. 185, 187,  
198, 199, 200  
Хризанфорова В.В. 76, 186, 196  
Христоролюбова А.В. 179

## Ц

Цзэн В. Б. 117  
Цзэн Ш.Ю. 117

## Ч

Чачков Д.В. 18, 111, 122  
Чекунков Е.В. 180  
Черкасов А.В. 132, 133  
Чулкова Т.Г. 121, 159, 166  
Чуприн А.С. 181  
Чупров-Неточин Р.Н. 17  
Чучелкин И.В. 45, 98  
Чырагов Ф.М. 66

## Ш

Шабалин К.В. 142  
Шабалина Ю.В. 182  
Шавырин А.С. 132, 133  
Шайдуллин Р.Р. 183  
Шайымова Ю.Р. 162  
Шамсиева А.В. 170  
Шапкин Н.П. 115, 184  
Шарипов И.М. 79  
Шарутин В.В. 91,  
Шарутин В.В. 107  
Шарутина О.К. 91, 107  
Шаталова Н.И. 22  
Шаухин М.К. 194  
Швыдкий Н.В. 46  
Шекуров Р.П. 185,186,  
187, 198  
Шемахина М.Э. 188  
Шибаета К.О. 148, 189  
Шибаета К.С. 47  
Шинкарева А.М. 190  
Ширинова Н.А. 168  
Ширманова М.В. 74  
Ширяев А.К. 65  
Шляпугина Я.В. 74  
Шпагина А.С. 191, 192.  
Шубина Е.С. 6  
Шуров С.Н. 103

Шурпик Д.Н. 136

## Щ

Щербакова Г.И. 123, 193, 194

## Ю

Юдина А.В. 34

## Я

Якимова Л.С. 47, 143  
Якубов М.Р. 142  
Якупов А.Т. 33  
Ямалеева З.Р. 110, 137  
Янкова Т.С. 31  
Ярмоленко О.В. 34  
Яхваров Д.Г. 77, 88, 113, 114, 140, 146,  
147  
Яхшиликова Л.Ж. 195



**Г**руппа компаний «Химмед» успешно работает на рынке уже более 30 лет. Поставляемый нами товар всегда высочайшего качества. Гарантия тому - отлаженные контакты с непосредственными производителями, скорость и качество поставки товара, высокий профессионализм нашей команды.

Мы являемся официальным дистрибутором ведущих компаний, таких как Merck, Thermo Fisher Scientific, Honeywell, Acros Organics, Scharlab, U.S. Pharmacopeia, British Pharmacopeia, Bio-technie, The European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare, Carl Roth, SERVA, Biofac, Reagecon, LGC, Molekula, Alfa Aesar, IKA, TLC, TRC, и др.

Компания «Химмед» является дилером мировых лидеров в области производства тонкой химии и современного наукоемкого лабораторного оборудования: AND, Phenomenex, RigoI, Eppendorf, Memmert, Marienfeld, Simax, Dupont, Brewer Science, Binder, Santa Cruz Biotechnology, Entegries, Miele, Hitachi, Macherey Nagel, Olympus, Simax, Schott, VWR, ЛАМО и др.

Мы поставляем:

- Химические реактивы, индикаторы, растворители ведущих отечественных и зарубежных производителей для лабораторных и научных исследований.
- Биохимическую продукцию.
- Лабораторное оборудование, приборы, мебель, посуду отечественного и импортного производства для оснащения лабораторий.
- Аналитические приборы и хроматографию.
- Средства дезактивации радиоактивных загрязнений.

Мы стремимся к установлению долгосрочных взаимовыгодных отношений с потребителями и знаем, что наш успех зависит от успешной работы наших партнеров и клиентов.

**МЫ НАДЕЕМСЯ, ЧТО НАША КОМПАНИЯ СТАНЕТ НЕЗАМЕНИМЫМ  
ПОМОЩНИКОМ В ВАШЕЙ РАБОТЕ!**

ООО «Химмед – Поволжье»

[www.chimmed.ru](http://www.chimmed.ru)

Региональное представительство:

420081, Казань, ул.Седова, д.22

Тел./ факс: (843)273-67-61, 272-97-86

Центральный офис: 115230 Москва, Каширское шоссе, д.9, корп.3

тел. (495) 728-41-92



**Н**ачиная с 2004 года, наша группа компаний зарекомендовала себя в качестве надежного и добросовестного поставщика во всех ведущих научных и учебных учреждениях г. Казани.

У нас вы всегда сможете заказать все, что необходимо для обеспечения нормального функционирования современной научно-исследовательской лаборатории: химические и биохимические реактивы, посуду и расходные материалы, лабораторное оборудование ведущих отечественных и зарубежных производителей, лабораторную мебель.

Мы всегда рады подобрать оптимальный вариант закупки, исходя из Ваших средств, сроков поставки и других факторов. Думается, что немаловажным будет для Вас и тот факт, что большинство продукции поставляется нами по ценам производителей или их официальных российских представителей. Доставка продукции осуществляется нами в пределах Казани бесплатно.

**С уважением и надеждой на взаимовыгодное сотрудничество.  
Заместитель директора по развитию ГК «ТатХимПродукт»  
Ефремов Александр Валериевич**

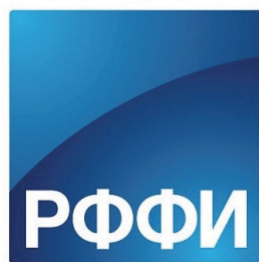
Телефон/факс: +7 843 278-31-18, доб. 112; тел. моб. +7 917 877-31-67  
alex130768@gmail.com  
www.tatcp.ru

ISBN 978-5-9500371-5-3



# 75 лет ИОФХ

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОХОДИТ  
ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:



РОССИЙСКИЙ  
ФОНД  
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

