ЛУЧШИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Best in Catalysis: Representative OrgSyn Achievements

Сборник тезисов докладов научной конференции-школы

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Российской академии наук

12-14 апреля 2023, Москва

Zioc.ru/BestCatalysts2023

Оглавление

Научный комитет 2
Организационный комитет 2
Приветствие директора ИОХ РАН академика М. П. Егорова 3
Тематические секции конференции 4
О конференции 4
Программа конференции 5
Сборник тезисов конференции-школы 14
ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ 15
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ 21
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ 40
Список докладчиков 115

Научный комитет

- академик РАН Бухтияров В.И. (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск)
- академик РАН Егоров М.П. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва)
- академик РАН Кукушкин В.Ю. (Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург)
- академик РАН Калмыков С.Н. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва)
- чл.-корр. РАН Антипин И.С. (Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань)
- чл.-корр. РАН Максимов А.Л. (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва)
- чл.-корр. РАН Трифонов А.А. (Институт элементоорганических соединений им. А.Е. Несмеянова РАН, г. Москва)
- д.х.н. Третьяков Е.В. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва)

Организационный комитет

академик РАН Анаников В. П.
с.н.с., к.х.н. Гордеев Е. Г.
асп. Колесников А. Э.
асп. Корабельникова В. А.

Секретарь оргкомитета
н.с., к.х.н. Архипова Д. М. <conf-alab@ioc.ac.ru>

Приветствие директора ИОХ РАН академика М. П. Егорова

Дорогие коллеги!

Исследователи во всем мире прилагают огромное количество усилий для создания более эффективных методов синтеза, более селективных реакций, более производительных катализаторов, улучшенных показателей активности и совершенствования целого ряда других характеристик. Разработано значительное количество различных метрик и критериев для оценки эффективности каталитических систем и синтетических методов, их удобства, уровня безотходности, экологической совместимости.

В этой стремительной гонке с нарастающей конкуренцией нередко теряется суть и логичное обоснование проводимых исследований. Важно задаться вопросами: Какие лучшие катализаторы уже известны сейчас? Что считать лучшими катализаторами? Какова точка отсчета на сегодняшний день, какие критерии и показатели нужно оптимизировать?

Как это ни странно, но многие научные коллективы, участвуя в гонке за публикациями и новыми результатами, не могут точно сформулировать, а каков современный уровень и какой именно показатель надо улучшить с практической точки зрения.

Конференция научной школы академика В. П. Ананикова четко и своевременно ставит эти критические для научного сообщества вопросы, актуальные как в области катализа, так и для многих других направлений химических исследований. Считаю абсолютно своевременным проведение конференции, посвященной дискуссионному вопросу оценки каталитических систем, понимания текущих достижений в данной области применительно к органическому синтезу и направлений дальнейшего развития этой важной области.

Желаю успеха в проведении конференции, плодотворных дискуссий и новых идей. Участникам конференции желаю плодотворной работы и четкого понимания целей и задач современной науки!

Директор ИОХ РАН,
Академик-секретарь ОХНМ РАН,
Академик М. П. Егоров

Тематические секции конференции

- В поиске лучшего катализатора: теоретические и практические аспекты
- Гетероциклические системы, NHC-лиганды, дизайн каталитических систем M/NHC
- Биогибридные материалы
- Нанесенные каталитические системы
- Гетерогенные системы для гидроаминирования
- Гомогенный металлокомплексный катализ
- Изучение химических реакций на молекулярном и наноразмерном уровне
- Ионные жидкости в химии и биологии
- Катализ и визуализация каталитических процессов
- Конверсия биомассы и возобновляемые ресурсы
- Молекулярное моделирование каталитических процессов
- Оптимизация каталитических систем для органического синтеза
- Развитие и применение аддитивных технологий
- Фотокаталитические реакции
- Химия ацетилена и карбида кальция
- Цито- и экотоксикологическая оценка каталитических превращений

О конференции

Конференция-школа «Лучшие катализаторы для органического синтеза» организуется и проводится научной школой академика В. П. Ананикова. Конференция посвящается дискуссионному вопросу оценки каталитических систем, понимания текущих достижений в данной области применительно к органическому синтезу и направлений дальнейшего развития. Какие лучшие катализаторы известны сейчас? Что считать лучшими катализаторами? Какие критерии важны? Куда направить свои усилия в научной работе сегодня? К участию в работе конференции приглашаются все желающие!

Программа конференции

«ЛУЧШИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА»

Best in Catalysis: Representative OrgSyn Achievements

12-14 апреля 2023 г., ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва

Zioc.ru/BestCatalysts2023

Устные доклады

12 апреля, среда, библиотека ИОХ РАН

9.00-10.00	*регистрация участников*
10.00-10.10	*вступительное слово*
Секция 1. В поиске лучшего катализатора: теоретические и практические аспекты Председатель: проф., д.х.н. Чернышев Виктор Михайлович	
10.10-10.50	PL-01 академик Анаников Валентин Павлович «Погоня за “лучшим в мире катализатором”»
10.50-11.30	PL-02 проф., д.х.н. Шмидт Александр Федорович «Быть или казаться? К вопросу применения TOF и TON для оценки катализаторов»
11.30-11.50	*кофе-брейк*
11.50-12.10	OP-01 к.х.н. Галушко Алексей Сергеевич «Самый активный в мире гетерогенный катализатор для тонкого органического синтеза»
12.10-12.30	OP-02 д.х.н. Перекалин Дмитрий Сергеевич «Влияние цены катализатора на стоимость органического синтеза»
12.30-12.50	OP-03 Шлапаков Никита Сергеевич «Лучшие в мире фоторедокс-катализаторы»
12.50-14.20	*обед*
Секция 2. Гетероциклические системы, NHC лиганды, дизайн каталитических систем M/NHC Председатель: проф., д.х.н. Шмидт Александр Федорович	
14.20-15.00	PL-03 проф., д.х.н. Чернышев Виктор Михайлович «Критерии эффективности металлокомплексных катализаторов и передовой уровень гомогенного палладиевого катализа в реакциях с участием деактивированных арилхлоридов»
15.00-15.20	OP-04 к.х.н. Шепеленко Константин Евгеньевич «Передовые достижения в гомогенном рутениевом катализе реакций C-H функционализации»
15.20-15.40	OP-05 к.х.н. Хазипов Олег Владимирович «Передовые достижения в гомогенном никелевом катализе реакций кросс-сочетания и CH-функционализации с участием арилхлоридов»
15.40-16.00	OP-06 к.х.н. Шевченко Максим Александрович «Передовые достижения в гомогенном палладиевом катализе реакции Бухвальда-Хартвига»

16.00-16.20	ОР-07 к.х.н. Черненко Андрей Юрьевич «Передовые достижения в Pd/NHC катализе реакции Сузуки-Мияуры»
16.20-16.40	ОР-08 к.х.н. Бермешева Евгения Владимировна «Однокомпонентные, стабильные на воздухе катализаторы аддитивной полимеризации норборненов на основе Pd-комплексов, содержащих N-гетероциклические карбеновые лиганды»
17.00-19.00	**стендовая сессия**

13 апреля, четверг, библиотека ИОХ РАН

Секция 3. Биогибридные материалы Председатель: к.х.н. Мироненко Роман Михайлович	
10.00-10.40	PL-04 к.х.н. Каманина Ольга Александровна «Биогибридные биокатализаторы: живые объекты, как носители наночастиц»
10.40-11.00	OP-09 Рыбочкин Павел Владимирович «Формирование наночастиц различных металлов на живых носителях»
11.00-11.20	OP-10 Кузнецова Любовь Сергеевна «Локализация наночастиц металлов в биогибридных катализаторах на основе клеток микроорганизмов»
11.20-11.40	*кофе-брейк*
11.40-12.20	PL-05 д.т.н. Арляпов Вячеслав Алексеевич «Передовые достижения в биокатализе и технологиях микробных топливных элементов»
12.20-12.40	OP-11 Перчиков Роман Николаевич «Биогибридные наноматериалы на основе бактерий для «зелёного» синтеза»
12.40-13.00	OP-12 Ланцова Елизавета Александровна «Экологически чистые биогрибридные катализаторы на основе эукариот в реакциях кросс-сочетания»
13.00-14.30	*обед*
Секция 4. Нанесенные каталитические системы Председатель: к.х.н. Каманина Ольга Александровна	
14.30-15.10	PL-06 к.х.н. Мироненко Роман Михайлович «Катализаторы Pd/C в органическом синтезе. Достижения и перспективы»
15.10-15.30	OP-13 к.х.н. Гырдымова Юлия Вячеславовна «Обзор катализаторов реакции азид-алкинового циклоприсоединения»
15.30-15.50	OP-14 к.х.н. Степанова Людмила Николаевна «Платиновые катализаторы дегидрирования пропана»
15.50-16.10	OP-15 к.х.н. Редина Елена Андреевна «Селективное гидрирование на катализаторе реакций окисления: Pt/CeO_2-ZrO_2 меняет профессию»
16.10-16.30	*кофе-брейк*
Секция 5. Гетерогенные системы для гидроаминирования Председатель: д.т.н. Арляпов Вячеслав Алексеевич	
16.30-16.50	OP-16 Сайбулина Элина Рафаэлевна «Нанесённые металлические катализаторы гидроаминирования фурфурола ароматическими нитросоединениями»
16.50-17.10	OP-17 Архипова Наталья Юрьевна «Церий-содержащий филлосиликат меди как эффективный гетерогенный катализатор для «one-pot» гидроаминирования 5-HMF с использованием нитросоединений»

17.10-17.30	ОР-18 Вергун Вадим Вячеславович «Au@(NH_2)-UiO-66 – самый активный и селективный катализатор гидроаминирования фенилацетилена анилином»
17.30-18.00	*заключительное слово, награждение победителей*

14 апреля, пятница, библиотека ИОХ РАН

Обсуждение сотрудничества, проектов, дискуссии
10.00 – 15.00

Стендовые доклады

12 апреля, среда

PP-01 Акмалов Т.Р. «Получение перспективных материалов на основе метатезисной полимеризации олефинов из возобновляемого растительного сырья»

PP-02 Андреев Д.М. «Современные направления развития иридиевых фотокатализаторов»

PP-03 Аракелян Л.А. «Проектирование базы данных цитотоксичности ионных жидкостей»

PP-04 Арляпова Ю.Г., Гуров Д.С. «Получение и применение "клик"-полимеров из возобновляемых фурановых "соединений-платформ"»

PP-05 Белоусова Т.С. «Биосенсоры и биотопливные элементы с применением биопленок микроорганизмов»

PP-06 Бикмеева А.Х. «Каталитическое действие цирконоценов в реакции олигомеризации алкенов и структура активных центров»

PP-07 Богданов И.М. «Синтез новых азид-содержащих солей бис-имидазолия и триазолов на их основе»

PP-08 Бойченко Д.С. «Автоматизация построения диаграмм цитотоксичности»

PP-09 Борзова Д.В. «Формирование наночастиц палладия на микроорганизмах»

PP-10 Вавина А.В. «Ионно-жидкостные детергенты из стеарина»

PP-11 Васильева М.И. «Синтез и изучение Pt-NHC комплексов на основе азотсодержащих гетероциклических соединений»

PP-12 Виноградов Д.Б. «Синтез и основно-индуцируемые перегруппировки спироциклических производных имидазотиазолотриазинов»

PP-13 Виноградова Е.Е. «Синтез и фунгицидная активность S-алкилзамещенных тиогликольурилов»

PP-14 Власова Ю.С. «Теоретическое изучение реакции окислительного присоединения к наночастице палладия методами молекулярной и метадинамики»

PP-15 Гребенников Н.О. «Синергетический эффект смеси лигандов в реакциях C-N кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига»

PP-16 Грудова М.В. «Изучение синтеза и взаимопревращений комплексов NHC/Au (I)»

PP-17 Гуревич П.Е. «Детектирование ионов переходных металлов в масс-спектрах с использованием свёрточных нейронных сетей»

PP-18 Гуркин Г.К. «Разработка промышленного способа производства биорецепторного элемента на основе микроорганизмов *Paracoccus yeei*»

PP-19 Далингер А.И. «Взаимодействие β-нитростирола с диэтилмалонатом в присутствии биспидинов: двойственная роль органокатализатора»

PP-20 Долотов Р.А. «Особенности кристаллического строения производных нафто[1’,2’:4,5] фуро[2,3-c]хинолина с напряженной полициклической системой»

PP-21 Евстигнеева П.Ю. «Новый метод получения полизамещенных фуранов из возобновляемого 5-HMF»

PP-22 Зимарев В.С. «Фосфорамидито-сульфиды на основе TADDOL в асимметрическом Pd катализируемом аллилировании»

PP-23 Иванова И.И. «Селективное гидрирование оксимов на катализаторе Pt/CeO_2-ZrO_2 при комнатной температуре и атмосферном давлении»

PP-24 Ильющенко М.К. «Раскрытие потенциала медь-катализируемого дегидрирования на примере реакций с CH-кислыми семичленными карбоциклами»

PP-25 Исламов Д.Н. «Квантовохимическое исследование стадии внедрения алкена в каталитически активные центры $Cp_2ZrMe(Cl)$-MAO»

PP-26 Калугин Д.А. «Синтез низкомолекулярной ионной жидкости на основе 5-HMF»

PP-27 Кобелев А.Д. «Математические подходы к оценке эффективности катализатора»

PP-28 Козлов Кирилл С. «Синтез соединений виеронового ряда из 5-(гидроксиметил)фурфурола»

PP-29 Козлов Константин С. «Масс-спектрометрическая поисковая система осуществила открытие новых каталитических превращений»

PP-30 Колесников А.Э. «Оптимизация реакции Бахвальда-Хартвига с точки зрения токсичности ее компонентов»

PP-31 Коломоец Н.И. «Инновационные веб-инструменты в химических исследованиях»

PP-32 Колыхалов Д.А., Голышева А.Н. «Исследование стабильности производных фурана в различных реакционных условиях»

PP-33 Корабельникова В.А. «Аддитивные технологии для производства модульных реакторных систем проточного типа»

PP-34 Корабельникова В.А. «Термографический анализ прочности FFF-изделий методами машинного обучения»

PP-35 Коростелёва Е.Р. «Анализ констант спин-спинового взаимодействия в спектрах непервого порядка»

PP-36 Кошлань В.В. «Кремниевые радикалы в металлокомплексном фотокатализе»

PP-37 Куликовская Н.С. «Изучение строения комплекса Pt2dba3 с помощью спектроскопии ЯМР»

PP-38 Курбаналиева С.К. «Исследование формирования биопленок бактерий *Staphylococcus* на разных видах пластика с помощью сканирующей электронной микроскопии»

PP-40 Ланцова Е.А. «Синтез кремнийорганического антибактериального материала на основе октенидина дигидрохлорида»

PP-42 Левченко И.Н. «Моделирование точек ферментативной активности активированной природными красителями кумаринами C-314, C-334 и C-525 хемилюминесценции под действием комплекса цитохрома С с кардиолипином»

PP-43 Лесников В.К. «Новые комплексы Fe(IV) с циклическими трис-гидроксиламинами как катализаторы аэробного окисления тиолов»

PP-44 Макаров Е.Г. «Синтез новых моно-, ди- и тетраазид производных каликс[4]аренов со свободными гидроксильными группами: синтез, свойства и дальнейшая модификация»

PP-46 Михайленко В.С. «Синтез и изучение фотофизических свойств замещенных бис-арилаценафтеновых комлексов цинка»

PP-47 Михайлов И.К. «Несимметричные PCN пинцерные комплексы никеля на основе бензотиазола и пиразола для процесса олигомеризации этилена»

РР-49 Небыков Д.Н. «Применение новых фуранкарбоксилатных комплексов меди(II) в качестве предшественников катализаторов в процессах селективного гидрирования диеновых углеводородов»

РР-50 Никитенко Д.В. «Экспериментальное изучение и DFT-моделирование механизма катализируемого иодидами Pt^{II} кросс-электрофильного С-С сочетания»

РР-51 Окладников И.В. «Каталитические домино-реакции циклических нитронатов для получения биологически активных пирролизидинонов»

РР-52 Ондар Е.Э. «Pt_2dba_3 как аналог катализатора Карстеда для гидросилилирования алкинов и алкенов»

РР-53 Паньков Р.О. «Синтез и исследование -F, -Cl, -Br и -CF_3 замещенных Pd/NHC комплексов»

РР-54 Попов З.И. «Теоретическое исследование двумерных металл углеродных структур для фотоиндуцированных химических реакций»

РР-55 Поспелов Е.В. «Каталитическая восстановительная циклизация оксимов 1,5-дионов как новый метод синтеза насыщенных азотистых гетероциклов»

РР-56 Потапкин М.А. «Исследование солей фосфония в качестве огнеупорных пропиток тканей»

РР-57 Потороченко А.Н. «Углеродный материал из 1,4-дииодбута-1,3-диена и карбида кальция: синтез и исследование свойств»

РР-58 Провоторова Д.В. «Изучение формирования бактериальных биопленок методом сканирующей электронной микроскопии»

РР-59 Путилин К.В. «Алкилсиликаты в фотокатализе»

РР-61 Султанова Р.М. «Синтез и антиагрегационная активность 2-замещенных имидазолинов»

РР-62 Суржикова Я.И. «Свет-опосредованная активация катализаторов на основе Pd/NHC в фотокаталитических реакциях»

РР-63 Суханова Е.В. «Монослойные структуры типа “Янус” дихалькогенидов переходных металлов как катализаторы для получения зеленого водорода»

РР-64 Тарабрин И.Р. «Синтез и описание Pd/NHC_F комплексов»

РР-65 Трофимов А.Е. «Гетерогенный катализ на медных покрытиях в стационарных и проточных условиях»

РР-66 Тужаров Е.И. «Исследование активности ингибиторов тубулина на основе сравнительного анализа кристаллографических структур»

РР-67 Фатыхова А.М. «Новые функционализированные дендримеры галловой кислоты с (тиа)каликс[4]ареновым ядром»

РР-68 Фейгин Е.С. «Новый класс катализаторов гидрирования CO_2 в высшие углеводороды»

РР-69 Холичева А.А., Каманин М.С. «Поиск бактерий на снимках с микроскопа с использованием нейронных сетей»

РР-71 Чайка К.Д. «Редокс-активные полимеры на основе кремнийорганических матриц и феназиновых медиаторов как основа гибридных нанокомпозитных материалов»

РР-72 Челюканов М.С. «Исследование механизма переноса электронов в системе биоплёнка-нанотрубки»

PP-73 Черепанова В.А. «Характеризация частиц нанесённых катализаторов с помощью средств сканирующей электронной микроскопии»

PP-75 Черницкий А.М., Евсеев С.В. «Направленная и ненаправленная C-H функционализация триазолилсодержащих фурановых “соединений платформ”»

PP-76 Чурикова А.Д. «Метоксикарбонилирование виниларенов — Ru вместо Pd»

PP-77 Шлапаков Н.С. «Фоторедокс-каталитические реакции в системе тиол/алкин»

PP-78 Артемова П.С. «3D-печатные аэрогелевые подложки для нанесённых катализаторов»

PP-79 Козлов М.А. «Получение гибридных углеродных материалов на основе оксида графена»

PP-80 Розанов И.А. «Синтез MOF и катализаторов на их основе для тонкого органического синтеза»

PP-81 Сильверстов А.С. «Новые подходы к предобработке масс-спектрометрических данных с использованием деизотопирования и автоматической калибровки»

PP-82 Чадин А.А. «Исследование превращений фотокаталитических систем»

Сборник тезисов конференции-школы

«Лучшие катализаторы для органического синтеза»

Best in Catalysis: Representative OrgSyn Achievements

12-14 апреля 2023 г., ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва

Zioc.ru/BestCatalysts2023

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

Передовые достижения в биокатализе и технологиях микробных топливных элементов

В.А. Арляпов

ТулГУ, 300012, Тула, ул. Фридрих Энгельса, д. 157

E-mail: v.a.arlyapov@gmail.com

Биотопливным элементом принято называть топливные элементы, где для преобразования энергии используют биокатализаторы. Разработки в области создания биотопливных элементов перспективны из-за возможности использования в качестве топлива отходы биотехнологических производств и сточные воды с высокой долей биоразлагаемых органических веществ. Широкое внедрение биотопливных элементов ограничено их низкой выходной мощностью, несовершенством конструкции и коротким сроком службы.

Для увеличения параметров биотопливных элементов важным является выбор биокатализаторов и обеспечение эффективного переноса электронов от биокатализатора на электрод. Основными подходами для этого являются: применение электроактивных биопленок микроорганизмов, использование различных наноматериалов (в большей степени углеродных), использование проводящих и редокс-активных полимеров и нанокомпозитов на их основе, применение ферментов ферментных систем микроорганизмов, способных к прямому переносу электронов. В последнее время для повышения эффективности биокатализа активно применяются методы молекулярной биотехнологии, которые дают возможность направленно улучшать каталитические свойства микроорганизмов и выделенных из них ферментов.

Эффективность работы биотопливных элементов зависят не только от активности биологической части, но и от конфигурации его электрохимической схемы. Таким образом, суммарная мощность микробных топливных элементов зависит от: каталитической активностью биоматериала, эффективности переноса электронов от микроорганизма к электроду, эффективности протекания химических реакций в катодном отделении и эффективности переноса протонов между анодным и катодным отделениями.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-13-20021) и поддержке правительства Тульской области.

Биогибридные биокатализаторы: живые объекты, как носители наночастиц

О.А. Каманина, П.В. Рыбочкин, Е.А. Ланцова

ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, лаборатория биологически активных соединений и биокомпозитов, 300012, г. Тула, пр. Ленина, д.92

E-mail: o.a.kamanina@tsu.tula.ru

Гетерогенные каталитические системы с активными металлическими частицами, закреплёнными на различных носителях, в настоящее время имеют особое значение для устойчивого развития потенциала экономики РФ в связи с их важным преимуществом – дешевизной стабилизации металлических частиц и лёгкой возможностью регенерации катализатора на носителе, что позволяет минимизировать отходы химической промышленности. Микроорганизмы способны биовосстанавливать растворимые ионы металлов с образованием наночастиц металлов при невысокой температуре и нормальном атмосферном давлении окружающей среды, без необходимости использования токсичных химикатов. Бактерии или дрожжи могут адсорбировать металлы из сточных вод, позволяя повторно использовать драгоценные металлы. В качестве живых носителей наночастиц палладия могут быть грамположительные и грамотрицательные бактерии, дрожжевые клетки, а также растения (например, листья чая, лепестки моринги масличной или кожура граната). Если клетка микроорганизмов, модифицированная с помощью полимера и/или наночастицы, сохраняет присущие ей биологические функции, наряду с новыми функциями, то такие клетки называют «клетками-киборгами» [1]. «Клетки-киборги» уже находят применение в создании биоэлектронных устройств, биосенсоров, биосорбентов и катализаторов, в направленной доставке лекарств, клеточной терапии и тканевой инженерии. Чаще всего не имеет значение живая подложка или нет. Поскольку представляют интерес именно наночастицы металла, в частности палладия, которые сформировались на поверхности клетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме "Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокомпозитных материалов" (FEWG-2021-0011).

Список литературы

[1] K. Ariga, R. Fakhrullin, *RSC Adv*., **2021**, *11,* 18898–18914

Катализаторы Pd/C в органическом синтезе. Достижения и перспективы

Р.М. Мироненко

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: mironenko@ihcp.ru

Нанесённые катализаторы типа «палладий на углероде» находят весьма широкое применение в органическом синтезе, как в лабораторной практике, так и в промышленном производстве фармацевтических препаратов, пестицидов, душистых веществ, красителей, мономеров для синтетических волокон. Будучи довольно эффективными для большого круга органических реакций, таких как гидрирование, кросс-сочетание, циклизация, карбонилирование, окисление, катализаторы Pd/C являются, таким образом, универсальными, причём во многих случаях они обеспечивают высокие показатели в достаточно мягких условиях [1, 2]. В настоящее время в связи с большой практической значимостью катализаторов Pd/C и постоянным расширением спектра их применения в органическом катализе интерес к изучению закономерностей формирования палладийсодержащих активных центров и выяснением особенностей функционирования палладий-углеродных катализаторов в превращениях органических соединений не только не ослабевает, но и, как следует из анализа современных публикаций [3–6], неуклонно возрастает.

В докладе обобщены и проанализированы результаты исследований в области синтеза катализаторов Pd/C и аспекты их применения в практически важных реакциях органического синтеза. Освещены следующие вопросы: особенности углеродных материалов как носителей для палладиевых катализаторов; методы нанесения палладия на углеродный носитель и сложившиеся представления о механизме формирования кластеров и наночастиц Pd на поверхности углеродного носителя; реакции органических соединений в присутствии катализаторов Pd/C и особенности их функционирования в зависимости от условий формирования палладийсодержащих центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (АААА-А21-121011490008-3).

Список литературы

[1] X. Liu, D. Astruc, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3426–3459.
[2] Z. Mao, H. Gu, X. Lin, *Catalysts* **2021**, *11*, 1078.
[3] B. Van Vaerenbergh, J. Lauwaert, P. Vermeir, J. De Clercq, J. W. Thybaut, *Adv. Catal*. **2019**, *65*, 1–120.
[4] I. C. Gerber, P. Serp, *Chem. Rev*. **2020**, *120*, 1250–1349.
[5] R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, V. A. Likholobov, *Catal. Today* **2020**, *357*, 152–165.
[6] Р. М. Мироненко, В. А. Лихолобов, О. Б. Бельская, *Успехи химии* **2022**, *91*, RCR5017.

Критерии эффективности металлокомплексных катализаторов и передовой уровень гомогенного палладиевого катализа в реакциях с участием деактивированных арилхлоридов

В.М. Чернышев[1], **В.П. Анаников**[2]

[1]*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, Просвещения, 132*
[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект, 47*

E-mail: chern13@yandex.ru

В докладе обсуждаются важнейшие критерии, используемые в настоящее время для оценки эффективности металлокомплексных катализаторов, в том числе с учетом специфики применения катализаторов как в академических исследованиях, так и в промышленности [1]. Помимо химических критериев (активность, селективность, стабильность и др.) [2, 3], рассматриваются технико-экономические, экологические и др. критерии оценки эффективности [4].

Применение различных критериев эффективности металлокомплексных катализаторов рассматривается на примерах гомогенного палладиевого катализа важнейших реакций кросс-сочетания и CH-арилирования с участием деактивированных арилхлоридов и других малоактивных электрофилов. Основное внимание уделяется каталитическим системам на основе комплексов палладия с фосфиновыми лигандами и N-гетероциклическими карбенами (NHC), в том числе обсуждаются новые типы фосфиновых и NHC лигандов, влияние структуры лиганда, специфических заместителей и ионизирующихся групп, на активность и стабильность каталитических систем. На основе анализа значительного числа публикаций и работ авторов обсуждается передовой уровень гомогенного палладиевого катализа реакций с участием арилхлоридов и других малоактивных электрофилов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-73-00088).

Список литературы

[1] A. Lazaridou, L.R. Smith, S. Pattisson, N.F. Dummer, J.J. Smit, P. Johnston, G.J. Hutchings. *Nat. Rev. Chem.* **2023**
[2] S.L. Scott. *ACS Catal*. **2018**, *8*, 8597-8599.
[3] T. Bligaard, R.M. Bullock, C.T. Campbell, J.G. Chen, B.C. Gates, R.J. Gorte, C.W. Jones, W.D. Jones, J.R. Kitchin, S.L. Scott. *ACS Catal*. **2016**, *6*, 2590–2602.
[4] J.P. Lange. *Nat. Catal*. **2021**, *4*, 186–192.

Быть или казаться? К вопросу применения TOF и TON для оценки катализаторов

А.Ф. Шмидт, А.А. Курохтина, Е.В. Ларина, Н.А. Лагода

Иркутский государственный университет, химический факультет, 664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Величины TOF и TON традиционно используются для характеристики активности и стабильности катализаторов [1]. При расчете этих величин возникает вопрос о том, к какому количеству катализатора относить наблюдаемые значения скоростей превращения субстратов и выходов продуктов. Очевидно, что для получения истинных значений TOF и TON необходимо использовать количество активного катализатора, которое практически всегда является неизвестным, да и к тому же, с высокой вероятностью может меняться в ходе реакции. В результате обычно определяют не истинные, а кажущиеся значения TOF и TON, поскольку для их расчета вместо количества активного катализатора используют количество прекурсора катализатора, загружаемого в реактор.

Ранее для ряда каталитических реакций было показано, что уменьшение количества загружаемого палладиевого предшественника катализатора приводит к росту кажущегося значения TOF [1,2]. Часто наблюдается и аналогичный рост кажущихся значений TON. Можно показать, что само по себе увеличение кажущихся TOF и TON при уменьшении загрузок катализатора означает, что каталитическую активность проявляет лишь часть загружаемого катализатора. Таким образом, кажущиеся величины TOF и TON будут всегда ниже их истинных значений в случае, когда актуальное количество активного катализатора ниже его количества, загруженного в реактор из-за протекания процессов формирования-дезактивации катализатора.

В докладе обсуждаются сложные ситуации, возникающие при интерпретации экспериментально определяемых параметров, характеризующих эффективность каталитических систем, в которых реализуются сопряженные с каталитической реакцией процессы формирования и дезактивации катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-13-00051-П).

Список литературы

[1] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3009-3066.
[2] A. F. Schmidt, V. V. Smirnov, *Top. Catal.,* **2005**, 32, 71–75.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Церий-содержащий филлосиликат меди как эффективный гетерогенный катализатор для «one-pot» гидроаминирования 5-HMF с использованием нитросоединений

Н.Ю. Архипова[1], Е.А. Редина[2]

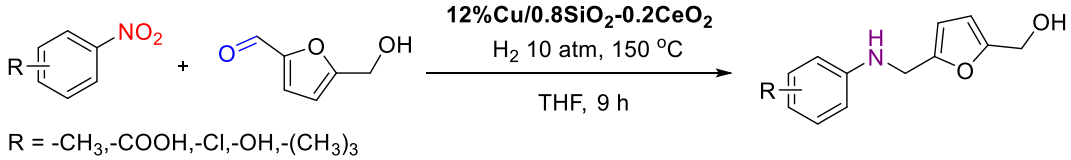
[1]РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119334, Москва, Ленинский пр., 65,
[2]ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН,119334, Москва, Ленинский пр., 47

E-mail: Natalia_ANY@mail.ru

Актуальным направлением органического синтеза является получение несимметричных вторичных аминов – важных продуктов, используемых в производстве агрохимикатов, красителей и, особенно, лекарственных средств[1]. Основным способом синтеза вторичных аминов является процесс гидроаминирования, который обычно подразумевает две стадии, включающие нуклеофильную атаку амина на карбонильную группу с образованием имина и его последующее гидрирование до целевого вторичного амина[2]. На сегодняшний день большой интерес представляет такой класс органических соединений, как N-фурфуриламины. Известны способы получения таких соединений по реакции гидроаминирования, исходя из аминов и биодоступных молекул, например, 5-HMF, на катализаторах, содержащих благородные металлы.

В настоящей работе предложен инновационный подход к синтезу N-фурфуриламинов, который заключается в проведении реакции гидроаминирования 5-HMF не аминами, а более доступными нитросоединениями, в режиме «one-pot». При этом, реакция протекает на минералоподобном катализаторе со структурой филлосиликата меди и модифицированным оксидом церия.

Серия минералоподобных катализаторов состава 12%Cu/CeO_2-SiO_2 была получена по методике осаждения из промышленного SiO_2 и доступных солей металлов. В ходе каталитических испытаний было найдено оптимальное массовое соотношение CeO_2:SiO_2=20:80. Таким образом, в относительно мягких условиях был получен ряд N-фурфуриламинов из ароматических нитросоединений и 5-HMF с выходом целевых продуктов до 85 %.



Работа выполнена при финансовой поддержке фонда (грант 17-73-20282).

Список литературы

[1] Murugesan, K.; Senthamarai, T.; Chandrashekhar, V. G.; Natte, K.; Kamer, P. C. J.; Beller, M.; Jagadeesh, R. V. *Chem. Soc. Rev*. **2020**, *49*, 6273–6328.
[2] Cukalovic, A.; Stevens, C. V. *Green Chem*. **2010**, *12*, 1201.

Карбеновые Pd-комплексы как катализаторы аддитивной полимеризации норборненов

Е.В. Бермешева[1], Е.И. Меденцева[1], А.П. Хрычикова[1], М.А. Топчий[1], А.Ф. Асаченко[1], М.А. Кинжалов[2], М.В. Бермешев[1]

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119334 Москва, Ленинский проспект, 29
[2]Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

E-mail: Janebp@ips.ac.ru

Аддитивные полинорборнены характеризуются такими привлекательными свойствами как высокая хемо- и термостабильность, прозрачность и высокие температуры стеклования. Однако сам процесс их получения, аддитивная полимеризация, является мало изученным и для этого процесса требуются высокоэффективные катализаторы. Вовлечение замещенного циклоолефина, особенно содержащего полярную или функциональную группу, в аддитивную полимеризацию часто представляет собой трудную задачу. Перспективными катализаторами для полимеризации таких мономеров могут быть Pd-комплексы с карбеновыми лигандами. Примечательно, что такие каталитические системы активны на воздухе.

В данном докладе будут представлены результаты систематических исследований влияния различных параметров на активность каталитических систем на основе N-гетероциклических и ациклических карбеновых Pd-комплексов [1, 2]. На основании этих результатов был разработан ряд катионных аллильных (NHC)Pd-комплексов, которые являются новыми однокомпонентными катализаторами аддитивной полимеризации. В результате впервые получены уникальные катализаторы для аддитивной полимеризации, сочетающие в себе ряд преимуществ: стабильность к кислороду воздуха и к воде, обладают высокой активностью (загрузки катализаторов до 2 м.д.), проявляют толерантность к функциональным группам. Более того, разработанные катализаторы показали возможность вести контролируемую полимеризацию и получать блок-сополимеры, что для аддитивной полимеризации ранее было очень редким явлением.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №21-73-20246 (синтез и исследование NHC-Pd комплексов) и гранта Президента № МД-497.2022.1.3 (синтез и исследование ациклических-Pd комплексов).

Список литературы

[1] E. Bermesheva, A. Wozniak, F. Andreyanov, G. Karpov, M. Nechaev, A. Asachenko, M. Topchiy, E. Melnikova, Y. Nelyubina, P. Gribanov, M. Bermeshev, *ACS catalysis*. **2020**, *10*, 1663-1678.
[2] А. Хрычикова и др. *Журнал прикладной химии*. **2022**, *95(10),* 1312-1319.

Au@(NH_2)-UiO-66 – самый активный и селективный катализатор гидроаминирования фенилацетилена анилином

В.В. Вергун, В.И. Исаева, Д.А. Архипов, Л.М. Глухов

ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119334 Москва, Ленинский проспект, 47с1

E-mail: polubrat@mail.ru

Гидроаминирование (ГА) алкинов – атом-экономичный способ формирования C-N связи в органическом синтезе, образующиеся при этом имины и енамины могут использоваться в качестве ценных полупродуктов. Наиболее распространенными катализаторами ГА являются дорогостоящие металлокомплексы. Примеры применения гетерогенных катализаторов, включая наночастицы металлов, немногочисленны [1].

В настоящей работе, впервые в реакции ГА фенилацетилена анилином с образованием фенил-(1-фенилэтил)имина использованы каталитические системы на основе металл-органических каркасов (нанопористых координационных полимеров, MOF) (NH_2)-UiO-66 и наночастиц золота ($Au_{НЧ}$). Это исследование является развитием работ, проводимых в нашей лаборатории по изучению гетерогенных катализаторов на основе MOF для реакции ГА. Структуры (NH_2)-UiO-66 содержат кластеры Zr_6O_8, соединенные (2-амино)бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами. Они отличаются высокой удельной поверхностью (БЭТ, до ~ 1160 $м^2/г$), термической (до 500 °C), радиационной и химической стабильностью [2].

Образцы (NH_2)-UiO-66 – носители $Au_{НЧ}$ – синтезированы по оригинальным методикам в условиях СВЧ-активации реакционной массы. Они содержат иерархическую систему микро-мезопор, а также кислотные центры. Полученные на их основе катализаторы Au@(NH_2)-UiO-66 содержат 2-3 масс.% Au. Они отличаются узким распределением $Au_{НЧ}$ по форме и размеру (~7 нм), высокой удельной поверхностью (до 800 $м^2/г$) и пористостью (до 0.74 $см^3/г$).

Наилучшие результаты при проведении ГА достигаются при отсутствии растворителя (110 °C, 3-6 ч, воздух). Катализатор Au@NH_2-UiO-66 продемонстрировал наиболее высокую активность (TOF = 130 $ч^{-1}$), а система Au@UiO-66 - наибольшую селективность (~ 90 %, конверсия ~ 92%) и выход имина (до 83 %, 3 ч), что превосходит активность и селективность известных из литературы гетерогенных катализаторов ГА. Системы Au@UiO-66 и Au@NH_2-UiO-66 не снижают активности в течение трех каталитических циклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (грант № 075-15-2021-591).

Список литературы

[1] V. Isaeva, L. Kustov, *Top. Catal.* **2016**, *59*, 1196-1206.
[2] J. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, *J. American Chem. Soc. Com.* **2008**, *140*, 1-42.

Самый активный в мире гетерогенный катализатор для тонкого органического синтеза

А.С. Галушко, Д.Б. Еремин, Д.А. Бойко, Е.О. Пенцак, И.В. Чистяков, В.П. Анаников

ИОХ им. Н. Д. Зелинского, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: galushkoas@ioc.ac.ru

К вопросу о самом активном гетерогенном катализаторе можно подойти с разных сторон. Можно рассмотреть конкретную реакцию и определить наиболее активный катализатор на данный момент к ней или описать самый активный катализатор независимо от типа реакции. Недавно в нашей научной школе был определен самый активный гетерогенный катализатор в реакции Сузуки-Мияура, который также оказался и самым активным гетерогенным катализатором в органическом синтезе на данный момент вообще.

Активность катализатора принято измерять в числах оборота (turnover number, TON), а именно сколько циклов было совершено каталитическим центром. А также в значениях TOF (turnover frequency), показывающих сколько оборотов было совершено за единицу времени. Оказалось, что единичные частицы катализатора Pd/C, представляющие собой наночастицы палладия, нанесенные на наноглобулярный углерод диаметром около 500 нм, способны за 24 часа провести около одного миллиарда каталитических актов реакции Сузуки-Мияуры. Рекордную активность удалось определить, задействовав специальный наноманипулятор для захвата индивидуальной частицы Pd/C, а также специальную нейронную сеть для описания и подсчета всех видимых на электронном изображении наночастиц палладия.

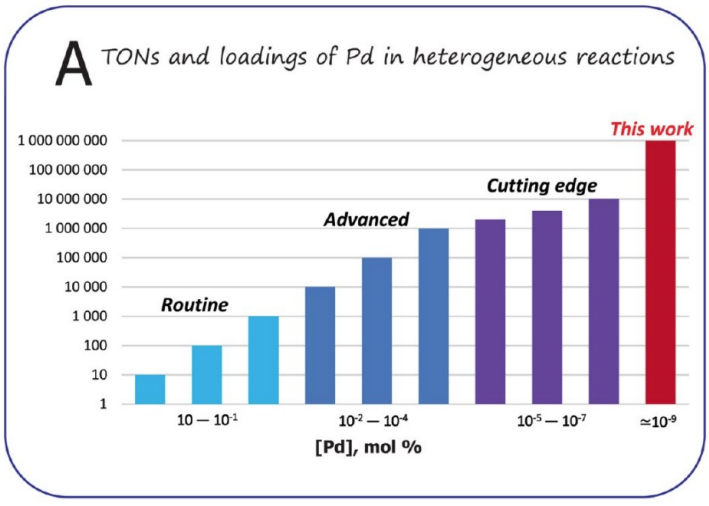


Рисунок 1. Значения TON и загрузки палладиевых катализаторов в гетерогенных каталитических системах [1].

Список литературы

[1] Eremin D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I.V., Ananikov V. P., "Toward Totally Defined Nanocatalysis: Deep Learning Reveals the Extraordinary Activity of Single Pd/C Particles", *J. Am. Chem. Soc.,* **2022**, 144, 13, 6071–6079.

Обзор катализаторов реакции азид-алкинового циклоприсоединения

Ю.В. Гырдымова

Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26

E-mail: y.gyrdymova@spbu.ru

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения Хьюсгена известны с 1960-х годов и применяется в органической химии для синтеза пятичленных гетероциклов. Особую популярность имеет реакция азид-алкинового циклоприсоединения для получения триазолов. Как правило, синтез 1,2,3-триазолов проводят в присутствии медь-содержащих катализаторов [1-3]. Катализ такими металлами как цинк [4], серебро [5] и др. встречается намного реже. в этом докладе будут обобщены данные по каталитическому азид-алкиновому циклоприсоединению для получения триазолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (грант 94060064).

Список литературы

[1] L. Li, Z. Zhang, *Molecules*. **2016**, 10, 1393.
[2] W. Wang, S. Hong, A. Tran, H. Jiang, R. Triano, Yi Liu, X. Chen, P. Wu, *Chem. Asian J*. **2011**, 6, 2796–2802.
[3] P. Saini, Sonika, G. Singh, G. Kaur, J. Singh, H. Singh, *Molecular Catalysis*. **2021**, 504, 111432.
[4] C. Wang, D. Ikhlef, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, D. *Astruc, Coord. Chem. Rev*. **2016**, 316, 1–20.
[5] J. Sultana, D. Sarma, *Catal. Rev*. **2019**, 1-22.

Локализация наночастиц металлов в биогибридных катализаторах на основе клеток микроорганизмов

Л.С. Кузнецова, В.А. Арляпов

ТулГУ, 300012, Тула, ул. Фридриха Энгельса, д. 157

E-mail: l.s.latunina@gmail.com

Способность бактерий к восстановлению переходных металлов является интересной микробиологической особенностью, которая может быть использована для получения металлов и последующего их применения в различных целях. Полученные микробиологическим путем металлы могут быть более эффективными, чем чистые металлы при последующем использовании в качестве катализатора. В данном аспекте направление актуально, поскольку предлагает экологичную альтернативу традиционным способам получения металлов, может быть использовано для биоремедиация металлических загрязнений и биоревосстановления редких металлов [1].

Известно, что бактериально связанные каталитические наночастицы могут быть сопоставимыми или более эффективными катализаторами, чем традиционные гомогенные или гетерогенные катализаторы при гидрировании [2] и в классической синтетической реакции, соединении Хека [1], и они также демонстрируют высокую стабильность при извлечении и рециркуляции, что объясняется сниженной стойкостью наночастиц к агломерации при стабилизации биоматрицы.

Локализация наночастиц металлов может быть внеклеточной [3] и внутриклеточной (в периплазматическом [4] и цитоплазматическом пространстве [5]), что связано с локализацией ферментов, участвующих в восстановлении металлов. На локализацию наночастиц оказывает влияние различие в строении клеточных стенок микроорганизмов. Установление зависимостей в локализации наночастиц металлов и механизмов их отложения является предметом исследования и актуальной задачей для развития «зеленой химии».

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме «Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокомпозитных материалов» (FEWG-2021-0011).

Список литературы

[1] K. Deplanche, J. A. Benett, I.P. Mikheenko et al., *Applied Catalysis B: Environmental.* **2014**, *147,* 651-655.
[2] I.P. Mikheenko, J.A. Benett, J.B. Omajali, *Applied Catalysis B: Environmental.* **2022**, *306*, 121059.
[3] S.Kalathil, K.P. Katuri, P.E. Saikaly. *Green Chemistry.* **2020**, *22(17)*, 5610-5618.
[4] L.S. Søbjerg, D. Gauthier, A.T. Lindhardt et al., *Green Chemistry.* **2009**, *11(12)*, 2041-2046.
[5] R.L.Kimber, E.A.Lewis, F. Parmeggiani et al., *Small.* **2018**, *14(10)*, 1703145.

Экологически чистые биогибридные катализаторы на основе эукариот в реакциях кросс-сочетания

Е.А. Ланцова, О.А. Каманина

Тульский государственный университет, 300012 Тула, пр. Ленина, 92

E-mail: e.a.lantsova@tsu.tula.ru

Наночастицы в настоящее время стали одним из самых востребованных материалов, находящих применение в различных отраслях. Синтез зеленых наночастиц (НЧ) вызвал большой интерес благодаря их биосовместимости и огромного потенциала для использования в качестве катализаторов, противомикробных агентов, сенсорах и т. д. [1]. Разнообразные группы живых организмов (прокариоты и эукариоты) все чаще используются в качестве биошаблонов для создания наноразмерных материалов. Внутри- или внеклеточный биосинтез НЧ может осуществляться многочисленными биологическими объектами, включая бактерии, грибы, дрожжи, водоросли, актиномицеты и растительные экстракты [2].

Одним из преимуществ синтеза наночастиц с помощью растений является то, что кинетика для этого пути значительно выше, чем в других биосинтетических подходах, эквивалентных химическому приготовлению наночастиц [3]. Грибы относятся к числу живых организмов, которые способны к синтезу НЧ, эти эукариоты характеризуются общими эффективными механизмами устойчивости к высоким концентрациям металлов, а также содержат ряд молекул, способных превращать ионы металлов в НЧ [4].

Полученные с участием эукариот гетерогенные катализаторы применяются в реакциях кросс-сочетания Мицороки-Хека и Сузуки-Мияуры [5,6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме «Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокомпозитных материалов» (FEWG-2021-0011).

Список литературы

[1] A. Rana; K. Yadav; S. Jagadevan, *J. Clean. Prod.* **2020**, *272*, 122880.
[2] S.S. Salem; A. Fouda. *Biol. Trace Elem. Res.* **2021**, *199*, 344–370.
[3] S. Jadoun; R. Arif; N.K. Jangid; R.K. Meena, *Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 355–374.
[4] L.P. Silva; C.C. Bonatto; V.L.P. Polez. *Adv. Appl. through fungal nanobiotechnology* **2016**, 71–89.
[5] H.Veisi; A.R. Faraji; S. Hemmati; A. Gil, *Appl. Organomet. Chem.* **2015**, *29*, 517–523.
[6] N. Rabiee; M.Bagherzadeh; M. Kiani; A.M. Ghadiri. *Adv. Powder Technol.* **2020**, *31*, 1402–1411.

Влияние цены катализатора на стоимость органического синтеза

Д.С. Перекалин, А.А. Комарова

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

E-mail: dsp@ineos.ac.ru

Одна из общих тенденций катализа 21 века − переход от катализаторов на основе платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Ir) к их аналогам на основе переходных металлов первого ряда (Mn, Fe, Co, Ni). В научных статьях такой переход часто обосновывают меньшей токсичностью и меньшей стоимостью 3d металлов. Однако в недавних работах К.С. Егоровой и В.П. Ананикова убедительно показано, что токсичность не связана однозначно природой металла [1]. В этом докладе мы продемонстрируем, что влияние природы металла на общую стоимость тонкого органического синтеза также заметно преувеличено.

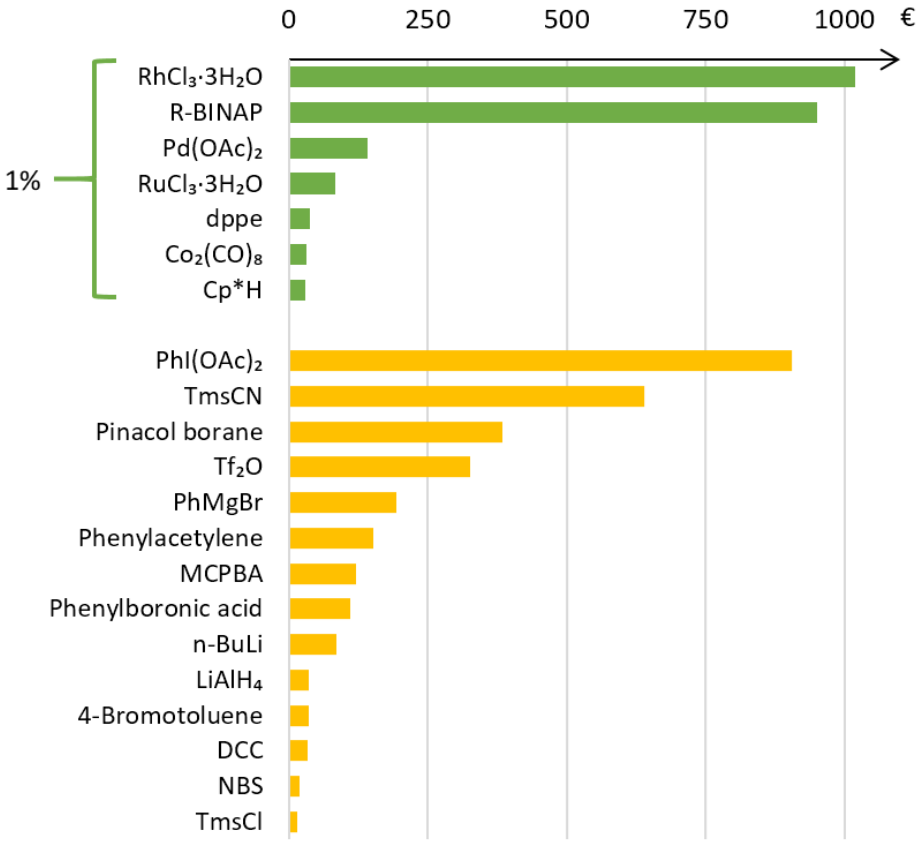


Рис. 1. Сравнительная стоимость катализаторов и лигандов (при загрузке 1%) и стехиометрических реагентов. Цены Sigma-Aldrich в евро на 1 моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 17-73-30036).

Список литературы

[1] K.S. Egorova, V.P. Ananikov, *Organometallics* **2017**, *36*, 4071-4090.

Биогибридные наноматериалы на основе бактерий для «зелёного» синтеза

Р.Н. Перчиков, В.А. Арляпов

ТулГУ, 300012, Тула, ул. Фридриха Энгельса, д. 157

E-mail: perchikov_roma@mail.ru

В материаловедении «зеленый» синтез вызвал большой интерес как надежный, долговечный и экологически безопасный способ изготовления различных материалов/наноматериалов, из металлов. Использование микроорганизмов в качестве носителей для каталитических металлических частиц является перспективным направлением исследований благодаря простоте и доступности подхода для этой цели используют как грамотрицательные [1], так и грамположительные бактерии [2]. Полученные результаты в зависимости от исходных микроорганизмов представлены в (табл. 1).

Таблица 1. Локализация наночастиц (НЧ) в зависимости от мембраны клеток.

Металл	Размер	Локализация НЧ	Микроорганизмы		Работа
			грамм(-)	грамм(+)	
Pd	от <2 до 2–40 нм	клеточная мембрана		*Cupriavidus metallidurans*	[3]
Pd	6,33 ± 1,69 нм	клеточная мембрана	*Shewanella oneidensis MR-1*		[1]
Au	50 нм	клеточная мембрана	*Escherichia coli K12*		[4]
Pd	<10 нм	клеточная мембрана	*Cupriavidus necator*	*Staphylococcus sciuri*	[5]
Pd	<10 нм	клеточная мембрана и внутриклеточное пространство		*Enterococcus faecalis*	[6]

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме "Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокомпозитных материалов" (FEWG-2021-0011).

Список литературы

[1] Zhang Y., Zhao Q., Chen B. Reduction and removal of Cr (VI) in water using biosynthesized palladium nanoparticles loaded *Shewanella oneidensis* MR-1, *Science of the Total Environment*. **2022**, *805*, 150336.

[2] Deplanche K. et al. Catalytic activity of biomass-supported Pd nanoparticles: influence of the biological component in catalytic efficacy and potential application in ‘green’synthesis of fine chemicals and pharmaceuticals, *Applied Catalysis B: Environmental*. **2014,** *147*, 651-665.

[3] Tan, Ling, et al. Biochemical synthesis of palladium nanoparticles: The influence of chemical fixatives used in electron microscopy on nanoparticle formation and catalytic performance. *Journal of hazardous materials* **2020**, *398,* 122945.

[4] Srivastava S. K. et al. Biogenic synthesis and characterization of gold nanoparticles by Escherichia coli K12 and its heterogeneous catalysis in degradation of 4-nitrophenol, *Nanoscale Research Letters*. **2013**, *8 (1)*, 1-9.

[5] Søbjerg L. S. et al. Size control and catalytic activity of bio-supported palladium nanoparticles, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **2011**, *85 (2)*, 373-378.

[6] Ha C. et al. Biorecovery of palladium as nanoparticles by Enterococcus faecalis and its catalysis for chromate reduction, *Chemical Engineering Journal*. **2016**, *288*, 246-254.

Селективное гидрирование на катализаторе реакций окисления: Pt/CeO_2-ZrO_2 меняет профессию

Е.А. Редина, К.В. Виканова, О.А. Кириченко, Г.И. Капустин, Л.М. Кустов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: redinaea@ioc.ac.ru

Каталитическая система Pt/CeO_2-ZrO_2 является одним из компонентов трехмаршрутных катализаторов очистки газов выхлопных двигателей автомобилей [1]. Наличие подвижного атома кислорода в кристаллической решетке твердого раствора $CeZrO_x$ и обуславливает активное применение таких оксидов в качестве носителей катализаторов для реакций окисления. Однако в 2015 году нами была обнаружена еще одна уникальная особенность системы Pt/CeO_2-ZrO_2, которая открыла новые возможности ее использования уже как катализатора селективного гидрирования. Обнаруженное явление – это эффект низкотемпературного спилловера водорода, который наблюдается в интервале температур -50-25°C и подразумевает диссоциативную хемосорбцию водорода на платине с последующим «перетеканием» образовавшихся частиц H* (активированного водорода) на носитель и восстановление последнего. Возможность системы Pt/CeO_2-ZrO_2 активировать водород уже при отрицательных температурах позволило нам разработать подходы селективного гидрирования карбонильных соединений, в том числе α,β – ненасыщенных, до соответствующих спиртов, а также нитро соединений и оксимов до первичных аминов уже при комнатной температуре и атмосферном давлении H_2 [2-7].

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда (грант 17-73-20282, 22-73-00183).

Список литературы

[1] W. Tan, S. Xie, X. Wang, C. Wang, Y. Li, T. Shaw, L, Ma, S. Ehrlich, A. Liu, J. Ji, F. Gao, L. Dong, F. Liu, *Chem. Eng. J.* **2021**, *426*, 131855.

[2] E. Redina, K. Vikanova, G. Kapustin, I. Mishin, O. Tkachenko, L. Kustov, *Eur. J. Org. Chem*. **2019**, *26*, 4159–4170.

[3] E. Redina, K. Vikanova, *Rus. J. Phys. Chem. A*. **2018**, *92*, 2374-2378.

[4] K. Vikanova, E. Redina, G. Kapustin, V. Nissenbaum, I. Mishin, E. Kostyukhin, L. Kustov, *Ceramics Int*. **2020**, *46*, 13980-13988.

[5] E. Redina, O. Kirichenko, A. Shesterkina, L. Kustov, *Pure Appl. Chem*. **2020**, *92*, 989–1006.

[6] K. Vikanova, M. Chernova, E. Redina, G. Kapustin, O. Tkachenko, L. Kustov, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **2021**, *96*, 2421-2425.

[7] K. Vikanova, E. Redina, G. Kapustin, M. Chernova, O. Tkachenko, V. Nissenbaum, L. Kustov, *ACS Sus. Chem. & Eng*. **2021**, *9*, 1161-1171.

Формирование наночастиц различных металлов на живых носителях

П.В. Рыбочкин, О.А. Каманина, Д.В. Борзова, М.С. Кулакова

ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, лаборатория Биологически активных соединений и биокомпозитов, 300012, г. Тула, пр. Ленина, д. 92

E-mail: rybochkin.pavel.vl@mail.ru

Катализаторы реакций органического синтеза часто представляют собой наночастицы металлов, обладающие каталитическими характеристиками. Это металлы различные по физико-химическим свойствам и стоимости. Одна реакция может катализироваться разными металлами, к примеру, Fe, Cu, Pd – катализаторы в реакции кросс-дегидрирующего связывания. Редко встречающиеся и дорогие металлы (Pd, Pt, Au) часто обладают высокой каталитической активностью, способностью катализировать широкий набор реакций, но и отличаются высокой стоимостью. Для уменьшения потерь благородного металла при осуществлении химической реакции эффективно использовать носитель. То есть создать гетерогенный катализатор с возможностью выделения из реакционной смеси и повторного использования каталитически активных частиц. Используя биопроцессы, можно создать гетерогенный биогибридный катализатор, представляющий собой наночастицы металла на биообъекте, и таким образом снизить затраты энергии и нагрузки на окружающую среду.

Среди гетерогенных биогибридных катализаторов, изучаемых исследователями, наибольшим каталитическим потенциалом обладают катализаторы с наночастицами Pd [1] на различных биологических объектах. Т. к. они способны катализировать широкий набор реакций кросс-сочетаний, обладают высокой каталитической активностью, при этом палладий редкий и достаточной дорогой металл, который широко используют в различных отраслях промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме "Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокомпозитных материалов" (FEWG-2021-0011).

Список литературы

[1] C. Egan-Morriss, R. L. Kimber, N. A. Powell, J. R. Lloyd, *Nanoscale Adv.*, **2022**, *4*, 654.

Нанесенные металлические катализаторы гидроаминирования фурфурола ароматическими нитросоединениями

Э.Р. Сайбулина, Р.М. Мироненко

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: e.r.saybulina@ihcp.ru

Гетерогенные катализаторы широко используются как в лабораторной практике органического синтеза, так и в промышленном производстве разнообразных органических соединений. Лёгкость отделения катализатора от реакционной смеси (в отличие от гомогенных каталитических систем) позволяет не только добиться высокой степени чистоты продукта, но и решает вопрос многократного применения катализатора.

Среди гетерогенных катализаторов важнейшую роль играют нанесенные металлические катализаторы. Известно, что использование носителя позволяет значительно снизить количество активного металла в составе готовой композиции (сохраняя при этом каталитические показатели на высоком уровне), а также стабилизировать активный металл в необходимом физико-химическом состоянии.

В рамках данной работы проанализированы данные о нанесенных металлических катализаторах, применяемых в реакции гидроаминирования фурфурола (альдегида растительного происхождения) первичными ароматическими аминами, полученными из соответствующих нитросоединений (рис. 1). Выбранная реакция и образующиеся в результате химические продукты имеют большое практическое значение, поскольку они используются в синтезе широкого спектра соединений, в том числе лекарственных препаратов. Кроме того, подобный *one-pot* синтез удовлетворяет принципам зеленой химии, а также удобен с точки зрения его практического применения в промышленной и лабораторной химии.

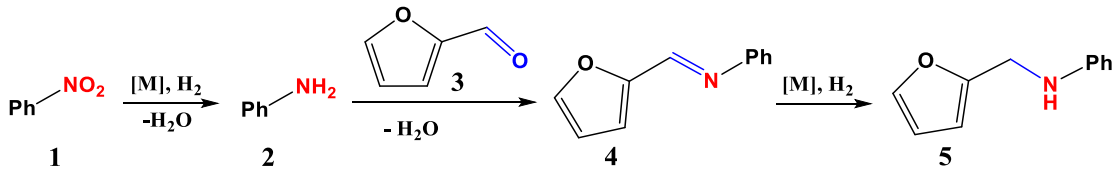


Рис. 1. Восстановительное аминирование фурфурола нитробензолом

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (АААА-А21-121011490008-3).

Платиновые катализаторы дегидрирования пропана

Л.Н. Степанова, А.В. Лавренов

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040, Омск, Нефтезаводская, 54

E-mail: Lchem@yandex.ru

Пропилен является важнейшим исходным соединением для синтеза ряда промышленно востребованных продуктов. Каталитическое дегидрирование пропана – один из самых многообещающих процессов для получения пропилена. На сегодняшний день дегидрирование пропана осуществляется в промышленном масштабе на базе нескольких технологий, которые с каждым годом развиваются и модернизируются. Основным различием существующих технологий являются применяемые в них катализаторы. При этом платиновые катализаторы считаются наиболее перспективными системами благодаря своей высокой активности в реакции по сравнению с оксидными катализаторами. Однако, основными проблемами платиновых катализаторов является их быстрая дезактивация за счет коксообразования и быстрое спекание платиновых частиц в процессе дегидрирования. В связи с этим большое внимание современных исследований уделяется усовершенствованию платиновых катализаторов, что в конечном итоге позволит частично или полностью решить перечисленные проблемы.

В докладе будут рассмотрены основные подходы, позволяющие улучшить свойства платиновых катализаторов, которые заключаются либо во введении специальных металлов - промотеров активного компонента (Sn, Ga, Z, Cu, Co, Mn и др.), либо в правильном подборе носителя, обладающего основными свойствами и обеспечивающего равномерное распределение активного металла. Особое внимание будет уделено платиновым катализаторам на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ), разрабатываемым в нашей научной группе. Благодаря своей уникальной структуре, СДГ позволили вводить платиновые комплексы различного состава в межслоевое пространство, обеспечивая их равномерное распределение в готовом катализаторе. Введение промотирующих металлов в слои СДГ позволили добиться тесного взаимодействия в системе «платина – промотер», что в конечном итоге способствовало значительному увеличению активности и селективности катализаторов в реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Передовые достижения в гомогенном никелевом катализе реакций кросс-сочетания и CH-функционализации с участием арилхлоридов

О.В. Хазипов, В.М. Чернышев

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

hazipov@bk.ru

Каталитические системы на основе комплексов Ni широко используются в реакциях кросс-сочетания и CH-функционализации. Эти системы постоянно совершенствуются, разрабатываются новые лиганды и методы. В последние годы особое внимание уделяется разработке новых никелевых каталитических систем, которые позволили бы использовать в никель катализируемых реакциях арилирования широкодоступные арилхлориды.

В докладе основное внимание будет уделено двум взаимодополняющих стратегиям проведения этих реакций. Во-первых, планируется рассмотреть передовые достижения арилирования различных субстратов в условиях хорошо известного каталитического цикла Ni(0)/Ni(II) с применением таких вспомогательных лигандов, как N-гетероциклические карбены или бисфосфины (рис.1). Во-вторых, будут рассмотрены передовые достижения реакций арилирования с использованием методов фотохимии или электрохимии, при использовании в качестве лигандов различных азотистых гетероциклов, например, бипиридины, фенантролины и т.д. (рис.1).

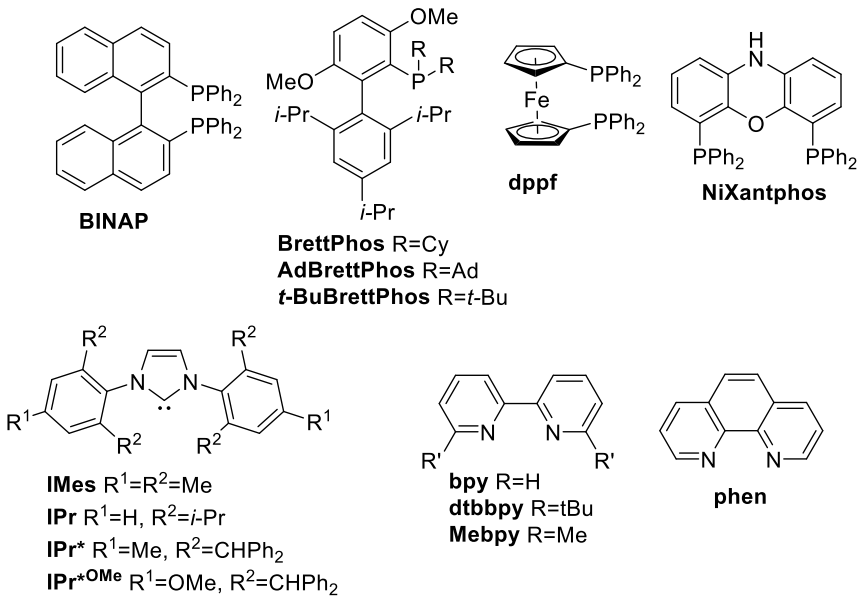


Рис. 1. Типичные примеры P-, NHC- или N-лигандов, используемые в Ni катализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-23-00308).

Передовые достижения в Pd/NHC катализе реакции Сузуки-Мияуры

А.Ю. Черненко, В.М. Чернышев

Южно-Российский Государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

E-mail: chernenko.andrew@mail.ru

Реакция Сузуки-Мияуры получила широчайшее распространение в современном органическом синтезе как один из наиболее эффективных инструментов образования связи углерод-углерод. Сузуки-Мияуры с участием арилбромидов и других активных электрофилов может катализироваться различными палладиевыми катализаторами, в том числе «безлигандными» формами палладия [1]. Однако применение менее активных, но более дешевых арилхлоридов, как правило, требует применения специальных лигандов. Эффективными лигандами для активации арилхлоридов в реакции Сузуки-Мияуры являются N-гетероциклические карбены (NHC). Использование комплексов Pd/NHC позволило существенно расширить возможности кросс-сочетания Сузуки-Мияуры и сделать возможным использование в качестве реагентов не только арилхлориды, но и другие малоактивные электрофилы – производные фенола, эфиры и амиды карбоновых кислот и др. [1,2].

В докладе обсуждаются передовые достижения использования Pd/NHC комплексов в качестве катализаторов реакции Сузуки-Мияуры. На основе анализа публикаций последних лет, в том числе работ авторов, приводится анализ влияния структуры NHC-лиганда и солигандов на активность, стабильность и производительность каталитических систем, обсуждаются системы-рекордсмены по уровню активности и производительности (TOF, TON, температура и др.). Рассматриваются перспективы развития каталитических систем Pd/NHC для реакции Сузуки-Мияуры с участием деактивированных электрофилов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-23-00380).

Список литературы

[1] I. Beletskaya, A. Alonso, V. Tyurin, *Coordination Chemistry Reviews.* **2019**, *385*, 137.
[2] J. Buchspies, M. Szostak, *Catalysts.* **2019**, *9(1)*, 53.

Передовые достижения в гомогенном палладиевом катализе реакции Бухвальда-Хартвига

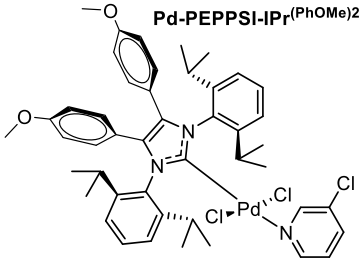
М.А. Шевченко, А.Ю. Черненко, В.М. Чернышев

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

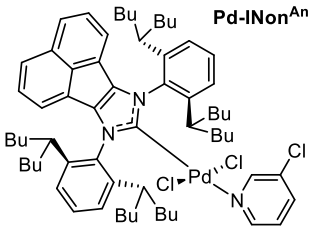
maxshevch@yandex.ru

Реакция Бухвальда-Хартвига уже около 30 лет активно применяется в качестве удобного метода создания C–N связи в органическом синтезе. Эта методология постоянно развивается как в направлении разработки новых, более эффективных каталитических систем, так и в плане расширения круга применяемых реагентов.

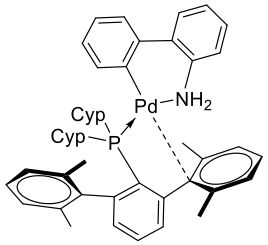
Основное внимание в докладе уделяется сравнительному анализу палладиевых катализаторов реакции Бухвальда-Хартвига с лигандами различных типов (минимальная эффективная загрузка катализатора, возможности снижения температуры, активация арилхлоридов и других деактивированных электрофилов), влияние структуры лиганда на активность и стабильность каталитических систем. Представлен анализ литературных данных последних лет и обсуждаются результаты, полученные авторами доклада.



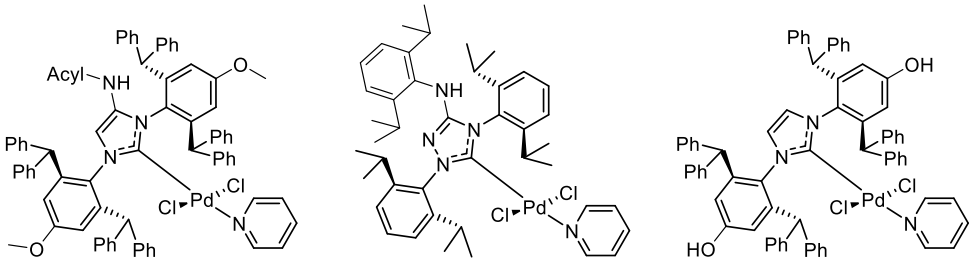
Org. Biomol. Chem., **2022**, 20, 2096-2101



Chem. Eur. J. **2022**, 28, e202103341



ACS Catal., **2023**, 13, 3934-3948



Ионизирующиеся комплексы - объекты наших исследований

Обсуждаются перспективы развития каталитической методологии C-N кросс-сочетания на основе реакции Бухвальда-Хартвига.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-23-00304).

Передовые достижения в гомогенном рутениевом катализе реакций С-Н функционализации

К.Е. Шепеленко, В.М. Чернышев

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

E-mail: kon1990@bk.ru

Рутений-катализируемые реакции С-Н функционализации являются активно-развивающимся направлением катализа[1, 2]. Они получили широкое распространение как эффективный инструмент для синтеза и пост-модификации лекарственных препаратов[3], для создания новых материалов и др. Рутений также представляет интерес в качестве перспективной замены более дорогостоящим переходным металлам, таким как палладий, родий и иридий.

В представленном докладе будут рассмотрены последние достижения в гомогенном рутениевом катализе, дана оценка разработанным катализаторам для реакций С-Н функционализации. Будут рассмотрены основные типы лигандов, применяемые в этих реакциях и обсуждено влияние структуры лиганда на эффективность каталитической системы. Также будут обозначены нерешенные проблемы рутениевого катализа и перспективы дальнейших исследований в этой области.

Кратко будут отмечены результаты работы авторов доклада в области разработки новых методов С-Н функционализации с использованием гомогенного рутениевого катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-00058).

Список литературы

[1] Arockiam P. B.; Bruneau C.; Dixneuf P. H., Chemical Reviews, **2012**, 5879.
[2] Gramage-Doria R.; Bruneau C., Coordination Chemistry Reviews **2021**, 213602.
[3] Simonetti M.; Cannas D. M.; Just-Baringo X.; Vitorica-Yrezabal I. J.; Larrosa I., Nature Chemistry, **2018**, 724.

Лучшие в мире фоторедокс-катализаторы

Н.С. Шлапаков, А.Д.Кобелев, Ю.В. Бурыкина, В.П. Анаников

ИОХ им. Н. Д. Зелинского, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: nish@ioc.ac.ru

За последнее десятилетие фотокатализ прочно вошёл в практику тонкого органического синтеза, а потому к фотокатализаторам – соединениям, способным трансформировать энергию света в химический потенциал – предъявляются высокие требования. В отличие от классических катализаторов, активность которых может быть сведена к подсчету TOF и TON, в случае фотокатализаторов на первый план выходит целый ряд иных ключевых характеристик. Когда речь заходит о дизайне фотокаталитической системы обращают внимание на такие показатели, как интенсивность поглощения света, эффективность интеркомбинационной конверсии, энергии триплетных состояний, электрохимические потенциалы и, наконец, время жизни возбуждённого состояния. В этом плане наилучшие результаты показывают фотокатализаторы на основе комплексов драгоценных металлов [1].

Тем не менее, уже сейчас ведутся разговоры о возможности расширения лабораторных наработок в области фотокатализа на промышленные процессы. И если рассматривать активность фотокатализаторов в этом разрезе, то на первый план выходит дешевизна фотокатализатора и его стабильность в условиях реакции при сохранении приемлемых показателей фотокаталитической активности, оговоренных выше. Поэтому перспективным направлением является разработка новых органических [2] и гетерогенных фотокатализаторов [3].

Список литературы

[1] Monti F., Baschieri A., Sambri L., Armaroli N., “Excited-state engineering in heteroleptic ionic iridium (III) complexes”, *Acc. Chem. Res.,* **2021**, *54*, 1492–1505.

[2] Speckmeier E., Fischer T.G., Zeitler K., “A toolbox approach to construct broadly applicable metal-free catalysts for photoredox chemistry: deliberate tuning of redox potentials and importance of halogens in donor–acceptor cyanoarenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 15353–15365.

[3] Ghosh I., Khamrai J., Savateev A., Shlapakov N., Antonietti M., König B., “Organic semiconductor photocatalyst can bifunctionalize arenes and heteroarenes”, *Science*, **2019**, *365*, 360-366.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Получение перспективных материалов на основе метатезисной полимеризации олефинов из возобновляемого растительного сырья

Т.Р. Акмалов[1], Д.Д. Ядне-Ковалева[1], Б.Я. Карлинский[1,2], В.П. Анаников[2]

[1]Тульский государственный университет, 300012, г. Тула, пр. Ленина, д. 92
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 47

E-mail: akmalov.tim@gmail.com

Приблизительно 90% добываемой на Земле нефти сжигается в качестве топлива, их них лишь небольшая часть используется в качестве производства важнейших промышленных продуктов, несмотря на значительный рост в последнее время возобновляемых источников [1]. В связи с этим, на сегодняшний день исследования в области возобновляемой биомассы является актуальными, так как позволяют получать экологически чистые материалы без ущерба окружающей среде. Данную задачу возможно решить с помощью реакции метатезиса олефинов как универсального инструмента построения двойной углерод-углеродной связи (Рис. 1).

Рис. 1. Общая схема получения новых материалов на основе метатезиса олефина.

Последние результаты показывают, что реакция метатезисной полимеризации отлично подходит для получения устойчивых материалов, которые могут прийти на замену синтетическим аналогам [2,3]. К преимуществам данной реакции можно отнести возможность выделения продуктов в несколько стадий, использование каталитических систем толерантных к большинству функциональным группам, высокая селективность. Разработка новых подходов и условий для получения полимеров и композитов на основе возобновляемой биомассы является актуальной и интересной областью исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме «Направленная модификация и исследование стабильности производных фуранов - ценных продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы» (FEWG-2022-0001).

Список литературы

[1] U.S. Energy Information Administration, URL: http://www.eia.gov.
[2] L. M. de Espinosa and M. A. R. Meier, *Organomet. Chem.,* **2012**, *39*, 1-44.
[3] L. Hollande, A. S. Jaufurally, P. H. Ducrot, F. Allaisa, *RSC Adv*., **2016**, *6*, 44297-44304.

Современные направления развития иридиевых фотокатализаторов

Д.М. Андреев[1,2], Н.С. Шлапаков[2], А.Д. Кобелев[1,2], В.П. Анаников[2]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы д.1, с.3
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 47

E-mail: da7827994@gmail.com

Комплексные соединения на основе иридия (III) применяются в фоторедокс-катализе с самого начала его развития и по сей день. В отличие от многих органических фотокатализаторов они обладают высокой фотостабильностью, хорошей окислительно-восстановительной устойчивостью и относительно большим временем жизни возбужденных состояний. Однако большинство распространенных фотокатализаторов этого семейства (fac-$[Ir(ppy)_3]$, $[Ir(bpy)_3]^{3+}$, $[Ir(tpy)_2]^{3+}$ и др.) обладают достаточно низкими коэффициентами поглощения видимого света, что негативно сказывается на их каталитических свойствах. В настоящее время существует несколько подходов к улучшению этого параметра, такие как: подбор начального каркаса (IrN_6, IrC_2N_4, IrC_3N_3, IrC_2N_2LX и др.), введение определенных функциональных групп (-CN, -OMe, -tBu, -TPA и др.), увеличение размера сопряженной системы, а также связывание с хромофорами (BODIPY, PBI и др.). Перечисленные модификации позволяют как улучшать уже описанные реакции, так и разрабатывать новые. [1-3]

Список литературы

[1] R. Bevernaegie, S. A. M. Wehlin, B. Elias, L. Troian-Gautier, *ChemPhotoChem.* **2020**, *35*, 217-234.
[2] M. R. Schreier, X. Guo, B. Pfund, Y. Okamoto, T. R. Ward, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Accounts of Chemical Research.* **2022**, *55*, 1290-1300.
[3] O. M. Griffiths, H. A. Esteves, Y. Chen, K. Sowa, O. S. May, P. Morse, D. C. Blakemore, S. V. Ley, *The Journal of Organic Chemistry.* **2021**, *86*, 13559-13571.

Проектирование базы данных цитотоксичности ионных жидкостей

Л.А. Аракелян, К.С. Егорова, В.П. Анаников

ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН,119334, Москва, Ленинский пр., 47

E-mail: liana9991@ioc.ac.ru

Ионные жидкости (ИЖ) - это органические соли, которые благодаря своей структуре находятся в жидком состоянии при температурах ниже 100 °C. Широкие области применения ИЖ можно объяснить их необычайной структурной гибкостью. Число возможных комбинаций катионов и анионов в составе ИЖ приближается к 10^{18}, что позволяет предположить, что в одной молекуле ИЖ можно сочетать практически любые желаемые свойства [1].

Изначально ИЖ привлекли внимание исследователей благодаря своим выдающимся физико-химическим свойствам, таким как термическая стабильность, низкое или незначительное давление паров, негорючесть, нелетучесть, электрохимическая стабильность и благоприятные сольватирующие свойства для широкого спектра полярных и неполярных веществ [2].

ИЖ, иногда называемые «зелеными растворителями», не являются по умолчанию безопасными для окружающей среды и человека, поскольку некоторые из них на самом деле довольно токсичны. Однако их токсичность можно снизить при помощи правильного проектирования структуры [3].

Любая биологическая активность/свойство химического вещества (Ф) является функцией его химического состава (С) и описывается следующей формулой (1):

$$Ф=f(C) \qquad (1)$$

Высокая биологическая активность ИЖ отчасти объясняется их способностью легко растворяться как в водных средах, так и в липидных бислоях, из которых построены клеточные мембраны. Благодаря структурным особенностям, таким как длина и разветвленность боковой алкильной цепи.

Для описания взаимосвязи структуры и свойства используются модели QSAR. QSAR представляет собой математическую интерпретацию биологической активности веществ с помощью специальным образом подобранных дескрипторов. Молекулярный дескриптор – численная величина, характеризующая молекулу (или химический объект) [4].

Целью данной работы является создание базы данных цитотоксичности ИЖ и подбор дескрипторов, которые будут описывать вклад структурных особенностей в биологическую активность.

Список литературы

[1] Dommert F. et al. *J. Mol. Liq.* **2010**, *152*, 2.
[2] Earle M. J. et al. *Nature.* **2006**, *439*, 831.
[3] K.S. Egorova, V.P. Ananikov, *ChemSusChem*. **2014**, *7*, 336-360.
[4] M.H. Fatemi, P. Izadiyan, *Chemosphere*. **2011**, *84*, 553.

Получение и применение "клик"-полимеров из возобновляемых фурановых "соединений-платформ"

Ю.Г. Арляпова[1], Д.С. Гуров[1], Б.Я. Карлинский[1,2], В.П. Анаников[2]

[1]*Тульский государственный университет, 300012 Тула, пр. Ленина, 92*
[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский пр., 47*

E-mail: yuliya.arlyapova@mail.ru, dmitriygurov2001@mail.ru

Катализируемое медью азид-алкиновое циклоприсоединение (CuAAC) является широко используемым, надежным и простым способом создания ковалентных связей между строительными блоками, содержащими различные функциональные группы. Оно позволяет получать ожидаемые продукты с очень высоким выходом, является региоселективным и даёт 1,4-дизамещенные 1,2,3-триазолы. Получение триазольных фрагментов является основой для синтеза линейных и разветвленных полимеров с большой молекулярной массой, которые привлекательны своей стабильностью и интересными свойствами клик-химии. Новизной работы планируется изучение фурановых платформ в качестве исходных для получения клик-полимеров [1]. Ожидается получение ряда фуранил-триазольных «клик»-полимеров из ГМФ и возобновляемых С2, С4 и С6 полиолов с помощью CuAAC (рис. 1).

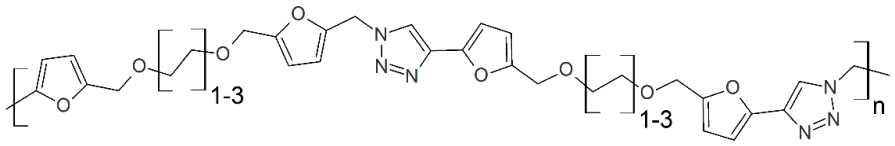


Рис. 1. Получаемый полимер из новых фурановых мономеров, содержащих подвижные этиленовый, бутиленовый и гексиленовый сегменты.

При условии высокой степени полимеризации и термической стабильности полученные материалы могут быть использованы в качестве возобновляемых термопластов, например, с целью производства пластиков для 3D печати. Также планируется получить другие мономеры на основе фуранов, которые в дальнейшем могут послужить основой для возобновляемых эпоксидных смол и различных сетчатых полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме "Направленная модификация и исследование стабильности производных фуранов - ценных продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы" (FEWG-2022-0001).

Список литературы

[1] B. Karlinskii, L. Romashov, K. Galkin, P. Kislitsyn, V. Ananikov, *Synthesis*. **2019**, *51*, 1235-1242.

3D-печатные аэрогелевые подложки для нанесённых катализаторов

Е.О. Пенцак[1], П.С. Артемова[2], А.В. Миронов[3]

[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский проспект д.47, 119334, Москва, Россия
[2]Российский Химко-технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь д.9, 125049, Москва, Россия
[3]Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН
Ленинский проспект д.59, 119333, г. Москва, Россия

E-mail: polya.2001@mail.ru

Аэрогель - уникальный материал с высокой пористостью, низкой плотностью и высокой удельной поверхностью. Он обладает более низкой теплопроводностью, показателем преломления света и диэлектрической проницаемостью внутри него по сравнению с другими материалами.

Аэрогели используются в качестве тепло- и звукоизоляции, адсорбента, загустителя, конденсатора, лазерной мишени, как катализатор и носитель.

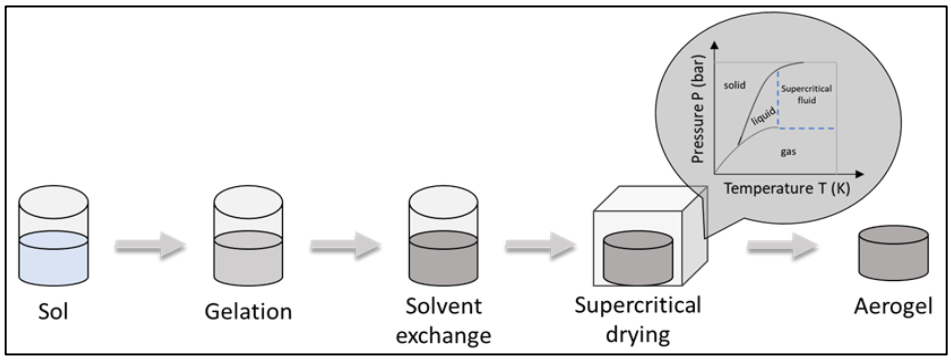


Рис 1. Способ приготовления аэрогеля.

В данной работе были синтезированы: аэрогель на основе оксида кремния (SiO_2) с добавкой многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), аэрогель на основе SiO_2 с добавкой оксида графена, неорганический аэрогель на основе SiO_2.

Таблица 1. Удельная площадь поверхности образцов.

С добавкой оксида графена	С добавкой МУНТ	Неорганический аэрогель
900 $м^2/г$	640 $м^2/г$	870 $м^2/г$

Алкогели на основе SiO_2 были использованы для 3D печати. Свежеприготовленный гель помещали в экструдер, печать проводилась в чашке Петри, на дне которой находился катализатор гелирования. Затем проводилась лиофильная сушка.

3D-печать катализаторов на основе аэрогелей может стать перспективным направлением для создания промышленных катализаторов с заданной формой, обеспечивающей оптимальный массоперенос в реакционной системе.

Биосенсоры и биотопливные элементы с применением биопленок микроорганизмов

Т.С. Белоусова, Р.Н. Перчиков

Лаборатория биологически активных соединений и биокомпозитов, Тульский Государственный университет, 300012 Тула, пр. Ленина, 92

E-mail: tatyana.belousova.2000@mail.ru

В работе изучена возможность разработки биосенсора биохимического потребления кислорода (БПК) на основе электроактивных биопленок активного ила, выращенных на поверхности графитопастового электрода, модифицированного углеродными нанотрубками (рис.1). Анализ метрологических и аналитических характеристик созданных биосенсоров показал, что нижний предел такого биосенсора составляет 0,41 мгO_2/дм^3, что позволяет анализировать пробы вод с различным содержанием органических веществ [1]. Анализ различных проб поверхностных вод показал высокую корреляцию (R^2 = 0,99) с результатами стандартного метода определения биохимического потребления кислорода [2].

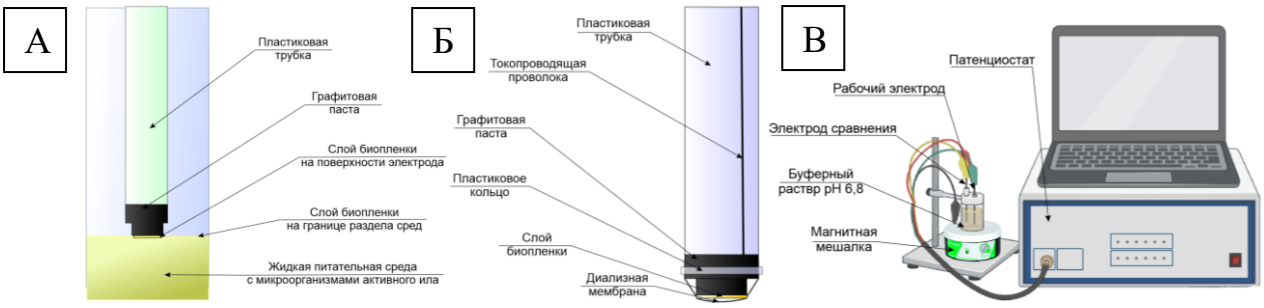


Рис. 1. А - процесс нанесения биопленки микроорганизмов на поверхность электрода. Б - Схема рабочего электрода. В - Схема рабочей установки**.**

Также изучена возможность применения биопленок микроорганизмов в качестве биотопливных элементов. Микробные топливные элементы используют микроорганизмы, их ферменты или биопленку для окисления биотоплива в окружающей среде. Электроны переносятся к акцептору электронов, посредством процесса внеклеточного электронного обмена, который может происходить непосредственно между микроорганизмами и анодом или косвенно через молекулы медиатора [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме "Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокомпозитных материалов" (FEWG-2021-0011).

Список литературы

[1] Kurbanalieva S. et al. *Sensors.* **2022,** *22(16), 6049.*
[2] ПНДФ 14. 1:2:3:4. 123-**97**.
[3] Holmberg S. et al., *Micromachines*. **2014**. *5(2), 171-203*.

Каталитическое действие цирконоценов в реакции олигомеризации алкенов и структура активных центров

А.Х. Бикмеева, П.В. Ковязин, Э.Р. Палатов, Л.В. Парфенова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, 450075 Уфа, Проспект Октября, 141

E-mail: almira.bikmeeva@gmail.com

В работе изучено каталитическое действие комплексов **1a-j** в реакции димеризации и олигомеризации 1-гексена в присутствии $HAlBu^i_2$ и активаторов ММАО-12 и $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ (рис. 1) [1]. Установлено, что в изучаемых системах при участии комплексов Zr со стерически ненагруженными циклопентадиенильными лигандами **1a**, **c-e** образуются димеры α- олефинов по типу «голова к хвосту» (**5**) с выходами на уровне 78-98%. Использование цирконоценов с объемными циклопентадиенильными (**1b**, **1j**) или электроноакцепторными инденильными (**1f**, **1g**, **1h**, **1i**) лигандами приводило к образованию олигомеров **6a-d** в присутствии ММАО-12 и $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$. Инденильные комплексы **1f**, **1g**, **1h** показали изотактичность 67, 93, 71%mmmm, соответственно.

С помощью ЯМР-спектроскопии установлено, что в системах **1c**, **f** – $HAlBu^i_2$ – активатор происходит образование бициркониевого комплекса $[L_2ZrH_2{\cdot}L_2ZrHCl{\cdot}ClAlR_2]$, который является предшественником каталитически активных центров, определяющих направление реакции димеризации алкенов [1].

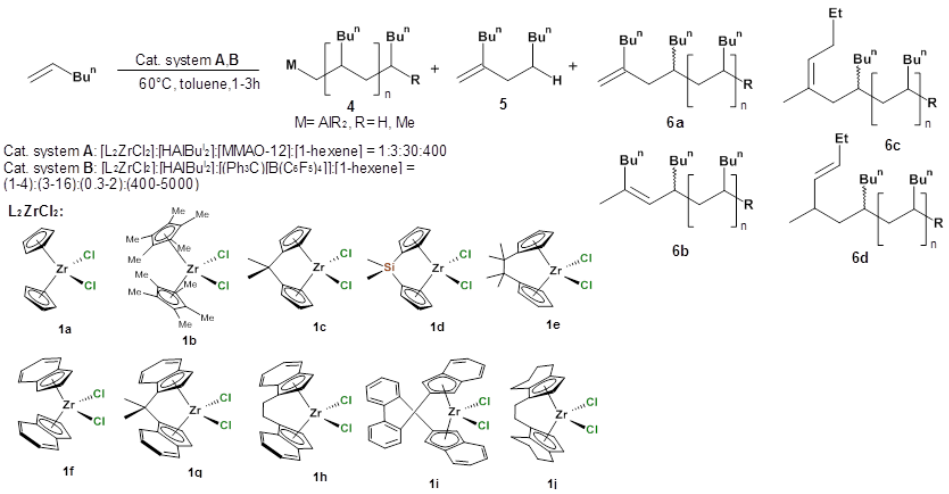


Рис. 1. Трансформация 1-гексена в системе L_2ZrCl_2 – АОС – активатор.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00818).

Список литературы

[1] L.V. Parfenova, P.V. Kovyazin, A.Kh. Bikmeeva, E.R. Palatov, P.V. Ivchenko, I.E. Nifant'ev, L.M. Khalilov, *Molecules.* **2023**, *28*, 2420.

Синтез новых азид-содержащих солей бис-имидазолия и триазолов на их основе

И.М. Богданов[1], В.А. Бурилов[1], Р.И. Гарипова[1], Д.А. Миронова[1], А.Э. Ахатова[1], С.Е. Соловьева[2], И.С. Антипин[1,2]

[1]Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, 420008 Казань, ул. Кремлевская, д.18
[2]ИОФХ имени А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

E-mail: ilshat.bogdanov.2018@mail.ru

Соли имидазолия на сегодняшний день заняли почетное место в современной химии. Обладая высокой поверхностной активностью и низкими значениями ККА, данные соединения способны стабилизировать наночастицы металлов, что, несомненно, является отличным приложением в катализе.

В данной работе разработана синтетическая стратегия получения солей бис-имидазолия с алкил- / оксиэтилаздиными фрагментами. На их основе с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения были синтезированы триазол-содержащие производные (рис. 1). Структуры новых соединений доказаны методами ^{1}H и ^{13}C ЯМР-, ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электроспреем. Полученные в работе соединения являются перспективными материалами в катализе в качестве стабилизаторов наночастиц переходных металлов.

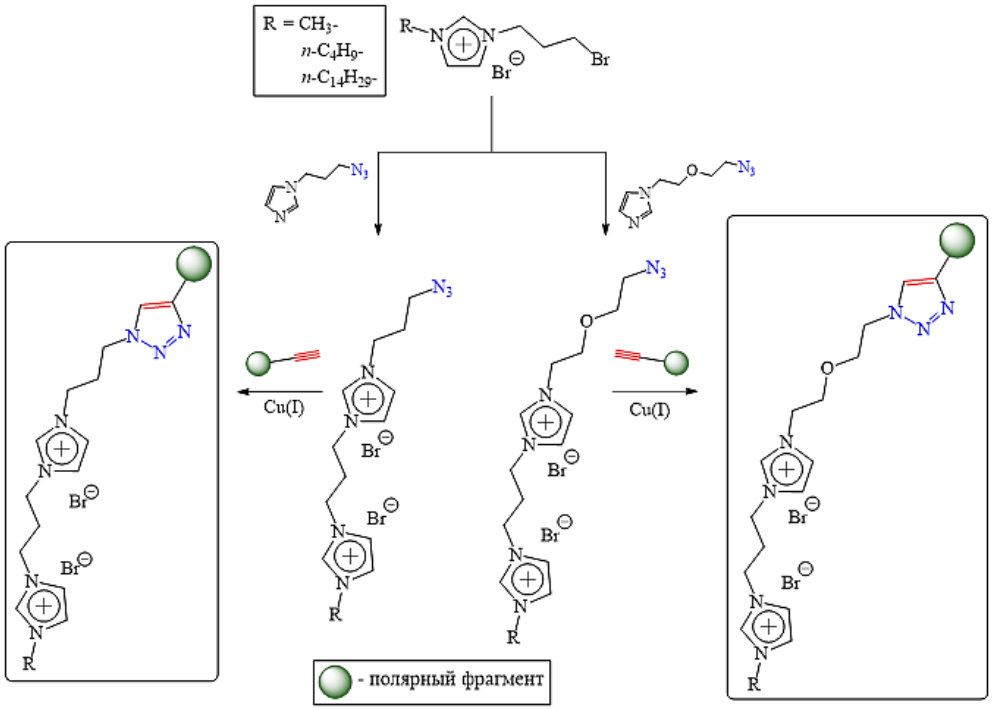


Рис. 1. Получение триазол-содержащих солей бис-имидазолия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00291).

Автоматизация построения диаграмм цитотоксичности

Д.С. Бойченко[1,2], К.С. Егорова[2], А.С. Галушко[2], В.П. Анаников[1,2]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы д.1, с.3
[2]ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН,119334, Москва, Ленинский пр., 47

E-mail: dmitrii.boichenko@chemistry.msu.ru

В течение многих лет комплексная и надежная оценка токсического потенциала того или иного химического процесса была недостижимой задачей из-за чрезвычайной сложности многочисленных процессов, происходящих при взаимодействии химических веществ с живыми организмами и их ближайшим окружением. На сегодняшний день разработаны подробные методологии классификации потенциальных опасностей химических веществ и проектирования более безопасных химических процессов, однако до сих пор не был найден быстрый и наглядный способ оценки токсического риска для широкого спектра химических веществ и процессов.

Недавно в нашей научной школе была предложена новая методика быстрой предварительной оценки потенциальной опасности химических процессов для здоровья с помощью био-стрипов. В частности, био-стрипы подразумевают использование CC_{50} (полумаксимальных концентраций цитотоксичности) и нормализованной цитотоксичности веществ, которые участвуют в конкретной химической реакции для оценки его «общей цитотоксичности». Эта методология была успешно применена для анализа широко распространенных химических реакций, в том числе реакций Сузуки [1].

Построение подобных диаграмм является весьма времязатратной задачей, включающей в себя множество рутинных действий, причем этапы построения диаграмм довольно легко алгоритмизируются. Ввиду указанных причин нами была написана программа, позволяющая быстро и просто строить диаграммы цитотоксичности. Программа написана на языке Python и использует классические библиотеки языка: Matplotlib и Numpy. Кроме того, был разработан удобный протокол входного файла.

В результате, пользователю нужно лишь сформировать файл входных данных и загрузить в программу. На выходе программа позволяет скачать полученные графики в векторных форматах.

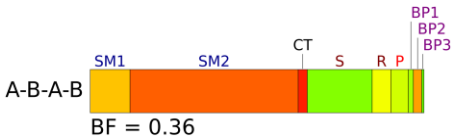


Рис.1. Пример био-стрипа, сгенерированный разработанной нами программой.

Список литературы

[1] Egorova K.S., Posvyatenko A.V., Galushko A.S., Ananikov V.P. *Chemosphere*, **2023**. *313*, 137378

Ионно-жидкостные детергенты из стеарина

А.В. Вавина[1], М.М. Сейткалиева[1], Е.Н. Струкова[2], В.П. Анаников [1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российская академия наук, 119334, Москва, Россия
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе, 119021, Москва, Россия

E-mail: vavina_anna@ioc.ac.ru

Детергенты являются одним из наиболее распространённых видов антисептиков. Их структура включает в себя лиофильный и гидрофильный фрагменты. В роли лиофильного фрагмента используются длинные углеводородные цепи. В качестве гидрофильной части могут быть использованы заряженные или незаряженные функциональные группы.

В качестве перспективных детергентов могут использоваться ионные жидкости – органические соли, температура плавления которых ниже 100°C [1]. В качестве источника длинного углеводородного фрагмента будут служить жирные кислоты. Однако, получение чистых жирных кислот из природного сырья - дорогой и ресурсозатратный процесс. Поэтому в данной работе изучена возможность получения ионных жидкостей, обладающих антисептическими свойствами, из стеарина – доступной и дешевой смеси пальмитиновой и стеариновой кислот (схема 1).

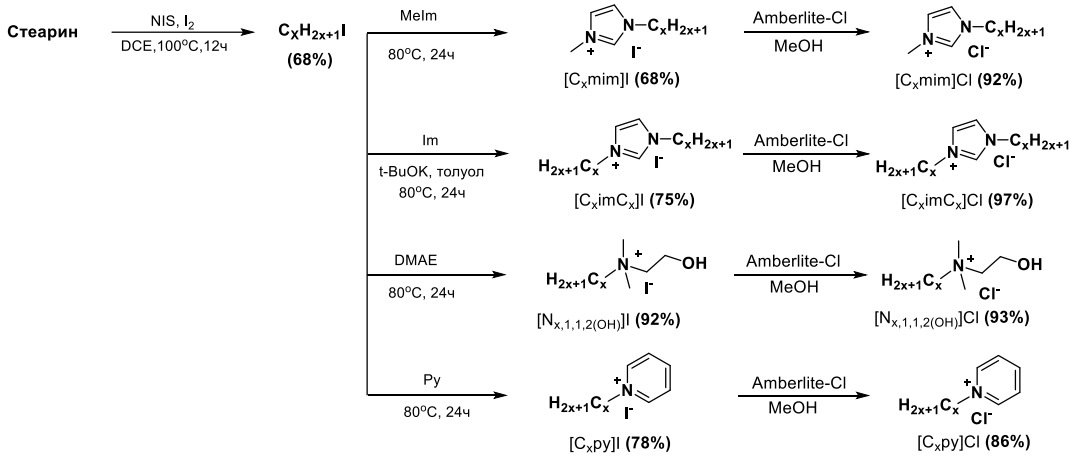


Схема 1. Схема синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №21-73-10262).

Список литературы

[1] A.N.Vereshchagin., N.A. Frolov, K.S. Egorova, M.M. Seitkalieva, V.P. Ananikov, *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 6793.

Синтез и изучение Pt-NHC комплексов на основе азотсодержащих гетероциклических соединений

М.И. Васильева[1,2], Е.Э. Ондар[1], А.Ю. Костюкович[1], В.П. Анаников[1]

[1]ИОХ Н.Д.Зелинского РАН, 119334, г.Москва, Ленинский проспект, 47
[2]РГУ им. А.Н.Косыгина, 119071, г.Москва, Малая Калужская, 1

E-mail: vasm@ioc.ac.ru

В данной работе описан синтез получения двух видов Pt-NHC катализаторов\комплексов: на основе катализатора Карстедта и азолиевой соли с пиридином. На основании ямр установлено строение полученных веществ.

Комплексы платины с лигандами на основе *N*-гетероциклических карбенов (Pt—NHC) широко используются в современном металлокомплексном катализе [1-5].

Реакции проводились по методике [6] и [7].

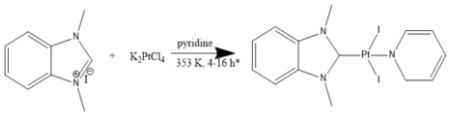


Рис. 1. Схема получения комплекса 1.

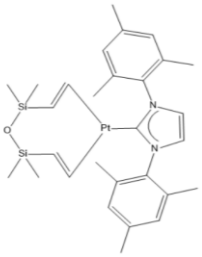


Рис. 2. Структура комплекса 2.

Продолжительность реакции зависит от добавления TBAI, если его добавлять, то продолжительность сокращается до 4 часов, в то время как без него реакция идёт 16 часов.

На рисунке 2 представлена формула комплекса 2 с катализатором Карстедта по методике [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда (грант № 22-73-10109).

Список литературы

[1] Eds B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, and R. Paciello. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes, John Wiley & Sons*, **2017**, 1745.
[2] J.A. Labinger, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 8483.
[3] Y. Fort, C. Comoy*, The Royal Society of Chemistry*, **2016**, 375.
[4] G.A. Abakumov, A.V. Piskunov, V.K. Cherkasov, I.L. Fedushkin, V.P. Ananikov, D.B. Eremin, E.G. Gordeev, I.P. Beletyskaya, A.D. Averin, M.N. Bochkarev, et al. *Russ. Chem. Rev.* **2018**, *87*, 393.
[5] A. A. Shteinman, *Russ. Chem. Bull.* **2016**, *65*, 1930.
[6] I.E. Chikunov, G.S. Ranny, A.V. Astakhov, V A. Tafeenko, V.M. Chernyshev. *Russ. Chem. Bull.* **2018**, *67*, 2003-2009.
[7] Patrycja Żak, Małgorzata Bołt, Beata Dudziec, Maciej Kubicki. *Dalton Trans*. **2019**, *48*, 2657.

Синтез и основно-индуцируемые перегруппировки спироциклических производных имидазотиазолотриазинов

Д.Б. Виноградов, А.Н. Изместьев, Г.А. Газиева

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

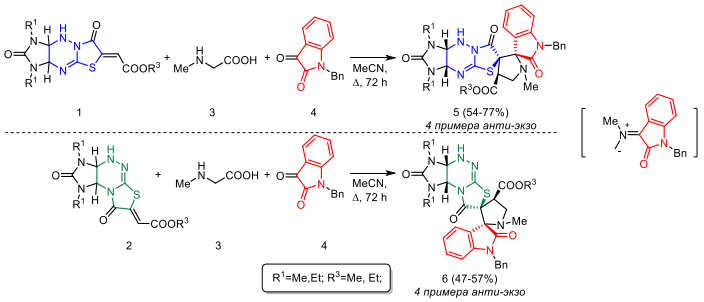
E-mail: vinogradovdima14@ioc.ac.ru

Синтез пирролидиновых спироциклических систем является актуальной задачей органической химии ввиду того, что в природе широко распространены соединения, содержащие спиропирролидиновый фрагмент и проявляющие широкий спектр биологической активности.

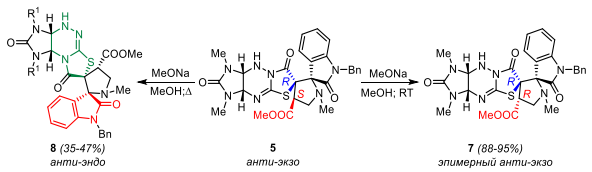
Известным подходом к синтезу таких структур является реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов, генерируемых *in situ*, к экзоциклической двойной связи. Несмотря на это, трансформации получаемых соединений изучены недостаточно.

В качестве субстратов выбраны функционализированные имидазотиазолотриазины как линейного, так и ангулярного строения, полученные нами ранее [1]. В данной работе также была описана основно-индуцируемая скелетная перегруппировка имидазотиазолотриазинов, которую мы примениои к их спиропирролидиновым производным.

Таким образом, данная работа посвящена синтезу и изучению основно-индуцируемых перегруппировок спиропироллидиновых производных имидазотиазолотриазинов.



В качестве реагента для перегруппировки использовался, как и ранее [1], раствор метилата натрия в метаноле, что приводит к двум типам получаемых продуктов эпимеризации **7** и изомеризации **8**:



В результате проведенного исследования были найдены условия получения новых диспироциклических производных имидазотиазолотриазинов, в том числе таких, которые не удается получить по прямой реакции циклоприсоединения ввиду стерических факторов.

Список литературы

[1] Izmest'ev A.N., Vinogradov D.B., et al., *Beilstein J. Org. Chem.* **2021**, *17*, 1141–1148.

Синтез и фунгицидная активность S-алкилзамещенных тиогликольурилов

Е.Е. Виноградова, **Г.А. Газиева**

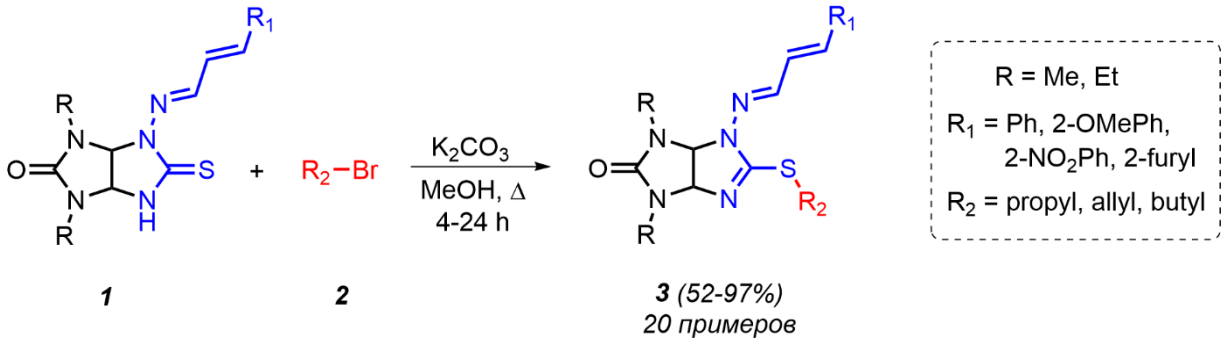
Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: vinogradova.ekaterina@ioc.ac.ru

Паразитические грибы представляют опасность для здоровья человека и наносят ущерб сельскохозяйственным культурам [1]. Устойчивость к противогрибковым препаратам представляет собой серьезную проблему и требует постоянного обновления применяемых препаратов и агрохимикатов. В связи с этим разработка новых эффективных фунгицидов является актуальной задачей.

Ранее нами была исследована фунгицидная активность S-метил и S-этилпроизводных тиогликольурилов [2], которые показали ***значительную*** активность против ряда фитопатогенов. Целью данной работы является синтез и изучение фунгицидной активности других S-алкилированных производных тиогликольурилов ***3***.

В качестве исходных соединений были использованы функционализированные тиогликольурилы ***1***, которые затем вступали в реакцию алкилирования с алкил- и алкенилбромидами ***2***.



В ходе данной работы нами был получен широкий ряд ранее неописанных S-алкилированных производных тиогликольурилов ***3*** и изучена их фунгицидная активность против *Venturia inaequalis, Rhizoctonia solani, Fusarium oxysporum, Fusarium moniliforme, Bipolaris sorokiniana, Sclerotinia sclerotiorum.* Активность полученных соединений в ряде случаев превосходит таковую как для S-метил и S-этил производных, описанных ранее [2], так и для препарата сравнения – *триадимефона*. На основании полученных результатов биологической активности для данного ряда соединений были также выявлены закономерности структура – биологическая активность

Список литературы

[1] W. Yin, H. Cui, H. Jiang, et al., *Eur. J. Med. Chem.* **2022**, *227,* 113955.

[2] Gazieva G.A., Anikina L.V., Nechaeva T.V., et al., *Eur. J. Med. Chem*. **2017**, *140*, 141-154.

Теоретическое изучение реакции окислительного присоединения к наночастице палладия методами молекулярной и метадинамики

Ю.С. Власова[1,2], М.В. Полынский[2], В.П. Анаников[1,2]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119334 Москва, ул. Колмогорова, 1
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: iuliia.vlasova@chemistry.msu.ru

Известно, что в условиях реакции кросс-сочетания наблюдается одновременное наличие разных типов потенциально активных центров гомогенной и гетерогенной природы (т.н. «каталитический коктейль») [1], однако во время теоретических исследований до настоящего момента рассматривался только гомогенный катализ. Целью данной работы является квантово-химическое моделирование реакции окислительного присоединения к наночастицам палладия, нахождение предпочтительных конформационных и конфигурационных изомеров продукта.

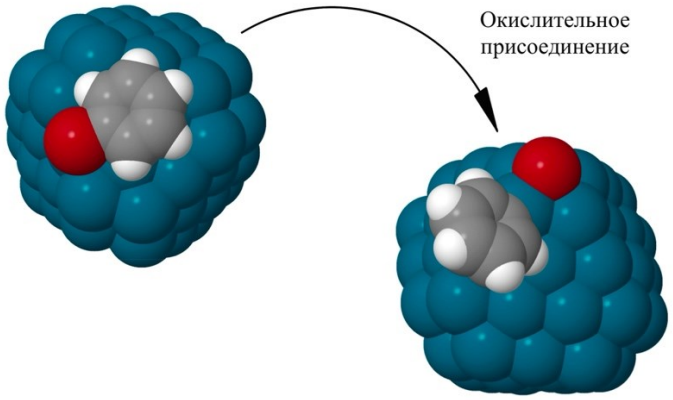


Рис. 1. Каталитический цикл.

В ходе работы было проведено моделирование окислительного присоединения бромбензола к наночастице палладия Pd_{79}, кроме того, были проведена симуляция метадинамики этой системы в программном пакете DFTB+ [2]. Симуляция проводилась с полуэмпирическим гамильтонианом GFN1-xTB с учетом эффектов растворителя (модель GBSA, вода). Было зафиксирован факт окислительного присоединения (рис 1.), а также перемещения продуктов окислительного присоединения по поверхности наночастицы.

Список литературы

[1] Eremin D. B., Ananikov V. P. *Coordination Chemistry Reviews*. **2017**, *346*, 2-19.
[2] Hourahine B. et al. *The Journal of chemical physics*. **2020**, *152*, 124101.

Синергетический эффект смеси лигандов в реакциях C-N кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига

Н.О. Гребенников[1,2], Д.О. Прима [2], Д.А. Бойко [2], В.П. Анаников [2]

[1]Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, ул. Колмогорова, 1, стр.3
[2]Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47 стр.1

E–mail: apkkpa@yandex.ru

Палладиевые комплексы с фосфороорганическими и *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами широко используются в качестве пре-катализаторов в реакциях кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига.

В данной работе исследуется синергетический эффект – увеличение выхода в реакции кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига при совместном использовании двух типов лигандов [1]. В качестве модельной выбрана реакция морфолина с 4-бром-*N,N*-диметиланилином в толуоле при 85 °C (схема 1).

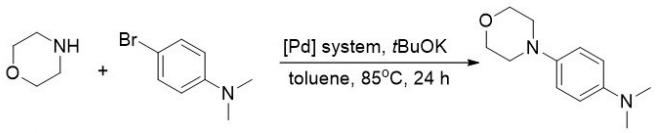


Схема 1. Модельная реакция Бахвальда-Хартвига

Всего опробовано 58 различных вариаций палладиевых пре-каталитических систем, содержащих различные фосфины и NHC-лиганды. Наилучшие выходы (>99%) получены при использовании систем на основе RuPhos/IPr.

На основании полученных результатов проведён анализ каталитической активности с помощью машинного обучения. В качестве дескрипторов для лигандов были выбраны углы Толмана и химические сдвиги ^{31}P, взятые из существующей базы данных [2]. Полученные результаты полностью подтверждают наличие синергии между NHC и фосфиновым лигандами, кроме того, большая *σ*-электронодонорность и больший угол Толмана фосфинового лиганда приводят к лучшим выходам, что соответствует теоретическому пониманию механизма реакции.

Список литературы

[1] C.-Y. Ho, T. F. Jamison, *Angew Chem Int Edit.* **2007**, *46*, 782-785.
[2]. T. Gensch, G. dos Passos Gomes, P. Friederich, E. Peters, T. Gaudin, R. Pollice, K. Jorner, A. Nigam, M. Lindner-D'Addario, M. S. Sigman, A. A. Aspuru-Guzik, *J Am Chem Soc.* **2022**, *144*, 1205–1217.

Изучение синтеза и взаимопревращений комплексов NHC/Au (I)

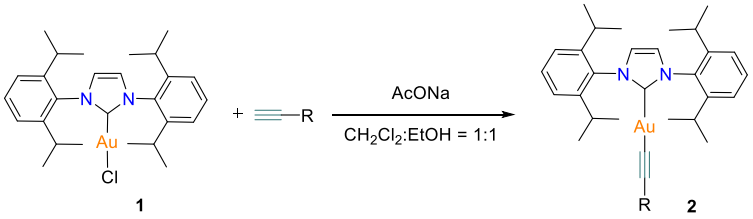
М.В. Грудова, Д.О. Прима, В.П. Анаников

Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского, 1193341, Москва, Ленинский проспект, 47 стр.1

E-mail: grudovamv@gmail.com

За последние два десятилетия *N*-гетероциклические карбеновые (NHCs) комплексы золота (I) получили широкое распространение в качестве эффективных катализаторов в реакциях гидроаминирование, циклоприсоединение, а также реакциях активации связи C-H. Кроме того, применение таких комплексов активно изучается в области материаловедения, медицинской химии, в частности для разработки мощных и селективных противораковых и противомикробных агентов.[1-2]

В данной работе мы синтезировали ранее не описанные NHC/Au (I) комплексы с хорошими выходами.



	R =	Yield, %
2a	4-CF_3-C_6H_4	70
2b	4-$N(CH_3)_3$-C_6H_4	78
2c	4-C_2H_5O-C_6H_4	77
2d	C_3H_7-	33
2e	CH_2-S-C_6H_5	30
2f	CH_2-Se-C_6H_5	12
2g	2-C_5H_4N	22
2h	C_6H_5	80

Рис. 1. Общая схема синтеза комплексов NHC/Au (I).

Кроме того, были получены ионные комплексы золота (I) в результате аналогичной реакции.

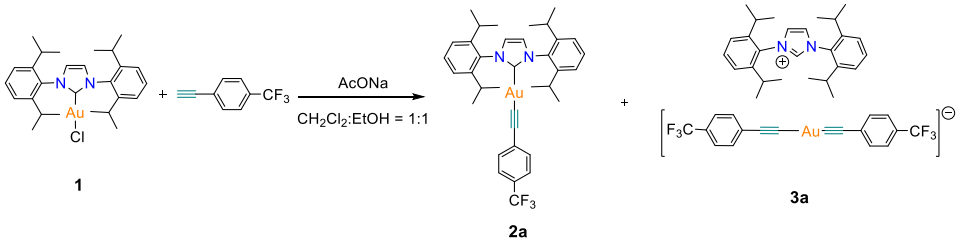


Рис. 2. Изучение реакции получения комплексов NHC/Au (I).

Затем была изучена возможность взаимопревращений комплексов **2a** и **3a**, в результате которой мы смогли зафиксировать превращение комплекса **3a** в комплекс **2a** при нагревании, а также в результате воздействия окислителя и нагревания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант НШ-5199.2022.1.3).

Список литературы

[1] Collado A., Nelson D. J., Nolan S. P. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8559−8612.
[2] Scattolin T. et al. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 9694-9700.

Детектирование ионов переходных металлов в масс-спектрах с использованием свёрточных нейронных сетей

П.Е. Гуревич[1], Д.А. Бойко[2], К.С. Козлов[2,3], В.В. Ильюшенкова[2], Ю.В. Бурыкина[2], В.П. Анаников[2,3]

[1]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 117303, г. Москва, ул. Керченская, д.1 А, корп. 1
[2]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 47
[3] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы д.1, с.3

E-mail: gurevich.pe@phystech.edu

Искусственный интеллект является, безусловно, крайне полезным инструментом для анализа данных. Он применим в широчайшем диапазоне отраслей: от лингвистики и бизнеса до химии, биологии и медицины.

В данной работе представлен подход для детектирования ионов переходных металлов в масс-спектрах высокого разрешения. Были реализованы четыре архитектуры моделей глубокого обучения на основе свёрточных и полносвязных нейронных сетей. Модели были обучены на синтетическом наборе данных, состоящем из 49 080 теоретически рассчитанных изотопных распределений. Валидация осуществлялась на наборе данных, включающем в себя 441 масс-спектр. В ходе работы было проведено сравнение эффективности представленных архитектур, исследовано влияние различных модификаций (batch normalization, padding, dropout) на качество моделей и показана интерпретируемость предсказаний нейронных сетей с помощью метода главных компонент и метода t-SNE (t-distributed stochastic neighbor embedding). В качестве демонстрации применимости обученных моделей на практике был проведён анализ мониторинга реакции комплекса палладия с гидроксидом калия, в результате которого были получены зависимости интенсивностей ионов, содержащих целевые элементы, от времени и положение этих ионов на спектре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 21-13-00193).

Разработка промышленного способа производства биорецепторного элемента на основе микроорганизмов *Paracoccus yeei*

Г.К. Гуркин, Д.С. Федорова, В.А. Арляпов

Тульский государственный университет, 300026, г. Тула, ул. Ф. Энгельса, д 157.

goga08202001@gmail.com

Для экологического контроля за почвой и сточными водами в настоящее время показывают свою надёжность и эффективность электродные биосенсоры, которые помогают выполнить оценку загрязнённости, а также повысить результативность проводимого анализа. Биосенсорные анализаторы позволяют определить одну из основных характеристик воды – биохимическое потребление кислорода (БПК). Для функционирования биосенсоров необходимы биорецепторные элементы, которые должны отвечать следующим требованиям: быть удобными для применения в полевых условиях и храниться в течение долгого времени.

В качестве биоматериала использовали бактериальный штамм *Paracoccus yeei* ВКМ В-3302. Для формирования биорецепторного элемента к биомассе микроорганизмов добавляли фосфатный буфер с pH=6,8, таким образом, чтобы титр составлял 150 г/см^3. В полученный золь вносили поливиниловый спирт в соотношении 5 частей золя к 1 части поливинилового спирта. Фильтр смачивали в 5% растворе NaF, после чего шприц заполняли золем на основе тетраэтоксисилана и пропускали через фильтр. После иммобилизации микроорганизмов фильтр высушивали и разрезали. В качестве электрохимического преобразователя использовали прибор pH-метр-иономер анализатор жидкости «Эксперт-001». Результаты измерений приведены на рис. 1.

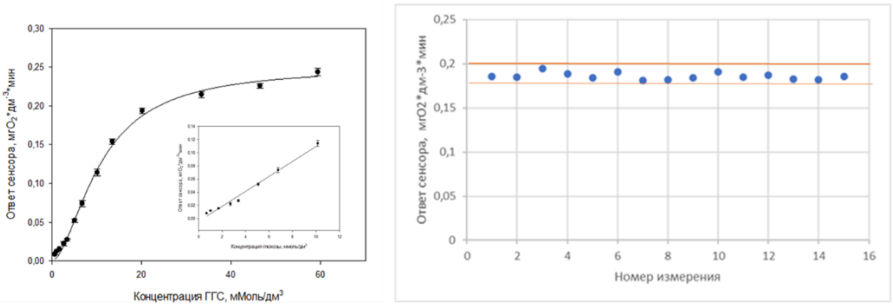


Рис 1. Градуировочная зависимость и операционная стабильность биосенсора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме «Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокомпозитных материалов» (FEWG-2021-0011).

Взаимодействие β-нитростирола с диэтилмалонатом в присутствии биспидинов: двойственная роль органокатализатора

<u>А.И. Далингер</u>[1], С.Ф. Мамедова[1], Ю.В. Бурыкина[2], Е.О. Пенцак[2], С.З. Вацадзе[2]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334 Москва, Ленинские горы, 1с3
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: dal1995@mail.ru

В настоящей работе с помощью методов ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения проведено исследование особенностей протекания реакции присоединения диэтилмалоната к β-нитростиролу в присутствии *N*-замещенных биспидинов в качестве органокатализаторов.

Установлено, что при использовании в реакции присоединения диэтилмалоната к β-нитростиролу в качестве органокатализатора *N*-бензилбиспидина основному процессу образования целевого продукта присоединения сопутствует побочный процесс, приводящий к образованию олигомерных аддуктов биспидина и β-нитростирола с длиной цепи от 2 до 9 звеньев. Предложен механизм протекающей реакции (схема 1).

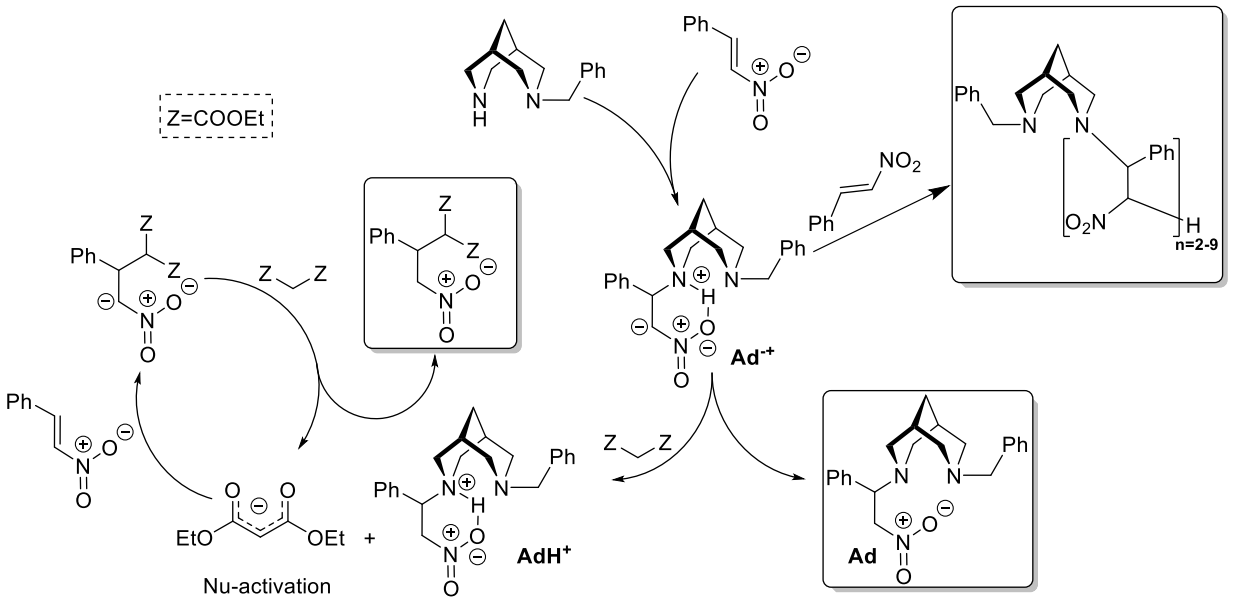


Схема 1. Предполагаемый механизм образования наблюдаемых в реакции продуктов (выделены в рамки).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 19-73-20090).

Особенности кристаллического строения производных нафто[1’,2’:4,5] фуро[2,3-c]хинолина с напряженной полициклической системой

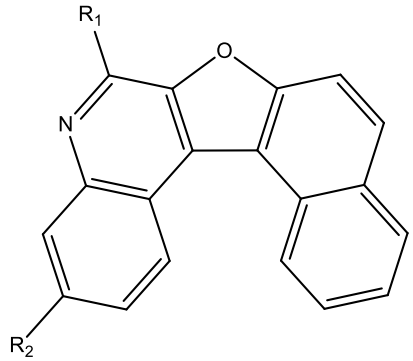
Р.А. Долотов, Р.Ю. Балахонов, А.И. Самигуллина

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: radolotov@edu.hse.ru

Поиск и установление взаимосвязи между молекулярной структурой веществ и их супрамолекулярной организацией в кристалле расширяют возможности направленного синтеза соединений с заданными физическими и химическими свойствами.

В докладе представлены результаты рентгеноструктурного анализа производных нафто[1’,2’:4,5]фуро[2,3-c]хинолина различающихся природой заместителя. Интересной особенностью соединений является кристаллизация в виде рацемата или конгломерата (Табл. 1), которая не зависит от объема заместителей. Геометрия основного остова не является планарной, что связано с отталкиванием плоскостей двух концевых ароматических циклов, а диэдральный угол между этими фрагментами зависит от типа заместителя и его объема. Основная система межмолекулярных взаимодействий представлена π-электронными контактами, что обусловлено особенностями соединений данного ряда. Их реализация приводит к формированию в кристаллах одномерных стопок, ориентированных вдоль наименьшего параметра элементарной ячейки. Для описания контактного окружения молекул в кристаллах был использован анализ поверхностей Хиршфельда и проведена количественная оценка вклада взаимодействий различного типа в кристаллическую решетку [1].



	R1	R2	пространственная группа
1	Me	H	*I* 2/a
2	Me	Cl	*P* $2_12_12_1$
3	Ph	H	*P* 2_1/c
4	*p*-Ph-OMe	H	*P* na2_1
5	*p*-Ph-CF3	H	*P* 2_1
6	*p*-Ph-CF3	Cl	*P* 2_1

Таблица 1. Исследованные соединения.

Список литературы

[1] M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, P.R. Spackman, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *CrystalExplorer17*. University of Western Australia, **2017**.

Новый метод получения полизамещенных фуранов из возобновляемого 5-HMF

П.Ю. Евстигнеева, К.И. Галкин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наукя, 119334, Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: polina.evstigneeva@chemistry.msu.ru

5-(Гидроксиметил)фурфурол (5-HMF) рассматривается как один из важнейших полифункциональных химических реагентов – возобновляемое «соединение-платформа», которое может производиться из растительной биомассы – мономерных гексозных углеводов и лигноцеллюлозы. Ожидается, что HMF и его производные в ближайшем будущем станут углерод-нейтральной альтернативой ископаемому сырью, что позволит в значительной мере заменить невозобновляемые источники углеродного сырья (прежде всего, нефть, уголь и природный газ) в химической промышленности.

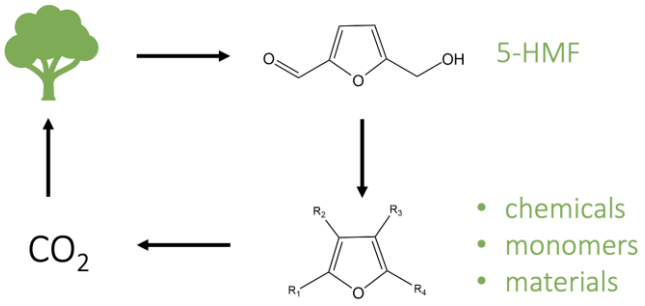


Рис. 1. Схема цикла конверсии биомассы

Мы разработали новый подход к получению полизамещенных фуранов с использованием HMF в качестве исходного субстрата. Данный метод включает три ключевые стадии: реакция Дильса-Альдера производных HMF с активированными алкинами, селективное восстановление двойной связи образующегося оскабициклического производного, и далее реакция Альдера-Риттера, приводящая к образованию полизамещенных фуранов наряду с элиминированием этилена. Описанная синтетическая цепочка отличается простотой проведения синтетических стадий, доступностью реагентов и высокой селективностью. Образующиеся полизамещенные фураны имеют большой потенциал для применения в тонком органическом синтезе, в том числе, для получения мономеров для материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-73-00003).

Фосфорамидито-сульфиды на основе TADDOL в асимметрическом Pd-катализируемом аллилировании

В.С. Зимарев[1,2], Н.С. Гулюкина[1,2], И.Д. Фирсин[2], В.М. Трунина[2]

[1]МГУ имени М.В. Ломоносова, 119334 Москва, Ленинские горы, 1
[2]РГУ имени С.А. Есенина, 390000 Рязань, Свободы, 46

E-mail: zimarjovvladislav@gmail.com

Известно, что асимметрический металлокомплексный катализ позволяет минимизировать использование дорогостоящих индукторов хиральности в синтезе оптически чистых веществ. Ключевое значение в этом случае имеют стереоиндивидуальные лиганды, и актуальной задачей является дизайн недорогих лигандов, которые можно получить в результате незамысловатого синтеза (малое число стадий, использование простых конденсационных процессов) из доступных хиральных фрагментов.

На основе известных хиральных диолов типа TADDOL получена группа *P,S*-лигандов с фосфорамидитным и сульфидным донорными центрами (рис. 1). Их состав и строение подтверждены данными ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. На примере хелатного комплекса [Pd**L**(π-allyl)]BF_4 методами ЯМР и масс-спектрометрии доказан бидентатный характер координации новых лигандов.

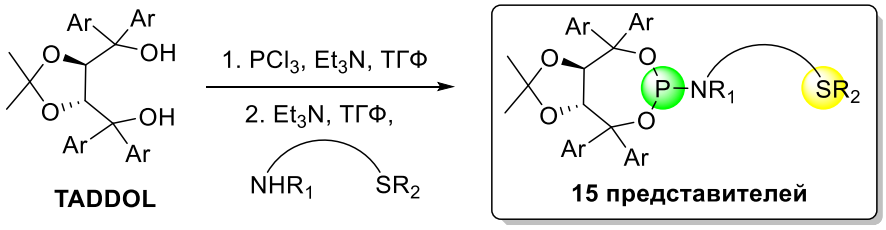


Рис. 1. Синтез лигандов.

Полученные фосфорамидито-сульфиды были протестированы как в модельных, так и в практически значимых Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения. Во всех изученных процессах новые лиганды обеспечили высокие значения *ee* продуктов реакций:

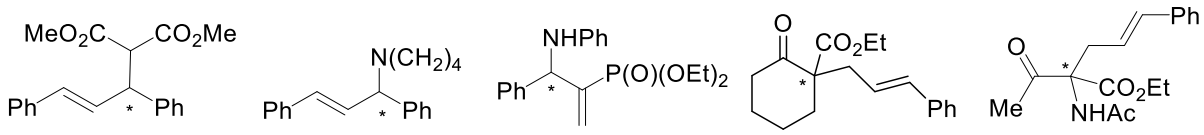


Рис. 2. Результаты каталитических опытов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-13-00197).

Селективное гидрирование оксимов на катализаторе Pt/CeO_2-ZrO_2 при комнатной температуре и атмосферном давлении

И.И. Иванова[1,2], **Е.А. Редина**[1]

[1]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119334 Москва, Ленинский проспект, дом 47*
[2]*Высший химический колледж Российской академии наук, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская площадь, дом 9*

E-mail: inigiv022@gmail.com

Гетерогенные катализаторы окисления и восстановления органических соединений, благодаря высокой активности, селективности и рециклизуемости, стали ценным инструментом для решения задач органического синтеза.

Особенно привлекательными считаются полифункциональные катализаторы, обладающие высокой эффективностью в нескольких процессах. Например, разработанная в нашей лаборатории каталитическая система Pt/CeO_2-ZrO_2 может быть с успехом использована для гидрирования как карбонильных [1], так и нитросоединений [2] при комнатной температуре и атмосферном давлении. В данной работе было продолжено исследование возможностей применения катализатора Pt/CeO_2-ZrO_2, в частности, для гидрирования оксимов (рис. 1).

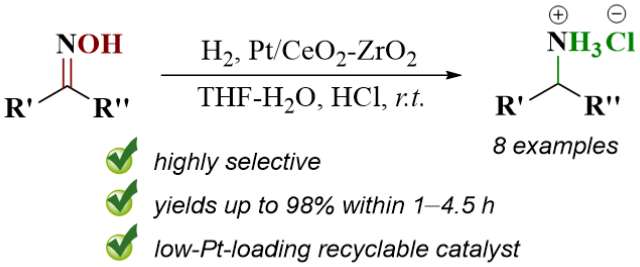


Рис. 1. Схема восстановления оксимов водородом на катализаторе $1\%Pt/CeO_2$-ZrO_2

В результате серии экспериментов показано, что каталитическая система Pt/CeO_2-ZrO_2 обладает высокой активностью и в данном виде реакций, что позволяет получать первичные амины в обычных условиях и в отсутствие побочных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-73-00183).

Список литературы

[1] E.A. Redina, K.V. Vikanova, G.I. Kapustin, I.V. Mishin, O.P. Tkachenko, L.M. Kustov, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4159-4170

[2] E.A. Redina, K.V. Vikanova, *Russ. J. Phys. Chem*. **2018**, *92*, 2374–2378

Раскрытие потенциала медь-катализируемого дегидрирования на примере реакций с СН-кислыми семичленными карбоциклами

М.К. Ильющенко[1,2], Р.Ф. Саликов[1], А.Д. Соколова[1], А.Ю. Белый[1], Д.Н. Платонов[1], Ю.В. Томилов[1]

[1]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский проспект, 47
[2]Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 119334 Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1

E-mail: motissyat@gmail.com

Большое количество работ по катализу с применением комплексов Cu^{2+} посвящено окислительным трансформациям углеродных скелетов, однако критически важной и отчасти неразрешенной задачей в этой области остается разработка мягкого и удобного метода дегидрирования насыщенных карбонильных соединений.

В рамках исследований по синтезу полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов нами был разработан уникальный метод каталитического дегидрирования циклогептадиенов с большим числом акцепторных заместителей с применением солей Cu^{+} или Cu^{2+} в присутствии кислорода воздуха (рис. 1а). Основное преимущество данного протокола – это его субстратная специфичность, вследствие чего достигаются хорошие выходы конечных соединений и высокая хемоселективность (синтез целевых циклогептатриенов невозможен с применением других методов окисления именно в силу протекания побочных превращений). Ценность найденного подхода также обусловлена тем, что он подтверждает перспективность применения солей меди в окислительных превращениях с образованием ненасыщенных соединений.

На основании совокупности литературных и полученных нами данных был предложен механизм дегидрирования (рис. 1б), в основе которого заложено образование бис-енолята циклогептадиена с двумя ионами Cu^{2+}. Последующие одноэлектронные переносы с элиминированием двух ионов Cu^{+} приводят к конечному продукту дегидрирования.

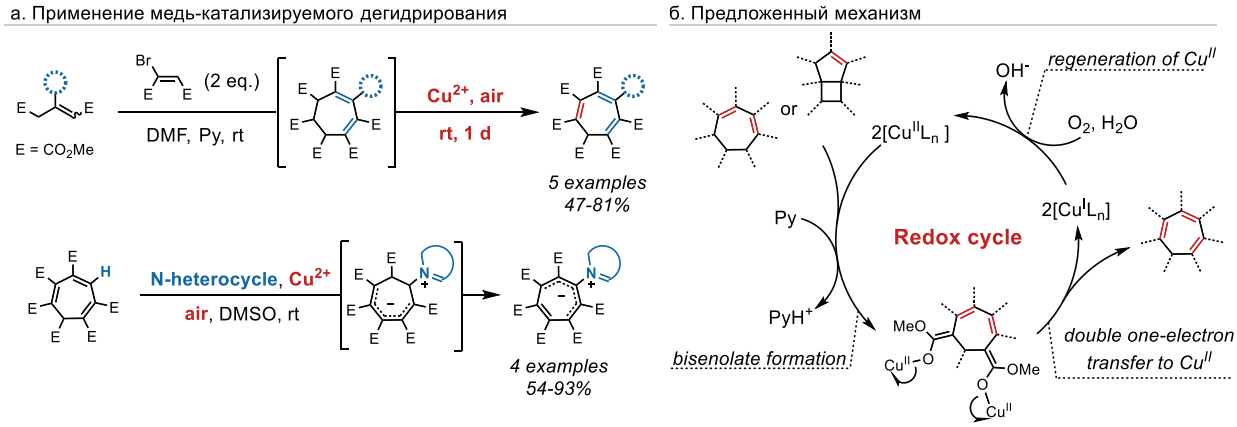


Рис. 1. Cu^{2+}-катализируемое дегидрирование функционализированных карбоциклов.

Квантовохимическое исследование стадии внедрения алкена в каталитически активные центры $Cp_2ZrMe(Cl)$-MAO

Д.Н. Исламов, Р.Р. Нурисламова, Т.В. Тюмкина, Л.В. Парфенова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, 450075 Уфа, просп. Октября, 141

E-mail: islamov19@gmail.com

Один из наиболее перспективных подходов к созданию современных моделей механизмов циглеровского катализа – хиральное распознавание, которое позволяет получить наиболее полное представление о способах организации и поведении каталитической системы. [1] Было предложено, что на стадии формирования каталитически активных центров между метилхлоридом цирконоцена и активатором метилалюмоксаном (МАО), [2] образуются диастереомерные комплексы (рис. 1). Проведено квантовохимическое моделирование механизма асимметрической индукции пропена на $Cp_2ZrMe(Cl)$-MAO ($Me_{11}Al_{11}O_{10}$) комплексах с помощью метода PBE/3ζ (Природа 9). [3]

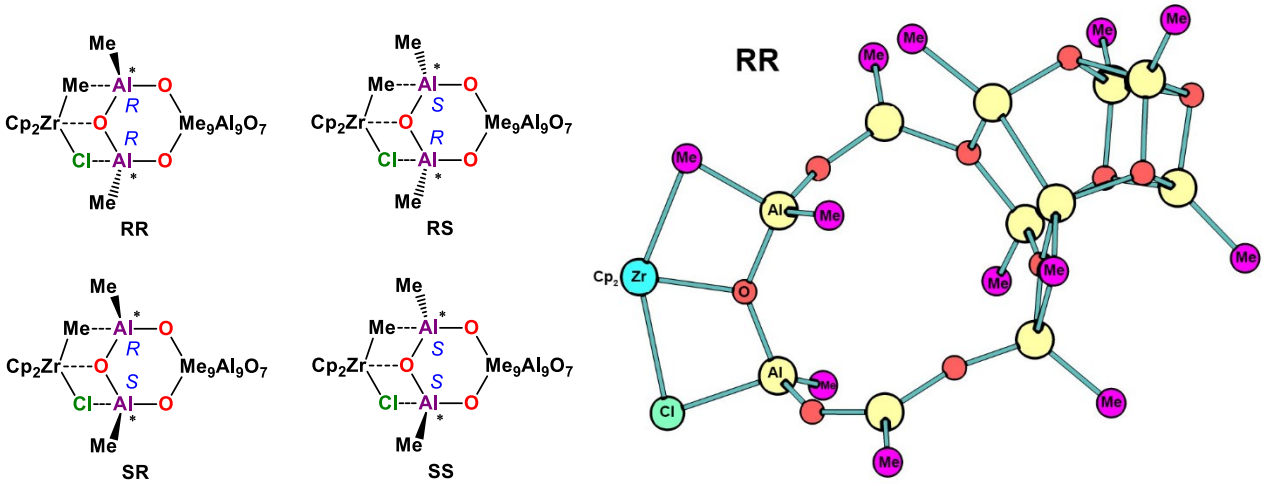


Рис. 1. Диастереомеры комплекса $Cp_2ZrMeCl$ с МАО ($Me_{11}Al_{11}O_{10}$).

Установлено, что наиболее энергетически выгодным комплексом является RR стереоизомер. Показано, что значение барьера внедрения алкена (*re* и *si* координация) в каталитически активные центры реакции в значительной степени зависит от относительной конфигурации хиральных центров в составе активатора, что свидетельствует о его потенциальном вкладе в стереорегулирование на стадии внедрения алкена в ходе реакции олигомеризации алкенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-73-00280).

Список литературы

[1] C. De Rosa, R. Di Girolamo, G. Talarico, *ACS Catalysis*. **2016**, *6*, 3767-3770.
[2] T. V. Tyumkina, D. N. Islamov, P. V. Kovyazin, L. V. Parfenova, *Molecular Catalysis*. **2021**, *512*, 111768.
[3] D. N. Laikov, Yu. A. Ustynyuk, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2005**, *54*, 820-826.

Синтез низкомолекулярной ионной жидкости на основе 5-HMF

Д.А. Калугин, А.В. Вавина, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 47

E-mail: danila.kalugin@chemistry.msu.ru

Ионные жидкости (ИЖ) - это органические легкоплавкие соли, стабильные в жидком состоянии. Ионные жидкости за счет своих физико-химических свойств могут быть использованы в экстракции, электрокатализе в качестве электролитов, в производстве катализаторов и других областях. В современном мире большое внимание уделяется вопросам экологии и заботы о природе. Соответственно, разработка простых синтетических путей к ионным жидкостям на основе биовозобновляемых ресурсов является актуальной задачей.

5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) - соединение-платформа, получаемое из целлюлозы. ИЖ с требуемыми для каждой из проблем свойствами открывают возможности для их применения. Простота модификации соединений за счет наличия двух неэквивалентных групп, гидроксиметильной и формильной, обеспечивает возможность легко варьировать свойства ионных жидкостей на основе 5-ГМФ.

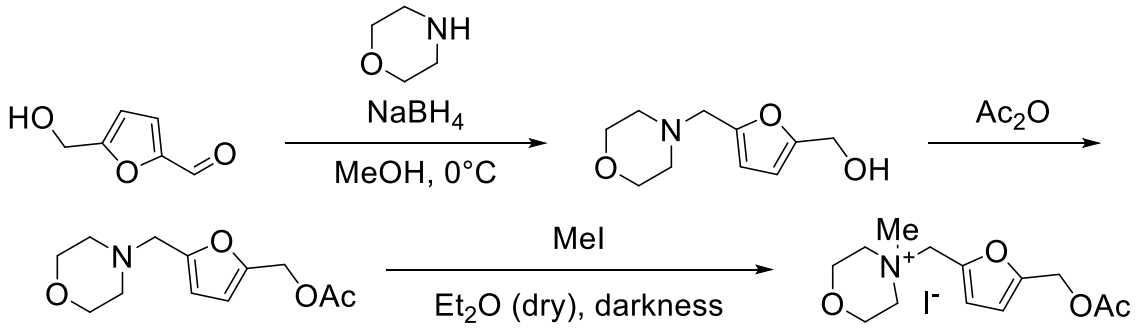


Рис. 1. Схема синтеза.

Разработанная схема может быть использована для ИЖ с различными заместителями. В данной работе согласно схеме, приведенной на схеме синтеза, была синтезирована апротонная, функционализированная по гидроксильной группе, четвертичная аммониевая ИЖ на основе 5-ГМФ.

Математические подходы к оценке эффективности катализатора

А.Д. Кобелев[1], Н.Ш. Шлапаков[2], Ю.В. Бурыкина[2], В.П. Анаников[1,2]

[1]Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Химический Факультет, 119334, Москва, ул. Ленинские горы, 1, стр.3
[2]Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского, 119334, Москва, Ленинский проспект, 47 стр.1

E-mail: akobelev@ioc.ac.ru

Устоявшимся количественным значением оценки эффективности катализатора являются число превращений на одном активном центре (TON), происходящих до потери каталитической активности, а также частота этих событий (TOF). Как правило, экспериментально оценивают TON, усредненное для всех каталитических частиц. Поэтому TON и TOF можно связать следующим соотношением [1]:

$$TON = \int_0^\infty TOF(t)dt$$

Такой подход является удобным для описания каталитических систем, использующихся промышленностью в настоящее время. Однако в природе, а также в будущем существуют сложные каталитические системы, описание которых в терминах TON и TOF не является исчерпывающим. Например, таким образом нельзя оценить эффективность катализатора A, у которого будет малое значение TON, но который будет генерировать in situ следующее поколение катализатора B с большим или сравнимым числом TON (схема 1) и так далее.

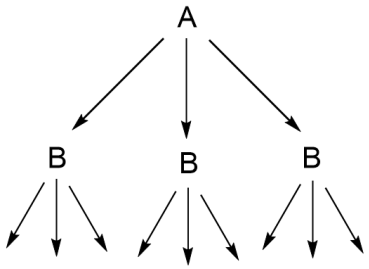


Схема 1. Каталитическая система, не описываемая в терминах TON и TOF.

В случае таких каталитических систем имеет смысл оценка количества информации, которую несет начальный катализатор, а также интерпретация всех шагов в системе как «химической программы», имеющей определенную колмогоровскую сложность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант НШ-5199.2022.1.3).

Список литературы

[1] Sebastian Kozuch and Jan M. L. Martin. *ACS Catalysis.* **2012,** *2*, 2787-2794.
[2] Pierre J. Trambouze, *Entropy.* **2006**, *8*, 113-130.

Синтез соединений виеронового ряда из 5-(гидроксиметил)фурфурола

К.С. Козлов, Л.В. Ромашов, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: kozlovks@ioc.ac.ru

Конверсия биомассы является одним из наиболее перспективных направлений современной зеленой химии. Наибольшую популярность получили процессы переработки углеводов (в первую очередь целлюлозы), как соединений, обладающих максимальной скоростью воспроизводства. Основным продуктом конверсии гексоз является 5-(гидроксиметил)фурфурол (5-ГМФ), который был включен в список соединений-платформ для химической технологии будущего.

Особенно актуально использование возобновляемого сырья в синтезе биологически активных соединений, медикаментов, агрохимикатов и т.д., поскольку именно в этой отрасли образуется наибольшее количество отходов. В качестве объектов синтеза были выбраны соединения виеронового ряда – фунгициды из класса фураноацетиленов, выделяемые бобовыми при инфицировании плесневыми грибками (рис. 1) [1].

Цель работы: Синтез соединений виеронового ряда из 5-гидроксиметилфурфурола.

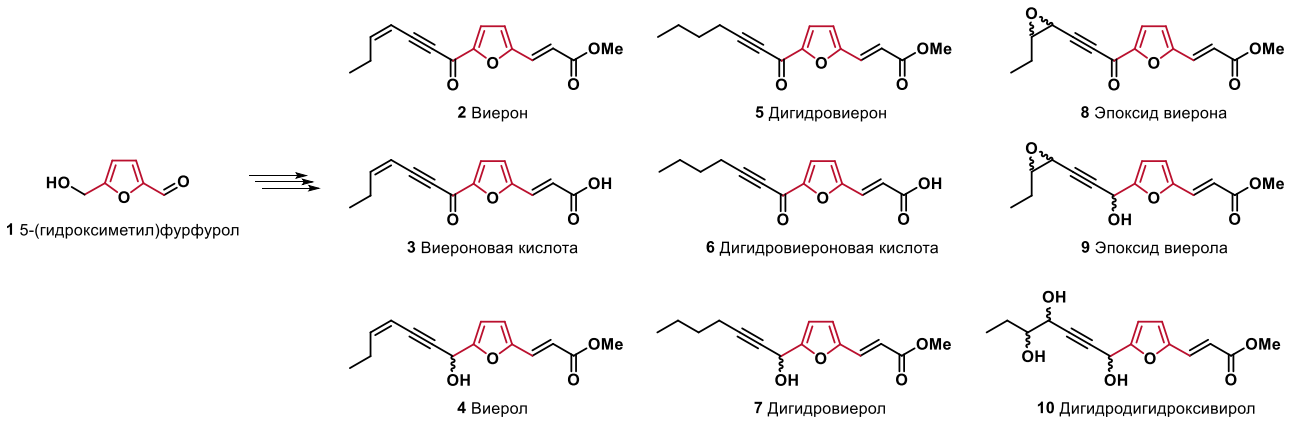


Рис. 1. Соединения виеронового ряда.

В ходе работы получены дигидровиерол, дигидровиерон, дигидровиероновая кислота, виерон, виерол и виерононовая кислота. В качестве исходного вещества для всех синтезов выступал 5-ГМФ. Все полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, ГХ-МС). Для дигидровиерола было выполнено рентгеноструктурное исследование. **Список литературы**

[1] J.A. Hargreaves, J.W. Mansfield, D.T. Coxon, *Phytochemistry*. **1976**, *15*, 651-653.

Масс-спектрометрическая поисковая система осуществила открытие новых каталитических превращений

К.С. Козлов, Д.А. Бойко, Ю.В. Бурыкина, В.В. Ильюшенкова, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119334 Москва, Ленинский просп. 47

E-mail: konstantin.kozlov@ioc.ac.ru

Масс-спектрометрия высокого разрешения (МСВР) — один из наиболее распространенных методов обнаружения соединений в сложных смесях. Невозможность ручной обработки большого количества экспериментальных данных создает потребность в разработке эффективных алгоритмов поиска. Поисковая система принимает возможную химическую формулу в качестве запроса и ищет масс-спектры в базе размеров несколько десятков терабайт. В основе системы лежит обратное индексирование отношений масса-заряд вместе с распознаванием изотопных распределений ионов. Эта поисковая система МСВР данных показала свою применимость на большом количестве многокомпонентных ИЭР-МС спектров.

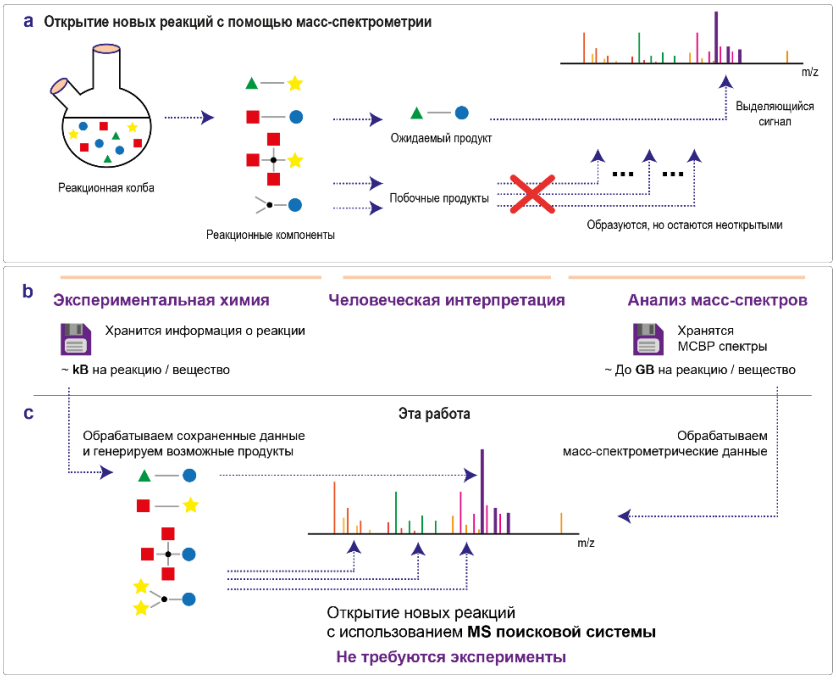


Рис. 1. Открытие новых превращений с помощью автоматического скрининга существующей масс-спектрометрической базы масс-спектров.

Комбинаторная генерация возможных продуктов с помощью разработанной поисковой системы позволила обнаружить ранее неизвестные продукты в Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания и гидрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 21-13-00193).

Получение гибридных углеродных материалов на основе оксида графена

М.А. Козлов, Е.О.Пенцак

ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН,119334, Москва, Ленинский пр., 47

E-mail: m.kozlov.99@yandex.ru

Гибридные углеродные материалы содержат в своей единой структуре различные по архитектуре углеродные скелеты, создающие синергизм их физико-химических свойств. Целью данной работы являлось исследование возможности образования углеродных нановолокон на поверхности углеродных подложек, выбор метода формирования наноструктур, определение типа образующихся углеродных наноструктур, и модели их образования.

Основываясь на уже проводимых в этой области исследованиях [1], в данной работе было решено использовать наночастицы никеля, нанесенные на различные углеродные подложки (Рис. 1а). В ходе первых экспериментов было показано образование нановолокон из метана на никелевых катализаторах на оксиде графена. Интересно, что при 950°С в трубчатой печи был получен гибридный углеродный материал, состоящий из нановискеров (nanowhiskers) с длиной 350-500 нм и средним диаметром 150-200 нм с регулярной структурой трубки (Рис. 1б).

На втором этапе была проверена возможность образования углеродных наноструктур без использования углеводорода. Источником углерода в этом случае служил непосредственно углерод из подложки. Эксперимент был проведен в трубчатой печи в токе аргона в аналогичных условиях (950°С). Углеродных наноструктур на оксиде графена обнаружено не было. Поэтому было решено провести реакцию в условиях микроволнового нагрева в вакууме. В исследуемых образцах были обнаружены углеродные нановолокна с частицами катализатора на конце. Из чего сделан вывод о “top-growth” механизме их образования. На снимках ПЭМ видна частица никеля диаметром 35 нм с идущим за ней «хвостом» из углеродного волокна (Рис. 1в).

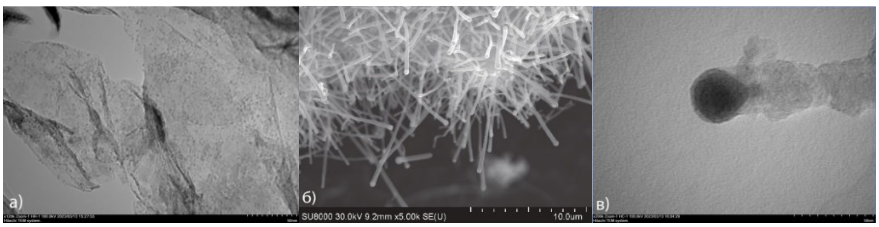


Рис. 1. а) ПЭМ изображение катализатора 10%Ni/оксид графена. Размер наночастиц никеля 5 нм; б) СЭМ изображения поверхности гибридного углеродного материала, полученного каталитическим пиролизом метана; в) ПЭМ изображение частицы Ni и углеродного нановолокна.

Список литературы

[1] E. O. Pentsak, E.G. Gordeev, V. P. Ananikov, *ACS Catalysis*. **2014**, *4*, 3806−3814.

Оптимизация реакции Бахвальда-Хартвига с точки зрения токсичности ее компонентов

А.Э. Колесников, К.С. Егорова, В.П. Анаников

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119334 Москва, Ленинский пр-кт, 47

E-mail: a.kolesnikov@ioc.ac.ru

Недавно мы разработали новый подход к оценке потенциальной опасности химических процессов для окружающей среды и человека при помощи биопрофилей (биострипов) реакций. Биопрофили позволяют оценить «общую цитотоксичность» химической реакции с использованием значений полумаксимальных цитотоксических концентраций (CC_{50}) различных ее компонентов [1]. Эффективность этого подхода была продемонстрирована для хорошо известных химических реакций, таких как реакция Сузуки, реакции Фриделя-Крафтса и Хека [2].

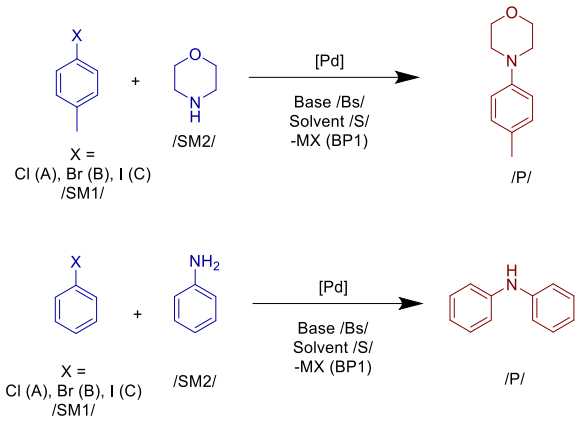


Рис 1. Модельные реакции, охарактеризованные в данной работе.

В данной работе представлены результаты оптимизации реакции Бахвальда-Хартвига с точки зрения токсичности ее компонентов с помощью биострипов и сопутствующих метрик. Мы рассмотрели более 100 путей получения 4-(*n*-толил)морфолина и дифениламина. Цитотоксичность химических веществ была изучена с использованием теста MTS на клеточной линии HEK293T. Полученные результаты будут способствовать разработке более безопасных и эффективных методов синтеза востребованных структурных мотивов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 21-13-00049).

Список литературы

[1] K. Egorova, A. Galushko,V. Ananikov, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020,** *59*, 22296-22305.
[2] E. Pentsak, L. Dzhemileva, V. D'yakonov, R. Shaydullin, A. Galushko, K. Egorova, V. Ananikov, *J. Organomet. Chem*. **2022.** *965-966*, 122319.

Инновационные веб-инструменты в химических исследованиях

Н.И. Коломоец[1,2], Д.А. Бойко[1], К.С. Козлов[1,2], А.С. Сильверстов[1,2], П.Е. Гуревич[3], Л.Е. Нерсесян[4], В.П. Анаников[1,2]

[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Ленинский пр-т., 47, Москва, 119334
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы д.1, с.3
[3]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Керченская улица, 1А, корп. 1, Москва, 117303
[4]ГОУ СУНЦ МГУ имени М. В. Ломоносова, ул. Кременчугская, д. 11, Москва, 121352

E-mail: nikita.kolomoets@chemistry.msu.ru

В современном мире, наука и технологии развиваются стремительно, и это делает важным следование новейшим инструментам и методам для повышения эффективности и точности химических исследований. В связи с этим, использование инновационных веб-инструментов является одним из наиболее перспективных направлений прогресса в данной области. Эти инструменты призваны упростить процесс исследования, обеспечить более быстрый доступ к информации и повысить точность анализа. Они доступны в различных формах, включая инструменты обработки данных, инструменты интеллектуального анализа данных и поисковые системы для научной литературы. В химических исследованиях примерами их являются аналитические инструменты для спектрального анализа, программное обеспечение для молекулярного моделирования, а также онлайн-базы данных химических соединений и реакций.

Наша лаборатория занимается разработкой инновационных веб-инструментов для химических исследований. Мы разработали несколько таких инструментов, включая бот-расписание ЯМР на базе Telegram, универсальный менеджер реактивов ReactALab и веб-приложение, которое включает в себя модель машинного обучения, способную оценить молекулярную сложность молекул в режиме реального времени.

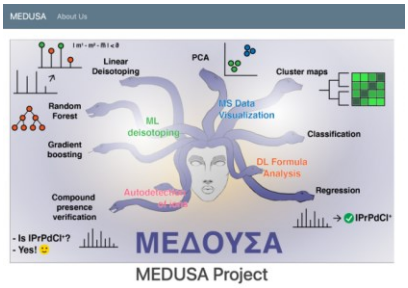


Рис 2. Интерфейс главной страницы MEDUSA Project.

Мы также разработали графический интерфейс для MEDUSA — модели, которая позволяет находить необходимые изотопные распределения в зарегистрированном масс-спектре. Наш интерфейс главной страницы MEDUSA Project (см. Рис. 1) позволяет любому пользователю легко получить нужную информацию и использовать ее в своих исследованиях.

Исследование стабильности производных фурана в различных реакционных условиях

Д.А. Колыхалов[1], А.Н. Голышева[1], Б.Я. Карлинский[1,2], В.П. Анаников[2]

[1]Тульский государственный университет, 300012 Тула, пр. Ленина, 92
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский пр., 47

E-mail: laften_71rus@mail.ru, nastyagolysheva2000@yandex.ru

Превращение возобновляемой биомассы в ценные фурановые «соединения-платформы» с их дальнейшей модификацией может стать идеальной заменой невозобновляемым ископаемым ресурсам [1]. А изучение влияния различных реакционных условий на эти «соединения-платформы» позволит проводить реакции их преобразования более эффективно, и экономически выгодно.

В работе было изучено влияние гидроксида натрия на стабильность фурфурола в различных растворителях (табл. 1).

Растворитель	**Результат**
Ацетонитрил	Конденсация с растворителем
ТГФ	Восстановление до фурфурилового спирта
Толуол	Восстановление до фурфурилового спирта
Хлористый метилен	Отсутствие взаимодействия с растворителем
Этилацетат	Отсутствие взаимодействия с растворителем

Таблица 1. Влияние растворителя.

В присутствии гидроксида натрия фурфурол вступает в конденсацию с ацетонитрилом по схеме (рис. 1). В свою очередь раствор меняет цвет с прозрачного на желтый. Скорость конденсации увеличивается с увеличением температуры.

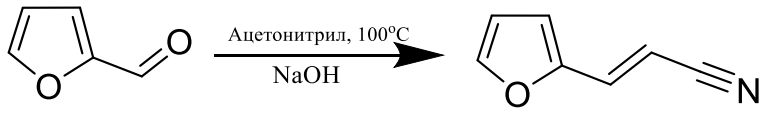


Рис. 1. Схема конденсации с растворителем.

При использовании ТГФ и толуола фурфурол под действием щелочи восстанавливается до фурфурилового спирта. При этом ТГФ обладает большей способностью к восстановлению по сравнению с толуолом. При восстановлении в ТГФ раствор меняет цвет с прозрачного на бледно-розовый. Реакционная среда с толуолом не меняет цвет. В свою очередь хлористый метилен и этилацетат под действием гидроксида натрия никак не взаимодействует с фурфуролом.

Список литературы

[1] W. Han, S. Wang, Y. Lui, C. Li, *Molecular Catalysis.* **2022**, *531*, 112698.

Аддитивные технологии для производства модульных реакторных систем проточного типа

Е.Г. Гордеев, В.А. Корабельникова, В.П. Анаников

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
119334, г. Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: korabelnikova@ioc.ac.ru

Сегодня аддитивные технологии широко применяются для производства лабораторных химических установок с целью увеличения эффективности тонкого органического синтеза. Аддитивные технологии являются универсальным инструментом для производства микрореакторов и модульных установок со сложной внутренней геометрией, изготовление которых классическими методами производства неосуществимо или труднореализуемо.

Одним из важнейших направлений применения микрореакторов в лабораторной практике является проточная химия. Известно, что непрерывный режим проведения химических процессов повышает эффективность синтеза: обеспечивает высокую управляемость и селективность процесса, повышает выход целевых продуктов, обеспечивает широкие возможности для масштабирования химического синтеза, сокращает время реакции.

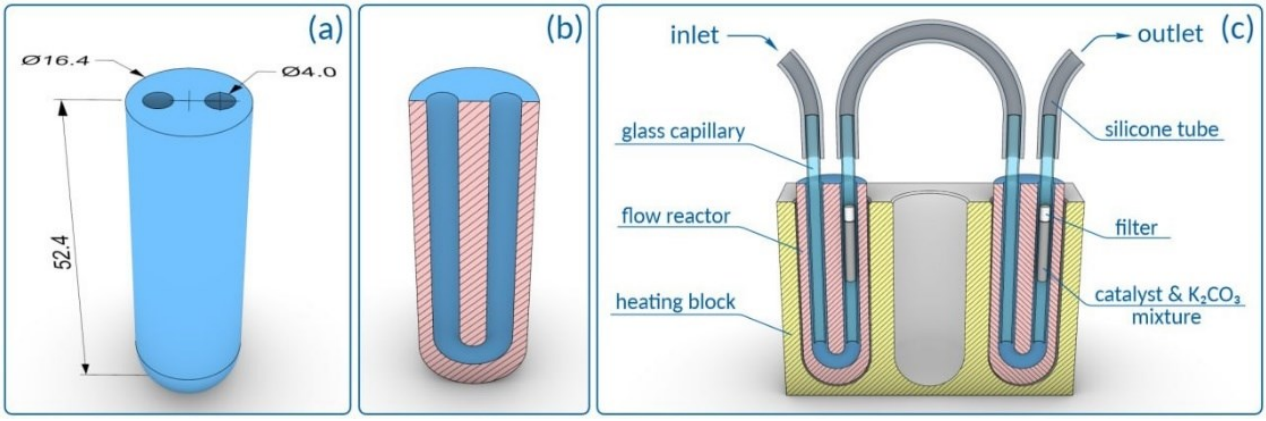


Рис. 1. Проточный реактор для процесса гидрирования дифенилацетилена: (a) 3D-модель реактора с основными размерами (мм); (b) разрез реактора; (c) разрез модульной проточной системы.

В данной работе была разработана модульная система проточного типа, состоящая из реакторов с дугообразным внутренним каналом и каталитическими картриджами (рис. 1). Каждый модуль был изготовлен аддитивным методом наплавления термопластичных материалов из полиамида и полипропилена. Применение такой модульной системы в реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена показало ее высокую эффективность [1].

Список литературы

[1] V.A. Korabelnikova, E.G. Gordeev, V.P. Ananikov, *React. Chem. Eng.* **2023**, 10.1039/D2RE00395C.

Термографический анализ прочности FFF-изделий методами машинного обучения

В.А. Корабельникова, Д.А. Бойко, Е.Г. Гордеев, В.П. Анаников

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
119334, г. Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: korabelnikova@ioc.ac.ru

Методы аддитивного производства в последние несколько лет являются одним из важнейших инструментов для создания изделий сложной формы. Наиболее распространенным методом 3D-печати является метод наплавления термопластичных материалов - FFF (Fused Filament Fabrication), что обусловлено не только доступностью FFF-принтеров, но и появлением новых высокоэффективных конструкционных материалов для 3D-печати. То есть современная FFF технология − это полноценный метод производства конечных функциональных изделий. Особенностью метода FFF является высокая шероховатость поверхности и наличие большого количества дефектов в готовом изделии, которые являются центрами концентрации механического напряжения в ходе эксплуатации изделия. Поэтому разработка методологии анализа прочности FFF-изделий является очень актуальной задачей.

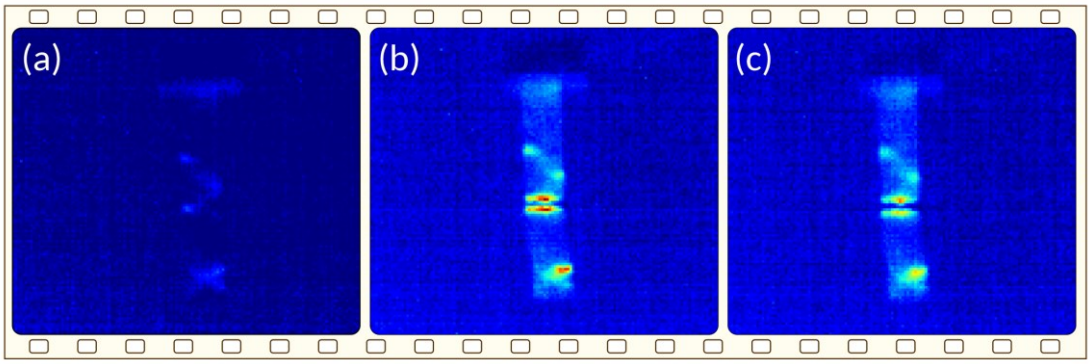


Рис. 1. Термограммы пластикового FFF-образца: (a) до разрушения, (b) в момент разрушения, (c) сразу после разрушения.

Деформация и разрушение деталей сопровождаются тепловыми эффектами, в частности локальным нагревом области разрушения. В данной работе разработана методика дистанционной технической диагностики FFF-изделий, включающая регистрацию тепловых эффектов деформируемого изделия с помощью портативной тепловизионной камеры (рис. 1) с последующим анализом термограмм методами искусственного интеллекта [1].

Список литературы

[1] D.A. Boiko, V.A. Korabelnikova, E.G. Gordeev, V.P. Ananikov, *Sci. Rep.*, **2022**, 12, 8944.

Анализ констант спин-спинового взаимодействия в спектрах непервого порядка

Е.Р. Коростелёва[1,2], А.Н. Фахрутдинов[1], В.П. Анаников[1]

[1]Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект, 47
[2]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119334, Москва, Ленинские горы, д. 1

E-mail: elena.korosteleva@chemistry.msu.ru

Анализ и интерпретация данных спектров ЯМР органических соединений – одна из наиболее частых задач, с которыми сталкиваются химики-синтетики. Полезными для расшифровки ЯМР-спектра являются не только химический сдвиг и интегральная интенсивность сигналов, но и значения констант спин-спинового взаимодействия (КССВ). По величине КССВ можно сделать вывод о значении двугранного угла между соответствующими атомами. Однако существуют спиновые системы, спектры которых не подчиняются правилам первого порядка. Например, к системе со спектром непервого порядка можно отнести 1,4-дийодбутадиен (Рис.1). В таких спектрах задача нахождения константы спин-спинового взаимодействия значительно усложняется, так как ее невозможно напрямую измерить по расстоянию между линиями. Проблема интерпретации данных приведенного спектра заключается в том, что без значений КССВ нельзя однозначно определить, спектр какого из изомеров мы наблюдаем (Рис.2).

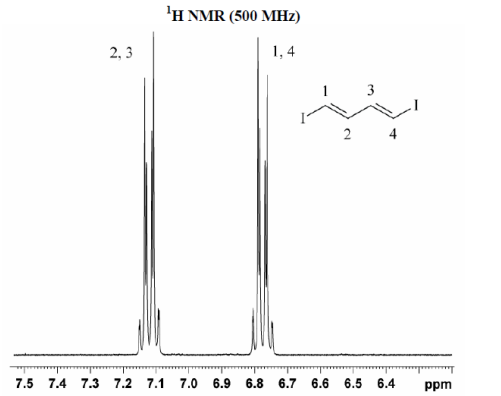


Рис.1 Спектр ^{1}H-ЯМР 1,4-дийодбутадиена [1]

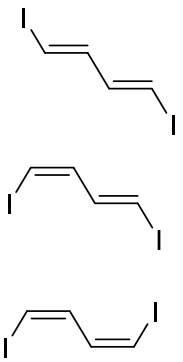


Рис. 2 Изомеры 1,4-дийодбутадиена

В данной работе показана возможность нахождения КССВ в спектрах непервого порядка с помощью программы Anatolia. [2] Из ^{1}H-ЯМР спектров для соответствующих изомеров были рассчитаны КССВ и выполнено отнесение сигналов. Для проверки соответствия рассчитанных констант с реальными, были смоделированы сигналы соответствующих протонов.

Список литературы

[1] V. P. Ananikov, A. S. Kashin, O. V. Hazipov, I. P. Beletskaya, Z. A. Starikova, *Synlett,* **2011,** *14*, 2021-2024.
[2] D. A.Cheshkov, D. O.Sinitsyn, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **2020,** *100*, 61-96.

Кремниевые радикалы в металлокомплексном фотокатализе

<u>В.В. Кошлань</u>[1,2], Н.С. Шлапаков[2], А.Д. Кобелев[1,2], В.П. Анаников[2]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы д.1, с.3
[2]Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, Ленинский проспект, 47, стр.1

E-mail: svcrossover@mail.ru

Связь C(sp^3)-Hal является распространенным, легкодоступным и стабильным фрагментом, который можно ввести как на поздней, так и на ранней стадии полного синтеза, и особенно это полезно для нужд фармацевтической химии. Потенциал функционализации этого фрагмента в настоящее время раскрыт не полностью из-за осложнений, связанных с конкурирующим процессом β-элиминирования при использовании классического металлокомплексного катализа. Одним из решений этой проблемы является создание *in situ* углерод-центрированного радикала путем переноса атома галогена (ХАТ). Перспективным и развивающимся направлением в этой области являются каталитические системы, в которых ХАТ происходит с участием кремниевых радикалов. Данные системы основаны на генерировании кремниевого радикала за счёт фотокаталитического окисления атома кремния или соседнего атома с последующей перегруппировкой в кремниевый радикал, который в дальнейшем способствует активации галогеналкана и последующей реакции согласно рисунку 1 [1-4].

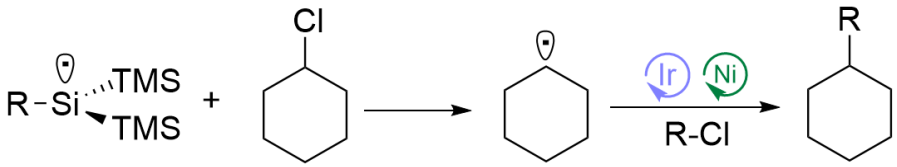


Рис. 1. Схема получения алкильных радикалов.

Список литературы

[1] Sakai H. A. et al., *Journal of the American Chemical Society*. **2020**, *142*, 11691-11697.
[2] Garry O. L. et al., *Journal of the American Chemical Society*. **2023**, *145*, 3092-3100.
[3] Smith R. T. et al., *Journal of the American Chemical Society*. **2018**, *140*, 17433-17438.
[4] Dow N. W., Cabré A., MacMillan D. W. C, *Chem.* **2021**, *7*, 1827-1842.

Изучение строения комплекса Pt_2dba_3 с помощью спектроскопии ЯМР

Н.С. Куликовская, Е.Э. Ондар, А.М. Перепухов, А.Ю. Костюкович, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский проспект 47

E-mail: n.kulikovskaya@ioc.ac.ru

Комплекс Pt_2dba_3 широко используется как источник частиц платины и как предшественник некоторых соединений платины. Существуют примеры применения экого комплекса в каталитических целях.[1] Спектроскопия ЯМР использовалась для изучения строения комплекса в растворе. Было предложено пошаговое руководство для анализа комплекса.[2] С помощью серии экспериментов ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{1}H-^{1}H COSY, ^{1}H-^{13}C HSQC, ^{1}H-^{13}C HMBC, ^{1}H-^{1}H NOESY, ^{195}Pt{1H}, ^{1}H-^{195}Pt HMBC) и использования дейтериевых меток было проведено полное отнесение олефиновых протонов и установлена конформация лигандов dba в комплексе, а так же их пространственное расположение.

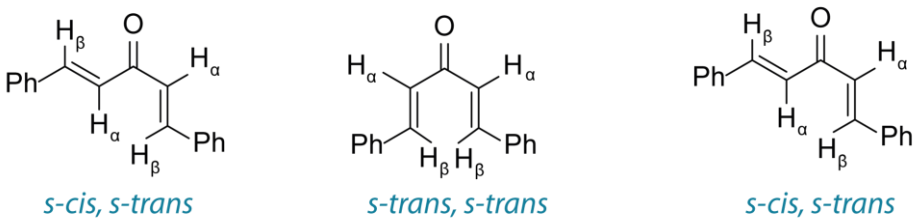


Рис 1. Конформации лиганда dba в комплексе Pt_2dba_3.

Список литературы

[1] C. H. Schuster, B. Li and J. P. Morken, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 7906–7909.

[2] A. R. Kapdi, A. C. Whitwood, D. C. Williamson, J. M. Lynam, M. J. Burns, T. J. Williams, A. J. Reay, J. Holmes, I. J. S. Fairlamb, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8388–8399.

Исследование формирования биопленок бактерий Staphylococcus на разных видах пластика с помощью сканирующей электронной микроскопии

С.К. Курбаналиева, Л.У. Джемилева, Д.В. Провоторова, В.П. Анаников

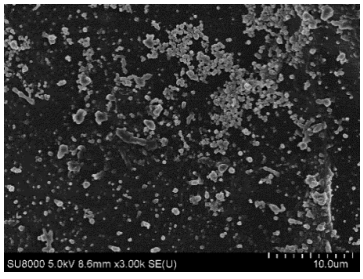
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: saniyatkurbanalieva@ioc.ac.ru

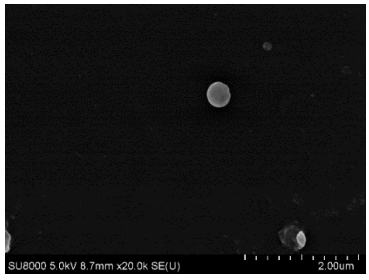
Staphylococcus aureus является одним из основных патогенов человека, вызывающих легкие поверхностные инфекции и тяжелые инвазивные инфекции, угрожающие жизни людей, приводящие к значительной заболеваемости и смертности. *Staphylococcus aureus* растет на живых или инертных поверхностях в виде биопленок, которые представляют собой сообщество, содержащее плотно упакованные клетки, окруженные самосекретирующимся матриксом. Большой проблемой является биокоррозия пластика, использующегося в медицине (соединительные трубки, протезы, ортопедические предметы, катетеры) [1]. Поэтому целью данной работы является исследование биообрастания различных видов пластика бактериями *Staphylococcus aureus.* Все образцы пластиков были напечатаны с помощью 3D-принтера, находящегося в ИОХ РАН.

Для исследования было выбрано 10 различных пластиков, которые чаще всего используются как в медицине, так и в промышленности. По полученным фотографиям на сканирующем электронном микроскопе (SEM) можно отметить, что бактерии неравномерно распределяются на поверхности пластика. Спустя 20 часов роста количество клеток на большинстве образцов очень мало, из чего следует два суждения– либо недостаточное количество времени для образования биопленки (от 2х суток), либо плохая адгезия к поверхности пластиков.

К примеру, на поверхности полиамида (ePA) обнаружено большое скопление бактерий, а на термопластичном полиуретане (TPU) их практически нет (рис. 1).



а



б

Рис. 1 Фотографии пластиков, полученных с помощью SEM: а- ePA, б - TPU

Список литературы

[1] H. Mu, J. Tang, Q. Liu, C. Sun, T. Wang, J. Duan, *Sci. Rep*. **2016**, *6*, 18877.

Синтез кремнийорганического антибактериального материала на основе октенидина дигидрохлорида

Е.А. Ланцова[1], О.А. Каманина[1], Е.А. Саверина[1,2]

[1]Тульский государственный университет, 300012 Тула, пр. Ленина, 92
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский пр., 47

E-mail: e.a.lantsova@tsu.tula.ru

Постоянное выявление новых случаев резистентности бактерий к антибактериальным препаратам представляет серьезную угрозу для здоровья человека [1]. Большинство дезинфицирующих средств для борьбы с микроорганизмами создано на основе четвертичных аммониевых соединений (ЧАС). Традиционное применение приводит к увеличенному расходу ЧАС, к увеличению резистентности бактерий и загрязнению окружающей среды. Решением может быть иммобилизация ЧАС на поверхности наночастиц или полимерной основы [2].

В ходе работы была сформирована матрица с соотношением МТЭС/ТЭОС 85/15, и определено высвобождение октенидина при разбавлении дистилированной водой (рис. 1).

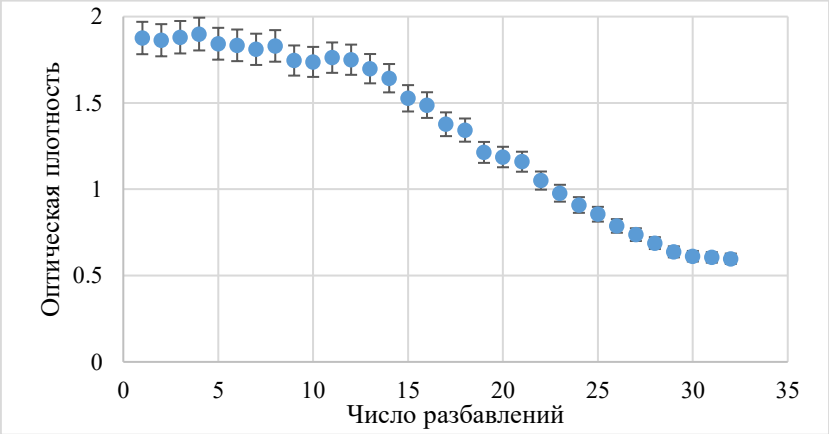


Рис. 1. Высвобождение октенидина (ОКТ) из золь-гель материала.

Наиболее высокая концентрация ОКТ в растворе достигается через 70 часов эксперимента (после 7 разбавления). Затем наблюдается плавный спад концентрации ОКТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме «Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокомпозитных материалов» (FEWG-2021-0011).

Список литературы

[1] A.Penesyan,; S. S. Nagy,; S.Kjelleberg,; M. R. Gillings,; I. T. Paulsen, *Biofilms Microbiomes.* **2019**, *5,* 34.
[2] V. Dubovoy; A. Ganti; T. Zhang; H. Al-Tameemi; J.D. Cerezo; J.M. Boyd; T. Asefa. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140,* 13534–13537.

Моделирование точек ферментативной активности активированной природными красителями кумаринами С-314, С-334 и С-525 хемилюминесценции под действием комплекса цитохрома С с кардиолипином

И.Н. Левченко[1], В.С. Панкратов[2], Г.К. Владимиров[3], И.В. Володяев[4]

[1]Российский Национальный Исследовательский Медицинский Университет им. Н.И. Пирогова, 117513, Москва, ул. Островитянова, 1с7
[2]Московский Авиационный Институт, 125080, Москва, Волоколамское шоссе, 4
[3]Первый МГМУ им. И.М, Сеченова, 119048, Москва, ул. Трубецкая, 8с2
[4]Московский Государственный Университет, Биологический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы, 1с12

E-mail: irnlevchenko@yandex.ru

ХЛ, активированная кумаринами С-314, С-334 и С-525 имеет интенсивность в ~1500, ~1600, ~2000 раз выше, чем спонтанная ХЛ липидов, при этом не отличается от нее по параметрам кинетических кривых и может быть использована для решения поставленной задачи сравнения моделирования количества и величины точек ферментативной активности активированной кумаринами С-314, С-334 и С-525 хемилюминесценции под действием комплекса цитохрома *С* с кардиолипином как катализатора. На основании анализа параметров комплекса CytC-CL, как катализатора, кумарина С-314, кумарина С-334, кумарина С-525, пероксидазы хрена и люминола, проведены исследования сравнения сенсибилизирующей способности кумаринов С-314 , С-334 и С-525, как физических активаторов с целью уточнения значений и количества точек ферментативной активности.

Комплекс CytC-CL является катализатором и отличается от нативного CytC по следующим свойствам: (1) обладает флуоресценцией тирозиновых и триптофановых остатков; (2) теряет поглощение в полосе Соре (405–410 нм), отражающей наличие связи *Fe*(*heme*)···*S*(*Met*80); (3) обладает ферментативной активностью и катализирует образование липидных радикалов в мембране, которые запускают цепной процесс перекисного окисления липидов. Данный процесс можно наблюдать по ХЛ, как нативной, так и активированной, так же определять количество и величину точек ферментативной активности.

Для того чтобы сделать моделирование величины и количества точек ферментативной активности, нужно учесть, что: (a) ферментативная активность зависит как от концентрации CytC, так и от соотношения определяющего процент абсолютного количества денатурированной формы; (b) величина точек ферментативной активности наблюдалось при усилении ХЛ; (c)механизм усиления ХЛ – перенос энергии от молекулы кетона в электронно-возбужденном состоянии на флуоресцентный уровень природного красителя кумарина С-314,природного красителя кумарина С-334 или природного красителя кумарина С-525.

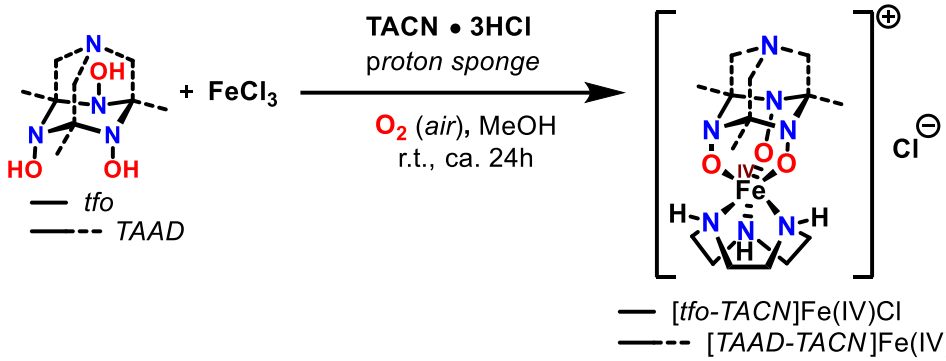
Новые комплексы Fe(IV) с циклическими трис-гидроксиламинами как катализаторы аэробного окисления тиолов

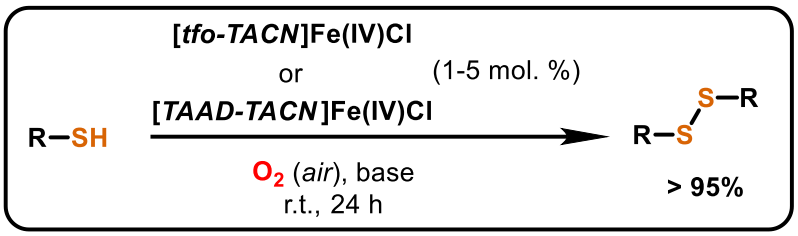
В.К. Лесников, И.С. Голованов, А.Ю. Сухоруков

Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

E–mail: lesnikovvladislav@mail.ru

Высоко-валентные комплексы железа играют важную роль в активации кислорода в каталитических циклах биологических процессов. Несмотря на то, что большинство неприродных комплексов железа в высокой степени окисления являются нестабильными в обычных условиях в воде, нам удалось синтезировать и охарактеризовать новые стабильные Fe(IV) комплексы с трис-гидроксиламиновыми лигандами (*tfo*, TAAD). Эти комплексы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях аэробного окисления тиолов в дисульфиды, имитируя действие природного энзима тиол-оксидазы[1,2].





Преимуществом полученных комплексов Fe(IV) является их высокая эффективность, сравнительная простота синтеза, возможность использования в гетерогенном катализе, проведение процесса с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха, отсутствие процессов переокисления тиолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-03-00510_а).

Список литературы

[1] I. S. Golovanov, R. S. Malykhin, V. K. Lesnikov, Y. V. Nelyubina, V. V. Novikov, K. V. Frolov, et al., *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 5523. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 5523.
[2] I. S. Golovanov, A. V. Leonov, V. K. Lesnikov, E. V. Pospelov, K. V. Frolov, A. A. Korlyukov, et al., *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 4284.

Синтез новых моно-, ди- и тетраазид производных каликс[4]аренов со свободными гидроксильными группами: синтез, свойства и дальнейшая модификация

Е.Г. Макаров[1], К.И. Акйол[1], З.Э. Исхакова[1], Д.А. Миронова[1], И.М. Билюкова[1], В.А. Бурилов[1], Д.Р. Исламов[1,2], С.Е. Соловьева[1,2], И.С. Антипин[1,2]

[1]ФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический институт им. А.М. Бутлерова, 420111, Казань, ул. Кремлёвская, 29/1
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8

E-mail: EgGMakarov@kpfu.ru

Химия каликсаренов (циклические макромолекулы, состоящие из четырех фенольных фрагментов) является одной из самых активно развивающихся отраслей современной органической химии. Наличие структуре данных соединения свободных гидроксильных групп на нижнем и введение азидных групп на верхний обод открывает возможность получения перспективной синтетической платформы ввиду её легкой модификации любыми функциональными фрагментами.

В результате данной работы была разработана методика получения моно- и диазид производных каликс[4]аренов (**1** и **2**) со свободными гидроксилами с использованием бензоильной защиты. Так же была сформулирована стратегия синтеза тетраазид-производного каликс[4]арена **3**. На основе макроцикла **1** с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения была продемонстрирована возможность получения трис-производных каликс[4]аренов **4**; на основе макроцикла **2** были подобраны условия ковалентной модификации нижнего обода каликсареновой платформы; на основе тетраазидсодержащего макроцикла **3** были получены водорастворимые каликсарен-арилтриазолы **6,** содержащие разное количество амино-групп (рис. 1).

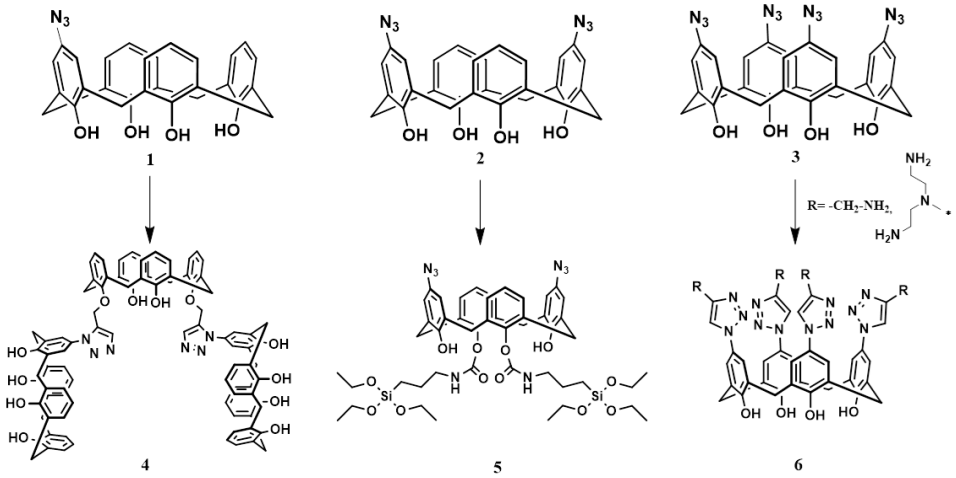


Рис. 1. Синтез азидсодержащих макроциклов и их дальнейшая функционализация.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 21-73-10062).

Синтез и изучение фотофизических свойств замещенных бис-арилаценафтеновых комлексов цинка

<u>В.С. Михайленко</u>[1,2], М.В. Грудова[1], Д.О. Прима[1], В.П. Анаников[1]

[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 47

[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы д.1, с.3

E-mail: mikhaylenkovs@gmail.com

Химия замещенных бис-(арил)аценафтеноводиииминовых (BIAN) комплексов цинка активно изучается в течение последних двух десятилетий благодаря широкому применению самих комплексов и их производных в различных областях, таких как производство OLED-фотоэлектронных устройств, а также в качестве катализаторов в реакциях полимеризации, в том числе сополимеризации, восстановления двойных C=C и C=N связей, C-S кросс-сочетания, а также для переработки CO_2 в циклические карбонаты [1-6]. Благодаря простоте методик получения Zn/BIAN комплексов, свойства получаемых соединений могут быть легко настроены путём варьирования заместителя при атоме азота в целевых комплексах [1].

В данной работе мы синтезировали ряд Zn/BIAN комплексов с различными заместителями при атоме азота с помощью достаточно простой и эффективной методике с выходами 40-60% (рис. 1).

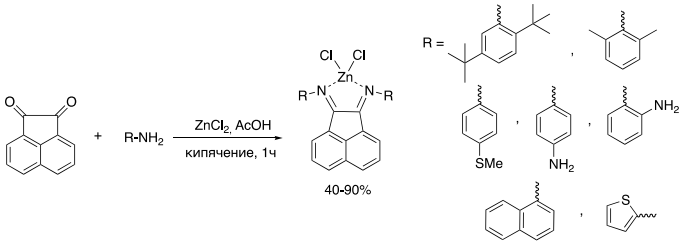


Рис. 3. Синтез Zn-BIAN комплексов.

Синтезированные нами комплексы цинка представляют собой перспективный класс соединений, потенциально пригодных для использования в качестве инновационных фотолюминесцентных материалов, свойства которых могут быть легко модифицированы при добавлении различных растворителей (таких как диметилсульфоксид, дихлорметан, вода).

Список литературы

[1] Evans D. A. et.al. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 11984-11996.
[2] Zakrzewska M. E. et al. *New J Chem.* **2023**. Advance article.
[3] Wang X. et.al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 20687-20698.
[4] Talukder M. M. et al. *Organomet.* **2020**, *40*, 83-94.
[5] Van Asselt R. et. al. *J. of mol. Cat.* **1991**, *65*, L13-L19.
[6] Saini A. et al. *Org. biomol. chem*. **2018**, *16*, 9368-9372.

Несимметричные PCN пинцерные комплексы никеля на основе бензотиазола и пиразола для процесса олигомеризации этилена

И.К. Михайлов[1,2], А.А. Кагилев[1,2], З.Н. Гафуров[2], Д.Г. Яхваров[1,2]

[1]Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008 г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук», 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

tiimhailovilya@gmail.com

Несимметричные PCN пинцерные лиганды сочетают в себе уникальные свойства обоих классов пинцерных лигандов на основе азота (NCN) и фосфора (PCP). Сочетание данных свойств позволяет получить селективные гомогенные катализаторы различных процессов [1]. В данной работе мы описываем получение и каталитическую эффективность несимметричных пинцерных комплексов никеля с фрагментами бензотиазола [(^{BzTz}PCN)NiX] и пиразола [(^{Pyr}PCN)NiX], где X = F, Cl, Br, I (рис. 1).

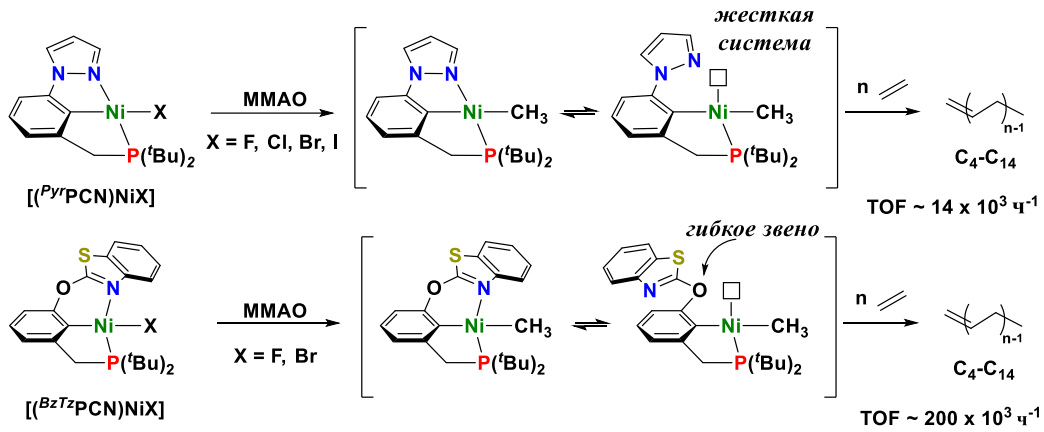


Рис. 1. Несимметричные PCN пинцерные комплексы никеля(II) в процессе олигомеризации этилена.

Активированные метилалюмоксаном (MMAO) PCN пинцерные комплексы никеля(II) способны образовывать каталитически активные частицы и олигомеризовать этилен с образованием линейных альфа-олефинов фракций C_4-C_{14} [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (проект № 4078.2022.1.3).

Список литературы

[1] Gafurov Z.N., Kantyukov A.O., Kagilev A.A., Kagileva A.A., Sakhapov I.F., Mikhailov I.K., Yakhvarov D.G. *Molecules*, **2021**, *26*, 4063.

[2] Gafurov Z.N., Zueva E.M., Bekmukhamedov G.E., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Mikhailov I.K., Yakhvarov D.G. *J. Organomet. Chem*., **2021**, *949*, 121951.

Применение новых фуранкарбоксилатных комплексов меди(II) в качестве предшественников катализаторов в процессах селективного гидрирования диеновых углеводородов

К.А. Кошенскова[1], Д.Н. Небыков[2], А.В. Развaляева[2], И.Л. Еременко[1], И.А. Луценко[1]

[1]ИОНХ РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31
[2]ВолгГТУ, 400005, Волгоград, пр. Ленина, 28

E-mail: nervwho@gmail.com

Современное развитие химической промышленности трудно представить без катализаторов, что позволило не только упростить технологические процессы, но и повысить их эффективность и производительность. Для процессов гидрирования/дегидрирования применяются катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd и др.), обладающие высокой активностью, но являющимся довольно дорогостоящими, что побуждает ученых искать более доступные аналоги на основе 3d-металлов, например, Cu, Co, Ni [1].

Цель данного исследования заключалась в разработке подходов синтеза карбоксилатных комплексов меди(II) с 2-,3-фуранкарбоновыми (2Hfur) и 5-нитро-2-фуранкарбоновой (Hnfur) кислотами в сочетании с N-донорными лигандами (2-,4-аминопиридин (2-,4-NH_2py), имидазол (Im), 4-фенилпиридин (phpy)), определение их структуры и изучение каталитической активности полученных на их основе наночастиц меди в процессах гидрирования связи –C=C– на примере дициклопентадиена (DCPD).

Был получен ряд моноядерных комплексов меди(II) состава $[Cu(fur)_2(L)_2(H_2O)_x]$, где x=0,1; 2fur: 2-NH_2py (**1**), 4-NH_2py (**2**), Im (**3, 4** (с MeCN)); nfur: phpy (**5**); 3fur: Im (**6**), phpy (**7**). Все соединения выделены в виде монокристаллов, структура определена методом РСА, чистота подтверждена CNH-анализом и методом РФА. Каталитическая активность **1** - **7** была исследована при восстановлении двойной связи DCPD. Катализатор получен восстановлением комплексов, осажденных на γ-Al_2O_3, до металлической меди. Найдено, что образцы **3-7** проявляют высокую селективность (до 100%) в условиях непрерывного гидрирования даже при высоких значениях конверсии (до 100%) и избытке водорода. Активность соединения **1** и **2**, напротив, оказалась значительно ниже даже образца сравнения из $CuCl_2$, для которого конверсия DCPD не превышала 7%.

Таким образом, проведенные исследования показали корреляцию между составом комплекса и каталитической активностью, детерминирующие в конечном итоге свойства будущего катализатора.

Список литературы

[1] K.A. Koshenskova, I. A. Lutsenko, D. N. Nebykov et al. *Polyhedron.* **2023**, *230*, 116208-116214.

Экспериментальное изучение и DFT-моделирование механизма катализируемого иодидами Pt^{II} кросс-электрофильного C-C сочетания

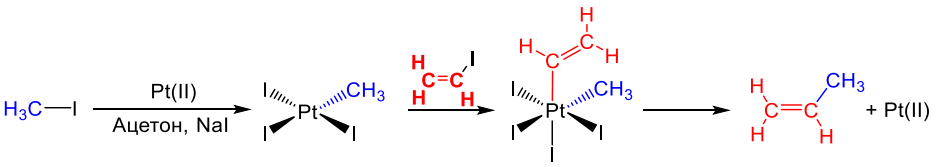
Д.В. Никитенко, Т.В. Краснякова, С.А. Митченко

Институт физико-органической химии и углехимии, 283111, Донецк, ул. Р.Люксембург, 70

e-mail: nykytenko.dv@gmail.com

В последние десятилетия катализируемые переходными металлами реакции кросс-сочетания стали универсальным синтетическим приемом конструирования C-C связей и продемонстрировали широкое применение при получении фармацевтических препаратов, биологически активных соединений, агрохимикатов, натуральных продуктов и функциональных материалов [1]. Ключевыми интермедиатами таких реакций являются *бис*-органильные комплексы переходных металлов, способные распадаться с образованием продуктов C-C сочетания. Такие комплексы могут формироваться путем органилирования металлического центра, например, последовательным окислительным присоединением двух различных электрофилов.

В качестве катализаторов реакций C-C сочетания широко используются [2] комплексы никеля и палладия со стабилизирующими лигандами – NHC, бипиридиновыми, фосфиновыми и т.п., что в итоге существенно усложняет и удорожает процесс. Простые иодидные комплексы платины лишены этих недостатков и достаточно просты в обращении. Их использование в системе Pt^{II}-NaI-CH_3I-C_2H_3I-ацетон позволило нам реализовать кросс-электрофильное $C(sp^2)$-$C(sp^3)$ сочетание.



Конкурентно получается продукт $C(sp^2)$-$C(sp^2)$ сочетания бутадиен.

В докладе будет представлен механизм реакции, обоснованный результатами экспериментов и квантово-химическим моделированием возможных путей образования продуктов.

Список литературы

[1] L.-J. Cheng, N. P. Mankad, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8036-8064.
[2] X. Pang, X. Peng, X.Z. Shu, *Synthesis*. **2020**, *52*, 3751-3763.

Каталитические домино-реакции циклических нитронатов для получения биологически активных пирролизидинонов

<u>И.В. Окладников</u>, А.Ю. Сухоруков

[1]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119334 г.Москва, Ленинский проспект, 47
[2]РХТУ имени Д.И.Менделеева, 125047 г.Москва, пл. Миусская 9

E-mail: ivo-03@yandex.ru

Концепция домино-реакций в настоящее время рассматривается как один из основных способов упрощения синтеза сложных органических молекул. В нашей лаборатории был предложен новый подход к стереоселективному синтезу пирролизидинонового фрагмента, в основе которого лежит получение соответствующего шестичленного циклического нитроната и его последующая каталитическая домино-рециклизация в атмосфере водорода. На основе предложенной домино-стратегии нами был разработан регио- и стереоселективный асимметрический синтез высокоактивного hNK_1 антагониста **Merck-1** [1]**.** Также похожие каталитические домино-превращения были разработаны и реализованы в ряду изоксазолин-*N*-оксидов (рис.1).

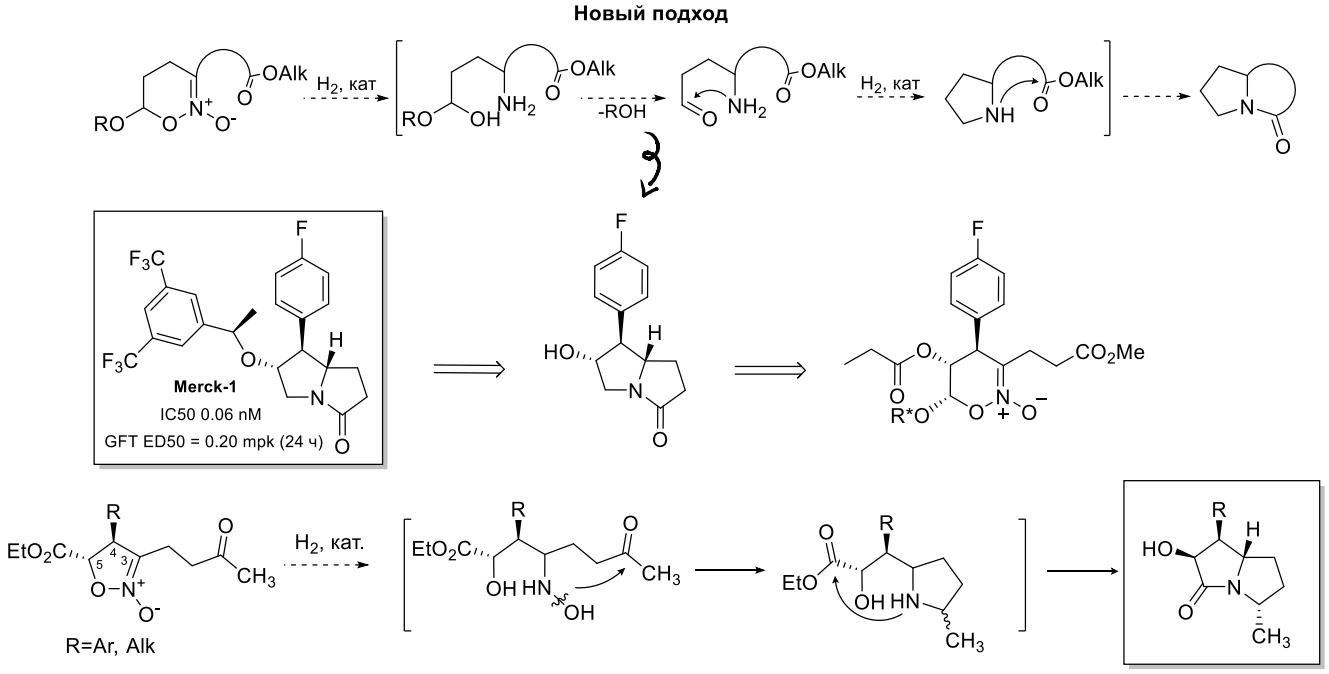


Рис. 1. Домино-стратегия синтеза пирролизидинонов

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МД-3478.2022.1.3).

Список литературы

[1] I.V. Okladnikov, Ya.D Boyko, Yu.V. Nelyubina, S.L. Ioffe, A.Yu. Sukhorukov, *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, e20220079.

Pt_2dba_3 как аналог катализатора Карстеда для гидросилилирования алкинов и алкенов

Е.Э. Ондар, Ю.В. Бурыкина, А.Ю. Костюкович, В.П. Анаников

[1]*Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 47*

E-mail: evg_ondar@ioc.ac.ru

Гидросилилирование алкинов и алкенов – это подход к синтезу органофункциональных силанов и силиконов, широко используемых в промышленности. Разработка катализаторов на основе недрагоценных металлов продвигается вперед, однако промышленность по-прежнему полагается на платиновые системы.

Многие стабильные и каталитически активные платиновые комплексы вдохновлены структурой катализатора Карстеда (Pt_2dvtms_3). Другим комплексом, подобным Pt_2dvtms_3, является трис(дибензилиденацетон)диплатина(0), или Pt_2dba_3 (Рис. 1). Широко используемый в качестве источника платиновых частиц, Pt_2dba_3 оказался удобнее в применении, чем Pt_2dvtms_3. Это стабильное темное твердое вещество, получаемое из доступных реагентов, и используемое в изготовлении различных катализаторов и функциональных материалов. Насколько нам известно, работы по использованию Pt_2dba_3 в качестве катализатора без дополнительных лигандов в гидросилилировании алкинов и алкенов ранее не сообщались.

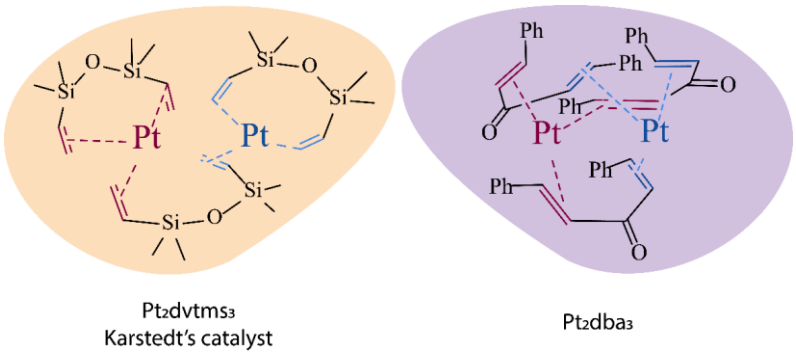


Рис. 1. Структуры катализатора Карстеда и Pt_2dba_3.

В данной работе мы исследовали каталитическую активность Pt_2dba_3 в реакции гидросилилирования алкенов и алкинов. Проведены эксперименты для изучения механизма и эволюции катализатора в ходе реакции. В результате получены доказательства динамического типа каталитической системы Pt_2dba_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ (грант 22-73-10109).

Синтез и исследование –F, -Cl, -Br и -CF_3 замещенных Pd/NHC комплексов

<u>Р.О. Паньков</u>, Д.О. Прима, А.Ю. Костюкович, М.Е. Миняев, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119334, Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: rpankov@ioc.ac.ru

Из-за широкого диапазона возможностей настройки лигандов NHC разработка и использование комплексов Pd / NHC являются перспективным направлением развития каталитической химии. В результате растет интерес к изучению модификаций комплексов Pd/NHC. Однако количество известных комплексов Pd/NHC с акцепторными заместителями до сих пор ограниченно. В предыдущих исследованиях было показано, что включение атома фтора в комплекс Pd/NHC лишь незначительно влияет на его свойства [1]. В настоящем исследовании синтезирован ряд новых комплексов Pd/NHC, содержащих заместители F, Cl, Br и CF_3 в *o*-, *m*- и *p*-положениях фенильного кольца.

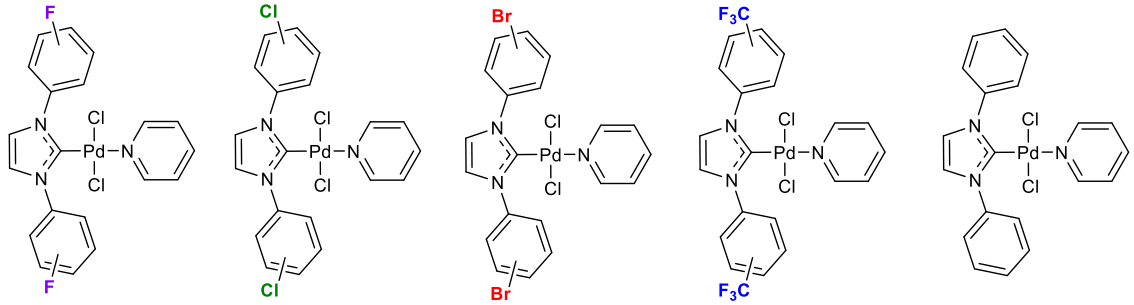


Рис. 1. Полученные Pd/NHC комплексы.

Полученные катализаторы были протестированы в реакции C-C кросс-сочетания Мизороки-Хека. Методами DFT и рентгеноструктурного анализа были получены данные об электронном и структурном строении комплексов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (НШ-5199.2022.1.3).

Список литературы

[1] D. Prima, R. Pankov, A. Kostyukovich, M. Minyaev, J. Burykina, V. Ananikov // *Dalton Trans.* **2022,** *51*, 9843-9856

Теоретическое исследование двумерных металл углеродных структур для фотоиндуцированных химических реакций

З.И. Попов, Е.В.Суханова

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

E-mail: zipcool@bk.ru

Активные формы кислорода (АФК) определяются как относительно короткоживущие молекулы, содержащие атомы кислорода, с периодом полураспада в диапазоне от наносекунд до нескольких часов. В настоящее время растет интерес к изучению роли АФК во многих биологических и фотохимических процессах. Для этого исследуются органические, неорганические и гибридные наноматериалы с окислительно-активными свойствами с целью получения многофункциональных наноматериалов для биологических или фотохимических применений, например, в качестве антиоксидантов (активность по удалению АФК) или противомикробных препаратов, катализаторов или для фотодинамической терапии (активность, генерирующая АФК).

В работе проведено теоретическое исследование свойств углеродных структур на основе графена (монослой графена с дефектом Стоуна-Уэльса, реконструированная моновакансия и дивакансия в форме дефектов 585 и 555777), функционализированных циклопентадиенильными комплексами (MCp) переходных металлов (M = Fe, Co, Cr, Ni, V). Квантово-механические расчеты были выполнены с помощью метода функционала электронной плотности (DFT) [5,6] в программном пакете VASP.

Анализ электронных зонных структур показал, что наличие MCp фрагмента в структуре дефектного графена приводит к появлению дополнительных уровней энергии. Рассмотренные в работе структуры демонстрируют увеличение интенсивности спектров экстинкции в области длин волн выше 150 нм по сравнению с бездефектным графеном, что указывает на возможность данных структур поглощать излучение в видимом диапазоне света, а значит рассмотренные материалы перспективны для применения в фотоиндуцированных реакциях с участием активных форм кислорода (АФК). Для исследования возможности использования рассмотренных структур в реакции образования АФК были рассчитаны энергии связи промежуточных соединений и построены координаты реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 21-73-20183).

Список литературы

[1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*. **1964**. *136*, № 3B. P. B864–B871.
[2] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**. *140*, № 4A. P. A1133–A1138.

Каталитическая восстановительная циклизация оксимов 1,5-дионов как новый метод синтеза насыщенных азотистых гетероциклов

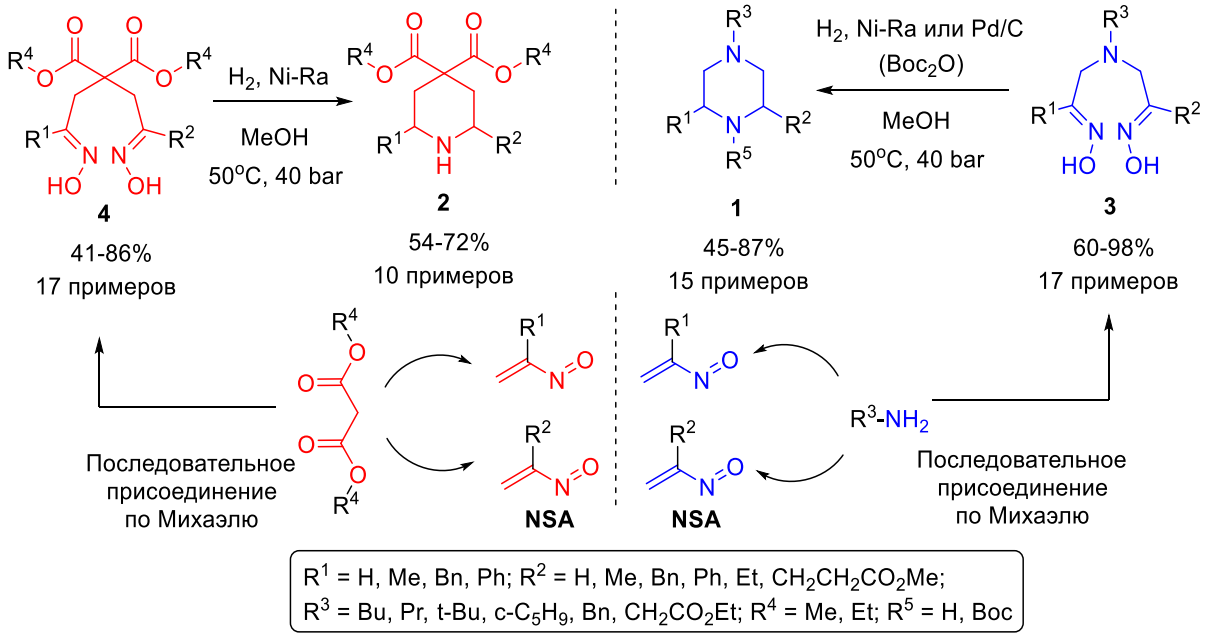
Е.В. Поспелов[1,2], **А.Ю. Сухоруков**[2,3]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, г. Москва, Ленинские горы, 1
[2]Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 47
[3]РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., 9

E-mail: evpospelov@ioc.ac.ru

Замещенные азотистые гетероциклы, например, пиперазины или пиперидины, часто используются как полупродукты в синтезе различных биологически-активных соединений.

Нами предложен новый перспективный подход к синтезу N-алкилпиперазинов **1** и пиперидинов **2** [1]. Ключевой стадией синтеза является каталитическая восстановительная циклизация несимметричных 1,5-диоксимов **3** и **4**. Необходимые диоксимы **3** и **4** были получены путем последовательного присоединения по Михаэлю двух молекул нитрозоалкенов **NSA** к диалкилмалонатам или алкиламинам. В качестве стабильных эквивалентов **NSA** были использованы их устойчивые нитрозоацетали N,N-бис(силокси)енамины, позволяющие генерировать нитрозоалкены в мягких условиях под воздействием нуклеофилов.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МД-3478.2022.1.3).

Список литературы

[1] E. Pospelov, Y. Boyko, S. Ioffe, A. Sukhorukov, *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 2557.

Исследование солей фосфония в качестве огнеупорных пропиток тканей

М.А. Потапкин, Д.М. Архипова, В.П. Анаников

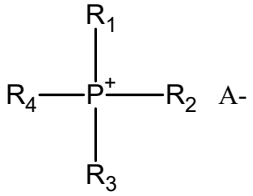
ИОХ РАН, 119334 Москва, Ленинский пр-кт, дом 47

E-mail: potapkinmixa@mail.ru

Фосфорорганические соединения на основе пятивалентного фосфора известны в качестве пламегасителей [1].

В последнее десятилетие ионные жидкости активно исследуются как огнеупорные добавки к различным материалам из-за ряда уникальных особенностей: высокая термическая стабильность, низкая летучесть, относительно низкая реакционная способность, низкая токсичность [2-5].

В связи с этим представляет интерес изучение солей фосфония в качестве пламегасящих пропиток тканей, так как такие вещества обладают всеми плюсами фосфорорганических антипиренов, и при этом появляются новые возможности, например, использование более безопасного и стабильного аниона ввиду наличия фосфора в катионе, что может значительно улучшить характеристики и снизить токсичность данных соединений. Общая формула фосфониевых ионных жидкостей приведена на рис. 1.



A^- - анион, R_1, R_2, R_3, R_4 – алифатические или ароматические заместители

Рис. 1. Общая формула фосфониевых ионных жидкостей.

В рамках работы планируется синтез солей фосфония и исследование огнестойкости пропитанных ими текстильных тканей; изучение морфологии тканей с помощью сканирующего электронного микроскопа до и после пропитки, а также после сжигания для установления влияния солей фосфония на микроуровне.

Список литературы

[1] E.D. Weil, S.V. Levchik. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. **2017**, *15*, 5 ed.
[2] Zh.X. Zhang, J. Zhang, B.-X. Lu, *Compos. B. Eng.* **2012**, *43(2)*, 150-158
[3] I. van der Veen, J. de Boer, *Chemosphere*. **2012**, *88(10),* 1119-115
[4] R. Sonnier, L. Dumazert, S. Livi, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *134,* 186-193,
[5] S. Latif, A. Boukhriss, S. Saoiabi, *Polym. Bull*. **2022**, *79(10)*

Углеродный материал из 1,4-дииодбута-1,3-диена и карбида кальция: синтез и исследование свойств

А.Н. Потороченко, К.С. Родыгин

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504, Петергоф, Университетский пр., 26

E-mail: st096921@student.spbu.ru

Электропроводящие органические полимеры вызывают значительный интерес за счет своих уникальных физико-химических свойств. Синтез новых органических полимеров с заданным строением – актуальная задача для исследователей. Целью настоящей работы является получение и исследование физико-химических свойств полимерного углеродного материала диенинового строения в ходе реакции Соногаширы между 1,4-дииодбута-1,3-диеном и ацетиленом, генерируемым из карбида кальция *in situ* (рис. 1).

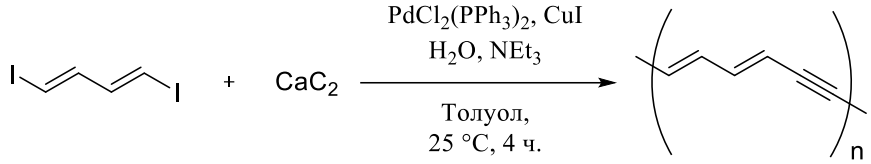


Рис.1. Реакция между 1,4-дийодбута-1,3-диеном и карбидом кальция.

Образующийся резиноподобный полимер не растворяется в органических растворителях, а при высыхании необратимо теряет свою упругость и эластичность, превращаясь в темный порошок. Длительное хранение и исследование затрудняется за счет быстрого окисления кислородом воздуха, характерного для полимеров подобного строения. Материал является высокоэнергетическим и сгорает в пламени горелки со вспышкой. Исследована морфология материала с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2). Элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал высокое содержание углерода в материале (до 82 атомных %), а также остаточные количества катализаторов – Pd и Cu (0.24 и 0.08 атомных %, соответственно).

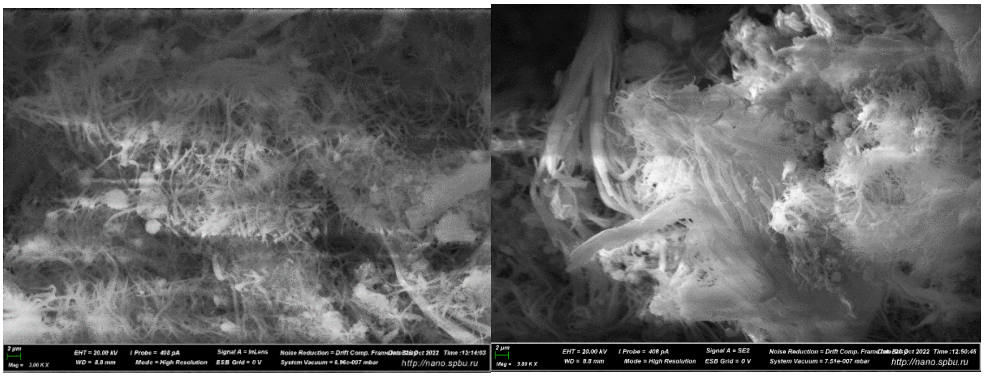


Рис.2. Изображения, полученные методом СЭМ (масштаб – 2 мкм).

Изучение формирования бактериальных биопленок методом сканирующей электронной микроскопии

Д.В. Провоторова, В.П. Анаников

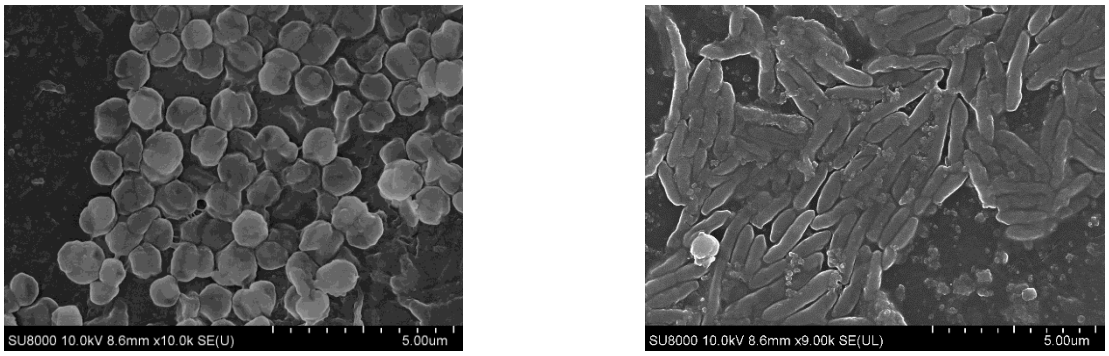
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект, 47

E-mail: d.v.prov@ioc.ac.ru

В природе микроорганизмы существуют в виде двух форм: планктонные клетки и биопленки. Биопленки представляют собой колонии микроорганизмов, покрытые защитным внеклеточным матриксом, ввиду чего бактерии становятся гораздо более устойчивыми к воздействию негативных факторов внешней среды, в том числе к воздействию антибиотиков. Формирование биопленок происходит на различных поверхностях, часто на медицинском оборудовании, что приводит к распространению внутрибольничных инфекций [1].

Для изучения влияния различных соединений на бактериальные биопленки и их формирование важны методы прямого наблюдения. Одним из таких методов является сканирующая электронная микроскопия, позволяющая исследовать строение биопленки, наблюдать выделение матрикса [2].

Целью работы являлось изучение возможности формирования биопленки бактериями *Arthrobacter halodurans* JSM 078085 и *Brevundimonas vesicularis* NBRC 12165 с помощью СЭМ.



а б

Рис. 1. Формирование биопленки бактериями: а) *Arthrobacter halodurans* JSM 078085; б) *Brevundimonas vesicularis* NBRC 12165

Бактерии *Arthrobacter halodurans* JSM 078085 только начинают выделять матрикс, а *Brevundimonas vesicularis* NBRC 12165 уже им покрыты, что подтверждает формирование биопленки. Данные микроорганизмы могут быть использованы для изучения влияния веществ-разобщителей на формирование биопленки.

Список литературы

[1] T. A. Fernandes, I. F.M. Costa, P. Jorge, A. C. Sousa, V. André, R. G. Cabral, N. Cerca, A. M. Kirillov, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2022**, *14*, 25104−25114.

[2] Z. Wang, Y. Ma, Z. Li, Y. Wang, Y. Liu, Q. Dong, *Food Research International*. **2022**, *161*, 111839.

Алкилсиликаты в фотокатализе

К.В. Путилин[1,2], Н.С. Шлапаков[2], А.Д. Кобелев[1,2], В.П. Анаников[2]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы д.1, с.3
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 47

E-mail: kirill2004@watertech21.ru

Одно из важнейших преимуществ фоторедокс-катализа – это образование радикалов в мягких условиях. Распространенными источниками алкильных радикалов являются карбоновые кислоты и аклилтрифторбораты. Однако, достаточно высокий потенциал окисления (E^{ox} > 1,4В) ограничивает их использование в фоторедокс-катализируемых реакциях. Существенно меньшим окислительным потенциалом (E^{ox} = 0,6 – 0,9В) обладают алкилбис(катехолато)силикаты, при окислении которых образуется алкильный радикал и эфир ортокремниевой кислоты. Благодаря этому для окисления практически любых алкилсиликатов можно использовать более дешёвые фотокатализаторы, такие как $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ и 4CzIPN [1,2]. Алкилбис(катехолато)силикаты являются важными реагентами в ряде различных реакций – алкилирования, образования аминов, карбонилирования, циклопропанирования. Совмещение фоторедокс и никелевого катализа позволяет проводить C-C кросс-сочетание с арил-, винил-, алкилгалогенидами. Также использование никелевых катализаторов позволяет проводить реакции ацилирования [1,3].

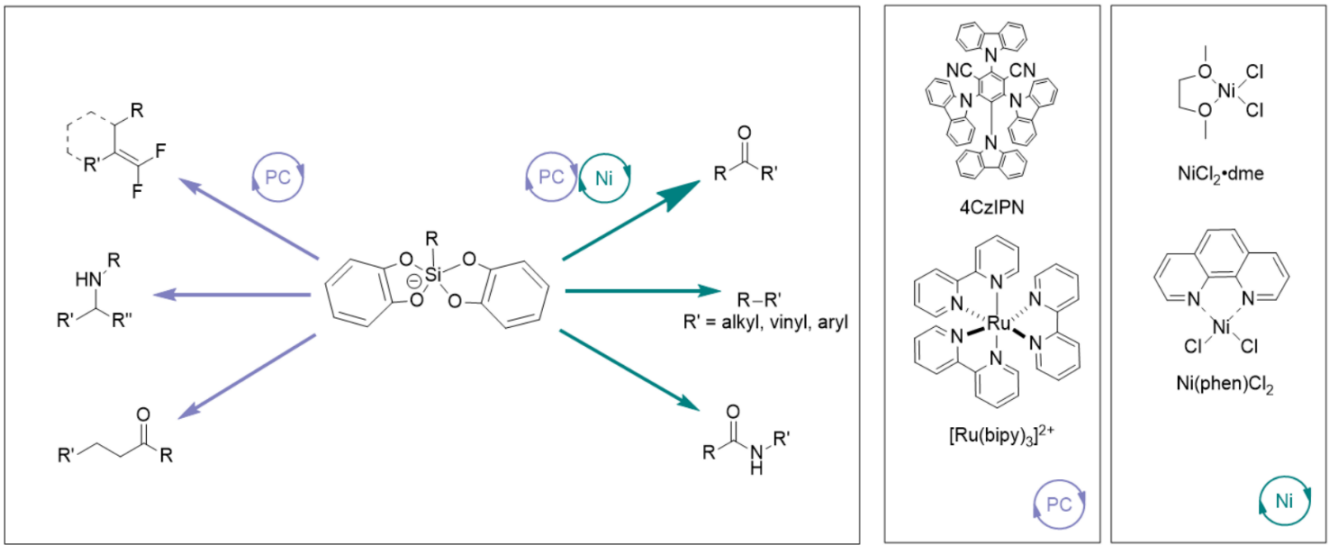


Рис. 4. Схемы реакций с алкилсиликатами.

Список литературы

[1] Crespi S., Fagnoni M., *Chemical reviews.* **2020**, *120*, 9790-9833.
[2] König, B. Photocatalysis in Organic Synthesis. Stuttgart ; New York : Georg Thieme Verlag, 2019., Chapter 15.
[3] Kelly C. B., Milligan J. A., Jouffroy M., *Org. Synth.* **2022**, *99*, 342-362.

Синтез MOF и катализаторов на их основе для тонкого органического синтеза

И.А. Розанов[1], А.Р. Латыпова[2], Е.О. Пенцак[2]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы д.1, с.3
[2] ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН,119334, Москва, Ленинский пр., 47

E-mail: ivanrozanov04@gmail.com

Металлорганические каркасные структуры (Metal-organic framework, MOF) являются перспективными подложками для катализаторов ввиду пористой структуры и, как следствие, большой удельной площади поверхности. Также большой интерес представляет исследование вымывания катализатора с поверхности MOF.

В данной работе MOF были получены путем гидротермального синтеза. По известным методикам были синтезированы $Cu_3(btc)_2$ (HKUST-1), $Ni(bdc)(ted)_{0.5}$, $Cu(bdc)(ted)_{0.5}$, а также была разработана методика синтеза $Ni_3(btc)_2$. В разработанной методике синтез никелевого MOF происходит в закрытым сосуде при 80°C. При этом не требуется какое-либо специально оборудование, что является преимуществом в сравнении с другими популярными методиками. Также было выяснено, что избыток линкера, то есть H_3btc, позволяет существенно увеличить выход.

Катализаторы были приготовлены путем нанесения на MOF наночастиц палладия, получаемых из Pd_2dba_3. Для проверки эффективности катализатора использовалась реакция Сузуки-Мияуры.

В качестве субстратов были использованы как активированные арилгалогениды (п-иоднитробензол и п-бронитробензол), так и дезактивированные (п-броманизол), а также йодантипирин. Реакция проводилась при интенсивном перемешивании в течение часа при 50°C. Приготовленные катализаторы показали высокие конверсии в мягких условиях.

Таблица 1. Конверсии, полученные в реакции Сузуки-Мияуры в присутствии палладиевых катализаторов нанесенных на синтезированные MOF'ы.

MOF	Субстрат (конверсия % / выход %)			
	1-иод-4-нитробензол	1-бром-4-нитробензол	Пара-броманизол	Йодантипирин
$Cu_3(btc)_2$	100% / 69,6%	64,3% / 49,6%	47,1% / 30,5%	91,9% / 43,8%
$Ni(bdc)(ted)_{0.5}$	99,6% / 53,6%	66,5% / 48,1%	58,1% / 30,1%	98,3% / 34,3%
$Cu(bdc)(ted)_{0.5}$	100% / 66,4%	86,2% / 74,1%	55,3% / 37,3%	99,8% / 45,8%

Новые подходы к предобработке масс-спектрометрических данных с использованием деизотопирования и автоматической калибровки

А.С. Сильверстов[1,2], Д.А. Бойко[1], К.С. Козлов[1,2], В.В. Ильюшенкова[1], Ю.В. Бурыкина[1], В.П. Анаников[1,2]

[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 47
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы д.1, с.3

E-mail: art.silver.artem@gmail.com

Масс-спектрометрия представляет из себя неотъемлемую часть химической науки. Метод в различных вариациях используется в большинстве исследовательских работ. Он позволяет накапливать большие объёмы данных, в силу чего встаёт вопрос хотя бы частичной автоматизации их обработки.

В этой работе мы разработали и частично реализовали подходы, которые облегчают обработку масс-спектров [1]. Очевидно, что для начала прибор должен быть откалиброван, для чего предлагается использовать различные варианты настройки с применением различных математических моделей. Далее в спектре необходимо выделить пики, принадлежащие агрегированным изотопным вариантам, для чего был разработан подход, основанный на алгоритмах на графах.

Предложенные методы позволяют оптимизировать и ускорить обработку информации, получаемую с приборов, и соответственно, повысить эффективность химических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 21-13-00193).

Список литературы

[1] Daniil A. Boiko, Konstantin S. Kozlov, Julia V. Burykina, Valentina V. Ilyushenkova, and Valentine P. Ananikov *Journal of the American Chemical* Society. **2022**, *144 (32)*, 14590-14606

Синтез и антиагрегационная активность 2-замещенных имидазолинов

Р.М. Султанова[1], Г.З. Кулешина[1], Н.С. Хуснутдинова[2], Ю.Г. Борисова[1], С.А. Мещерякова[2]

[1]Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1
[2]Башкирский государственный медицинский университет, 450008, Уфа, ул. Ленина, 3

Имидазолиновое кольцо является структурным фрагментом ряда биологически активных природных и синтетических веществ. Эти соединения проявляют высокую противогрибковую, противоопухолевую, гипотензивную, антигликемическую активность, а также эффективны для лечения болезни Паркинсона и Альцгеймера.

В настоящей работе осуществлен синтез 2-замещенных 4,5-дигидро-1Н-имидазолов на основе конденсации энантовой, бензойной, салициловой**,** феноксиуксусной**,** 2,4-дихлорфеноксиуксусной и малеопимаровой кислот с этилендиамином с использованием каталитического метода и МВИ. Найдено, что в присутствии катионообменной смолы КУ – 2/8 при температуре 130°С в течение 12 часов (рис. 1) целевые 2-замещенные имидазолины образуются с выходами 82-86%. Применение МВИ позволило сократить время реакции до 15 минут. Последующим алкилированием полученных субстратов 2-хлорметил-гем-дихлорциклопропаном или 2-бромметил-1,3-диоксоланом получены ранее неописанные замещенные имидазолины, содержащие карбо- и гетероциклический фрагменты.

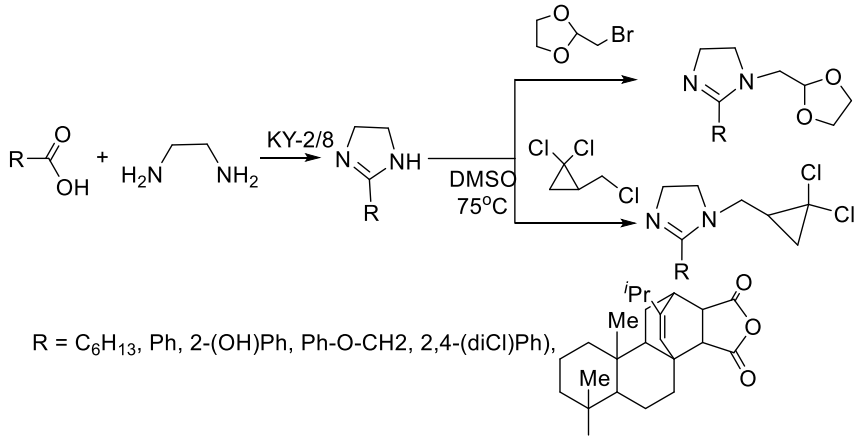


Рис. 1. Схема синтеза 2-замещенных 4,5-дигидро-1Н-имидазолов.

Изучение биологической активности новых гетероциклических производных 4,5-дигидро-1Н-имидазолов показало, что синтезированные соединения обладают антиагрегационной активностью на уровне ацетилсалициловой кислоты.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR — 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

Свет-опосредованная активация катализаторов на основе Pd/NHC в фотокаталитических реакциях

Я.И. Суржикова, Ю.В. Бурыкина, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 47

E-mail: ysurzh@ioc.ac.ru

Генерация свет-опосредованного возбужденного состояния комплекса переходного металла дала мощный толчок для развития новых высокоэффективных синтетических методологий, которые подхватило химическое общество [1]. Интересно, что в этом состоянии комплекс склонен к одноэлектронному трансферу, что приводит к получению высоко реакционноспособных радикальных частиц в мягких условиях [2]. Это в свою очередь ведет к возможности сочетания нетривиальных химических партнеров, а также существенному снижению температуры реакции.

В данной работе проведен синтез новых комплексов Pd/NHC (рис. 1). Их объединение с фотоактивной молекулой позволило значительно улучшить каталитические свойства. В подтверждение этому полученные комплексы нашли применение в фоторедокс катализируемых превращениях. Предложенный подход универсален и позволяет варьировать множество параметров для настройки каталитической активности: структуру фотоактивной молекулы, тип ее связывания с NHC (линкер), стерическую загруженность лиганда при NHC, уходящий лиганд при металле.

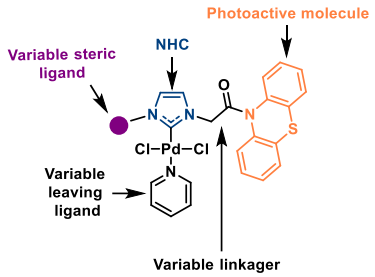


Рис. 1. Общая схема полученных фотоактивных комплексов M/NHC.

Полученные комплексы Pd/NHC продемонстрировали свою активность в ряде реакций: окислительное амидирование, C-S сочетание, гидротиолирование. Благодаря активации катализатора светом эти реакции удалось провести при комнатной температуре. Подробное изучение механизмов реакций является целью дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (НШ-5199.2022.1.3).

Список литературы

[1] K.P.S. Cheung, S. Sarkar, V. Gevorgyan, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1543–1625.
[2] T. Bach, J.P. Hehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1000–1045.

Монослойные структуры типа “Янус” дихалькогенидов переходных металлов как катализаторы для получения зеленого водорода

Е.В. Суханова, З.И. Попов

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4

E-mail: yekaterina.sukhanova@phystech.edu

Получение экологически чистого водородного топлива с использованием реакции фотокаталитического расщепления воды в настоящее время рассматривается в качестве одной из возможных альтернатив добычи ископаемых видов топлива. Полупроводниковые структуры, поглощающие солнечный свет в видимом и ультрафиолетовом диапазонах длин волн и инициирующие процесс расщепления воды, рассматриваются как катализаторы данного процесса.

Среди исследователей всегда остро стояла задача поиска наилучшего катализатора, не исключением стала и реакция расщепления воды, поскольку традиционные материалы на основе диоксида титана не способны поглощать в видимом диапазоне света, содержащем около половины мощности падающего солнечного излучения, и в большинстве своем характеризуются низкой квантовой эффективностью. Для решения поставленной проблемы особенно перспективными представляется использование наноматериалов из-за большой площади поверхности, а также малым путям миграции фотогенерированных носителей заряда. В частности, интерес представляют двумерные наноструктуры дихалькогенидов переходных металлов.

В работе с использованием квантомеханических расчетов в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) [1,2] было проведено теоретическое исследование возможности применения структур на основе дихалькогенидов переходных металлов, в частности структур типа “Янус” для применения в реакции фотоиндуцированного расщепления воды. На основе проведенного анализа электронных и оптических свойств был предложен ряд стабильных структур, являющихся наиболее перспективными кандидатами для производства водорода как в нейтральной, так и в кислой средах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант 21-73-20183).

Список литературы

[1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*. **1964**. *136*, № 3B. P. B864–B871
[2] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**. *140*, № 4A. P. A1133–A1138.

Синтез и описание Pd/NHC$_F$ комплексов

<u>И.Р. Тарабрин</u>[1,2], Р.О. Паньков[1], Д.О. Прима[1], В.П. Анаников[1]

[1]Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский просп., 47, стр. 1
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы д.1, с.3

E-mail: tarabarik04@gmail.com

Pd/NHC комплексы (NHC – *N*-гетероциклический карбен) находят широкое применение как катализаторы различных органических реакций и до сих пор являются очень перспективными соединениями, в связи с чем учёные по всему миру активно занимаются поиском и исследованием новых модификаций NHC лигандов. Так, например, показано, что введение атомов фтора в структуру NHC лиганда может приводить к увеличению каталитической активности M/NHC, однако эти соединения до сих пор мало исследованы и известно лишь небольшое количество примеров таких комплексов [1, 2].

Данное исследование посвящено синтезу и описанию новых фторсодержащих комплексов Pd/NHC, а также изучению их потенциального применения в катализе. В работе описаны эффективные синтетические методы получения ряда фторированных NHC лигандов и представлена их полная характеризация.

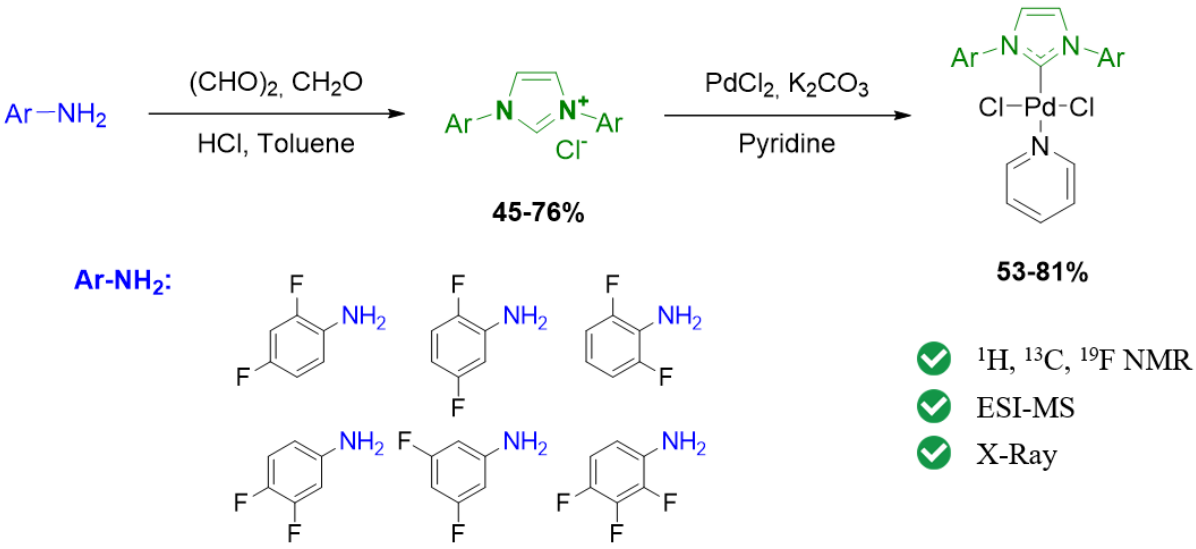


Рис. 1. Схема синтеза Pd/NHC комплексов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (НШ-5199.2022.1.3).

Список литературы

[1] Jamil M. S. S., Alkaabi S., Brisdon A. K., *Dalton Trans*. **2019**, *48*, 9317-9327.
[2] Prima D. O., Pankov R. O., Kostyukovich A. Y., Minyaev M. E., Burykina J. V., Ananikov V. P., *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 9843-9856.

Гетерогенный катализ на медных покрытиях в стационарных и проточных условиях

А.Е. Трофимов, Л.В. Ромашов, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 47
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы д.1, с.3

E-mail: aleksandr.trofimov@chemistry.msu.ru

В гетерогенном катализе важной задачей является подбор положки для катализатора. В качестве подложки обычно выступает какой-то инертный пористый материал, как, например, графит, оксиды различных металлов, неорганические соли. Однако эти подложки являются хрупкими и не могут выступать в роли конструкционных материалов. Кроме того, механический износ носителя может приводить к увеличению гидродинамического сопротивления в случае проточных реакторов. Несмотря на то, что металлы обладают высокой механической прочностью, а также могут обеспечивать эффективный теплообмен, они практически не используются как материалы подложки для катализаторов.

В данной работе рассматривались методы нанесения каталитически активной меди на поверхность электрохимически осажденного никеля. Для оценки каталитической активности полученных медных покрытий был проведен поиск реакций, протекающих с высокими выходами и селективностями при условиях, совместимыми с 3D-печатными металлизированными проточными реакторами, технология изготовления которых была ранее разработана в нашей лаборатории [1]. Тестовые эксперименты показали, что на медных покрытиях, полученных осаждением из тартратного раствора формальдегидом, при мягких условиях протекают реакция восстановления олефинов гидразингидратом и реакция окислительного сочетания терминальных алкинов (рис. 1,2). В дальнейшем планируется оптимизация условий осаждения меди и проведения каталитических реакций, а также использование реакторов с каталитически активной медью в последовательно соединенных проточных системах.

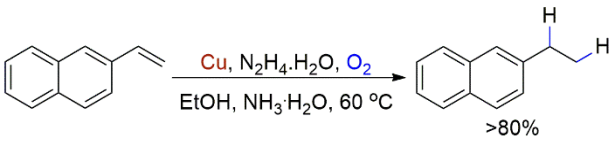


Рис. 1. Реакция восстановления олефинов гидразингидратом.

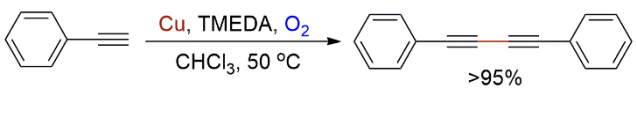


Рис. 2. Реакция окислительного сдваивания терминальных алкинов.

Список литературы

[1] F. Kucherov, L. Romashov, V. Ananikov, *J. Chem. Eng.* **2022**, *430*, 132670.

Исследование активности ингибиторов тубулина на основе сравнительного анализа кристаллографических структур

Е.И. Тужаров, М.Е. Миняев, В.В. Семенов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 47

E-mail: tuzharov@ioc.ac.ru

Сегодня существует большое количество противоопухолевых препаратов, к которым относятся ингибиторы тубулина [1]. Механизм их действия основан на дестабилизирующем действии процесса формирования микротрубочек, что в дальнейшем препятствует митотическому делению онкологических клеток. На примере класса оксазолов(изооксазолов, была исследована зависимость активности от структуры исследуемых соединений.

Сравнение проводилось с использованием геометрических данных кристаллографических структур, поскольку метод РСА позволяет непосредственно получить информацию о структуре соединения. Были рассмотрены ориентация молекул в кристалле, рассчитана поверхности Хиршфельда, а также поверхностные электростатические потенциалы. На основе этих данных, а также литературного сравнения были получены корреляционные зависимости, на основе которых в дальнейшем можно будет выстраивать эффективную стратегию синтеза данных веществ, а также получить более глубокое понимание механизма процесса направленного действия на онкологические клетки.

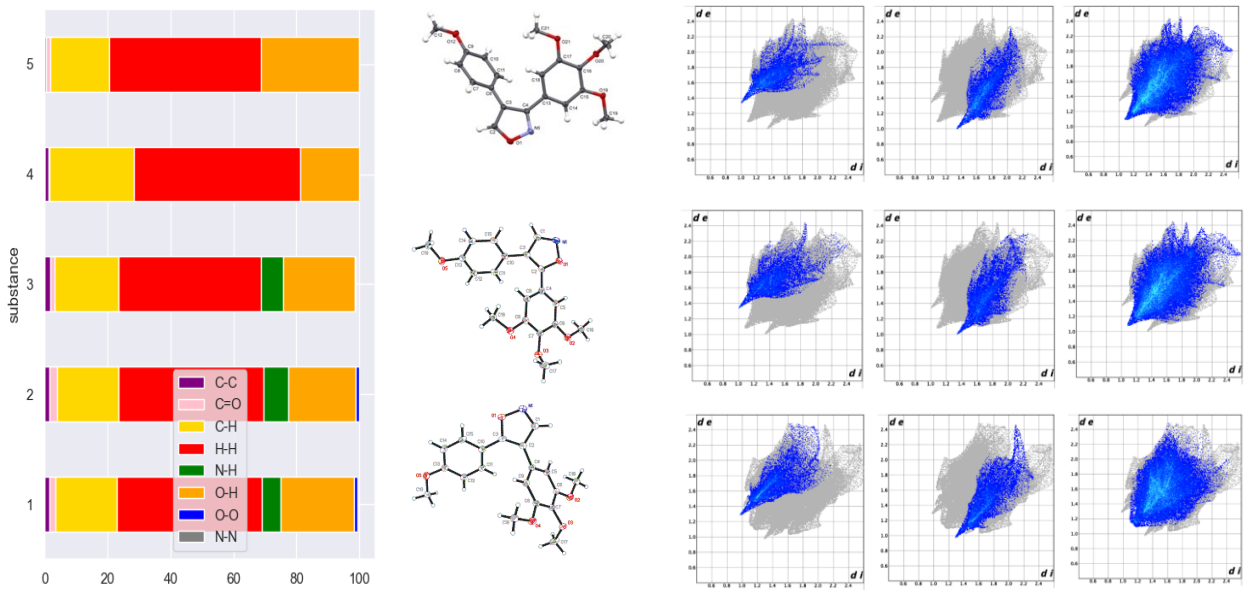


Рис.1. Сравнительная таблица взаимодействий в кристалле у исследуемых соединений.

Список литературы

[1] Chernysheva N.B., Maksimenko A.S., Andreyanov F.A., Kislyi V.P., Strelenko Y.A., Khrustalev V.N., Semenova M.N., Semenov V.V. *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *146*, 511–518.

Новые функционализированные дендримеры галловой кислоты с (тиа)каликс[4]ареновым ядром

А.М. Фатыхова[1], В.А. Бурилов[1], С.Е. Соловьева[1,2], И.С. Антипин[1,2]

[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008 Казань, Лобачевского, 29/1
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, Академика Арбузова, 8

E-mail: aigulfatykhova@gmail.com

В настоящее время дендримеры активно исследуются благодаря перспективности их использования в самых различных областях. Так, наличие регулярной разветвленной структуры позволяет применять их для стабилизации металлических наночастиц, которые в свою очередь могут использоваться в качестве катализаторов химических реакций.

В данной работе представлена синтетическая стратегия получения нового дендрона первого поколения (**1**) с азидной фокальной точкой и тетраэтиленгликолевым линкером на основе галловой кислоты за 8 стадий. Данный дендрон был вовлечен в реакции азид-алкинового циклоприсоединения с макроциклами (**2-4**) с получением симметричного дендримера с (тиа)каликсареновым ядром (**7**), а также гибридных дендримеров, содержащие гибкоцепные фрагменты (**5**), (**6**) (рис. 1). Структуры всех соединений были подтверждены комплексом современных физико-химических методов (ЯМР (^{1}H и ^{13}C-{^{1}H}), ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения ИЭР). Данные макроциклы (**5-7**) в дальнейшем имеют перспективы в создании системы наночастиц из палладиевых солей, выступающие как катализатор.

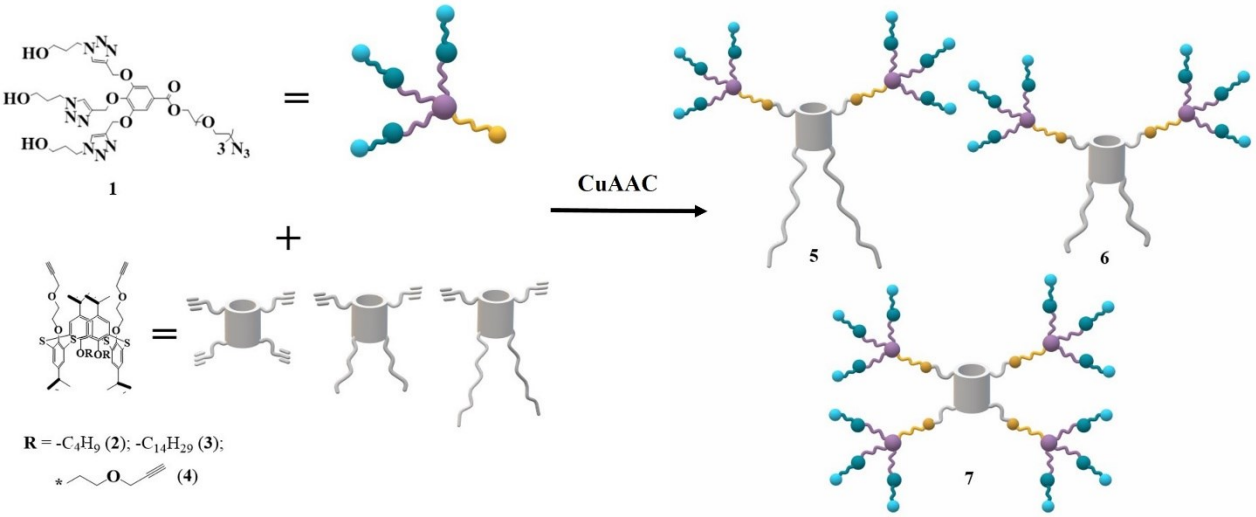


Рис. 1 Получение дендримеров (**5-7**)

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-13-00304).

Новый класс катализаторов гидрирования CO_2 в высшие углеводороды

Е.С. Фейгин[1], О.Л. Елисеев[2]

[1]РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 119334 Москва, Ленинский пр., 65
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский пр., 47

E-mail: feygin.jeka@yandex.ru

Проблема утилизации антропогенного CO_2 в последние годы привлекает пристальное внимание исследователей. Среди перспективных путей ее решения — гидрирование в топливные фракции углеводородов [1–3]. Катализатор должен сочетать в себе компоненты, активные в реакции водяного газа и в гидрировании CO в высшие углеводороды:

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow -(CH_2)_n- + nH_2O,\ n \geq 2$$

Большинство предложенных систем включают железо, активное в обеих реакциях, и разнообразные промоторы. Мы обнаружили, что высокой селективностью по высшим углеводородам в гидрировании CO_2 обладают интерметаллиды состава 45-65Co/10-50Cu/5La. Ранее этот класс катализаторов был предложен нами для проведения синтеза Фишера–Тропша [4]. Конверсия CO_2 и выход высших углеводородов зависят от количественного состава катализатора (рис. 1). При этом CO в продуктовом газе практически отсутствует, что выгодно отличает наши катализаторы от ранее известных.

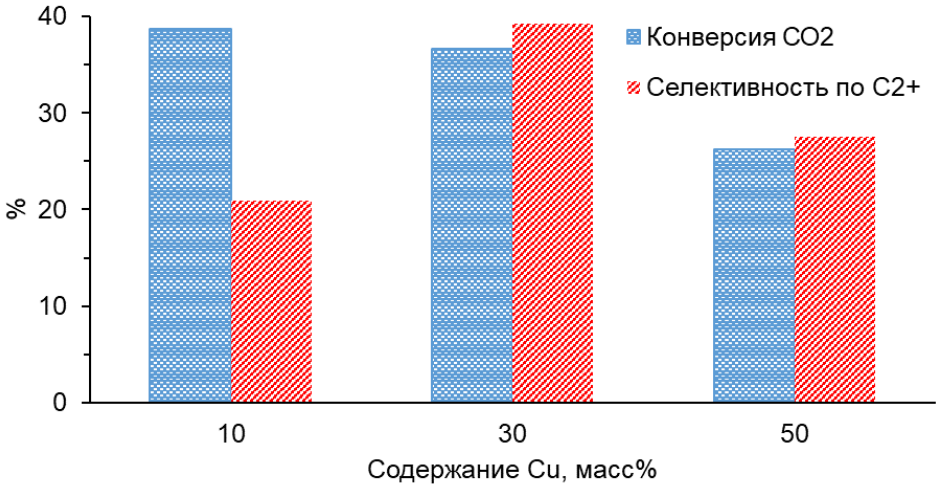


Рис. 1. Влияние содержания Cu на каталитические показатели. Условия: T 200°C, P 10 атм, $H_2:CO_2 = 3$, расход газа 2 л $ч^{-1}$ $г_{кат}^{-1}$.

Список литературы

[1] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709.
[2] N. Boreriboon, X. Jiang, C. Song, P. Prasassarakich, *J. CO_2 Util.* **2018**, *25*, 330.
[3] S. De, A. Dokania, A. Ramirez, J. Gascon, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14147.
[4] V.N. Borshch, E.V. Pugacheva, S.Ya. Zhuk, D. E. Andreev, V. N. Sanin, V. I. Yukhvid, *Dokl. Phys. Chem.* **2008**, *419*, 77.

Поиск бактерий на снимках с микроскопа с использованием нейронных сетей

А.А. Холичева[1], М.С. Каманин[1], Д.А. Бойко[2], К.С. Козлов[2], В.П. Анаников[2]

[1]ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, Лаборатория когнитивных технологий и симуляционных систем, 300012, г. Тула, пр. Ленина, д.92
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Ленинский проспект, 47, г. Москва, 119334, Россия

E-mail: ltcatyl@gmail.com

В настоящее время нейронные сети – самый популярный и эффективный инструмент, позволяющий решать сложные, нетривиальные задачи, которые не под силу обычным программам. Особенно хорошо они показывают себя в сочетании с технологиями компьютерного зрения, например, позволяют определять объекты на изображениях.

Для обучения нейронных сетей требуются большие наборы данных. Зачастую, на начальных этапах исследования таковые отсутствуют, так как их получение является дорогостоящим или оно требует больших объёмов ручного труда. В таком случае прибегают к использованию синтетических данных, то есть созданных искусственно. Для данной задачи отлично подходят генеративно-состязательные нейронные сети (GAN), которые состоят из двух частей: генератора и дискриминатора. Во время обучения они соревнуются друг с другом, благодаря чему сгенерированные данные становятся всё больше похожи на реальные.

Ещё одна генеративная модель, позволяющая получать новые искусственные изображения – вариационные автоэнкодеры (VAE). Она состоит из двух нейронных сетей: энкодера и декодера. Энкодер переводит исходное изображение в скрытое пространство, распределение которого близко к нормальному, и далее декодер генерирует на его основе новое изображение. Обе нейронные сети обучаются вместе, чтобы в конечном счёте получаемые данные были как можно более реалистичными.

В данной работе были применены озвученные выше алгоритмы глубокого обучения, в результате чего итоговая модель сможет определять бактерии на снимках с микроскопа с повышенной точностью.

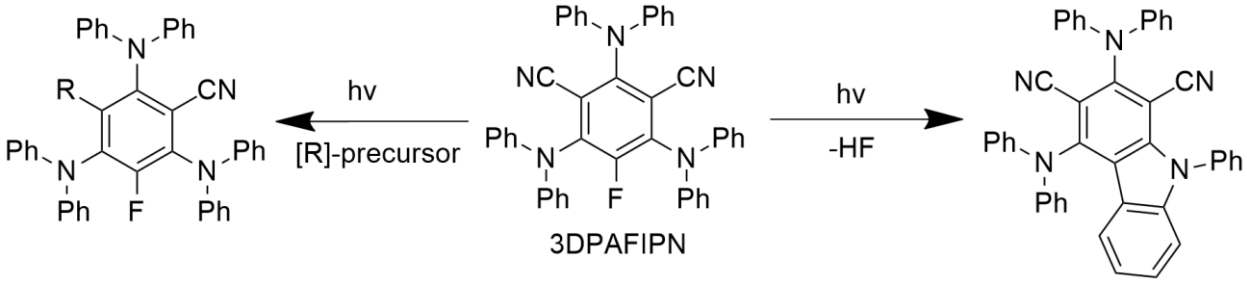
Исследование превращений фотокаталитических систем

А.А. Чадин[1,2], Н.С. Шлапаков[2], А.Д. Кобелев[1,2], В.П. Анаников[2]

[1]Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Химический Факультет, 119334, Москва, ул. Ленинские горы, 1, стр.3
[2]Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского, 119334, Москва, Ленинский проспект, 47 стр.1

E-mail: artem.chadin@chemistry.ru

Фоторедокс каталитические реакции под действием видимого света в последнее время стали крайне полезными, удобными, селективными и широко применяемыми методами в органическом синтезе. Несмотря на это, многое всё ещё остаётся неизученным, а именно природа истинного катализатора или катализаторов в подобных реакциях, его структура, электрохимические свойства и пути образования.



Известно, что исследуемые нами вещества, проявляющие фотокаталитические свойства, претерпевают превращения с началом проведения реакции, некоторые продукты этих превращений обладают фотохимической активностью, при этом к концу реакции молекул исходного фотокатализатора в реакционной смеси не наблюдается. Изучение данного феномена позволит определить и синтезировать новое семейство фотокатализаторов, обладающих большей селективностью и устойчивостью к условиям фотохимических реакций.

Список литературы

[1] Nathan A. Romero and David A. Nicewicz. *Chem. Rev.* **2016**, *17*, 10075-10166.
[2] Elisabeth Speckmeier, Tillmann G. Fischer, and Kirsten Zeitler. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *45*, 15353-15365.

Редокс-активные полимеры на основе кремнийорганических матриц и феназиновых медиаторов как основа гибридных нанокомпозитных материалов

К.Д. Чайка, Л.С. Кузнецова, В.А. Арляпов

ТулГУ, 300012, Тула, ул. Фридриха Энгельса, д. 157

E-mail: krictina578@gmail.com

Редокс-активные полимеры являются перспективным материалом для модификации поверхности электрода и позволяют создавать на своей основе безреагентные биосенсоры. Их проводящие свойства идентичны свойствам мономерных молекул медиатора, при этом, они лишены недостатка растворенных медиаторов, связанных с истощением электроактивного слоя, обусловленного вымыванием [1,2].

В данной работе исследовано применение редокс-активных полимеров на основе кремнийорганических матриц, ковалентно сшитых с феназиновыми медиаторами и содержащих углеродные нанотрубки, для создания глюкозного биосенсора. Образования редокс-активных полимеров доказывали методами ИК-, ЯМР- спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Электрохимические характеристики исследовали методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. Таким образом, было определено эффективное соотношение прекурсоров в составе матрицы 3-(амино)пропилтриэтоксисилан и тетраэтоксисилан: 20:80 об. %, подобраны эффективные медиаторы среди соединений феназинового ряда: нейтральный красный и нильский синий. В соответствии с наилучшими характеристиками биосенсор, на основе кремнийорганической матрицы и нейтральный красный с многостенными углеродными нанотрубками выявлен как наиболее перспективный. Глюкозный биосенсор на его основе обладает диапазоном определяемых концентраций 0,01–0,92 ммоль/дм^3, низким пределом обнаружения 0,003 ммоль/дм^3 и операционной стабильностью 1,9 %. Он позволяет проводить определение глюкозы в образцах крови с высокой корреляций по сравнению с коммерческим глюкометром.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме «Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокомпозитных материалов» (FEWG-2021-0011).

Список литературы:

[1] B. Dalkiran, C.M.A. Brett, *Microchimica Acta ,* **2021**, *188*, 1-20

[2] H.A. Elhady, R.E. El-Mekawy, A.A. Fadda. *Polycyclic Aromatic Compounds.* **2020**, *42,* 2894-2926.

Исследование механизма переноса электронов в системе биоплёнка-нанотрубки

М.С. Челюканов, Р.Н. Перчиков

ТулГУ, 300012, Тула, ул. Фридриха Энгельса, д. 157

E-mail: saesent185@gmail.com

Биоплёнки некоторых микроорганизмов являются электроактивными, что даёт им способность переносить электроны через внешнюю матрицу [1]. Электроактивные биоплёнки могут использоваться в биосенсорах, так как обладают высокой устойчивостью, а их собственные переносчики электронов избавляют от необходимости использования внешних медиаторов [2]. Однако механизмы переноса электронов в данных системах до сих пор до конца не изучены. В данной работе проводится сравнение медиаторной системы на основе ферроцена и системы на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и электроактивных веществ биоплёнки *Rhodococcus fascians*.

Получены циклические вольтамперограммы графито-пастовых электродов с данными системами, которые обработаны с использованием модели Лавирона [3] для поверхностной реакции на электроде. Полученные константы скорости гетерогенного переноса электронов представлены в (табл. 1).

Таблица 1. Константы скорости гетерогенного переноса электронов

Система	**k, см/с**	**Лимитирующая стадия**
Биоплёнка – Ферроцен	0,049±0,002	Поверхностная реакция на электроде
Биоплёнка – ОУНТ	0,081±0,004	Поверхностная реакция на электроде

Исходя из полученных данных, можно сказать, что в системе с внутренними медиаторами биоплёнок и ОУНТ происходит более быстрый гетерогенный перенос электронов. Это можно связать с меньшим количеством препятствий для гетерогенного переноса электронов, так как перенос происходит напрямую из матрикса биоплёнки на электрод через ОУНТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме "Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокомпозитных материалов" (FEWG-2021-0011).

Список литературы

[1] R. Kiran, S. A. Patil, *Introduction to biofilm engineering*.: *ACS Publications*, **2019**, 159–186.
[2] S. Kurbanalieva , V. Arlyapov, A. Kharkova , R. Perchikov, O.Kamanina. et al., *Sensors*. **2022**, *22 (16),* 6049.
[3] E. Laviron, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. **1979**, *101 (1)*, 19-28.

Характеризация частиц нанесённых катализаторов с помощью средств сканирующей электронной микроскопии

В.А. Черепанова, В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 47

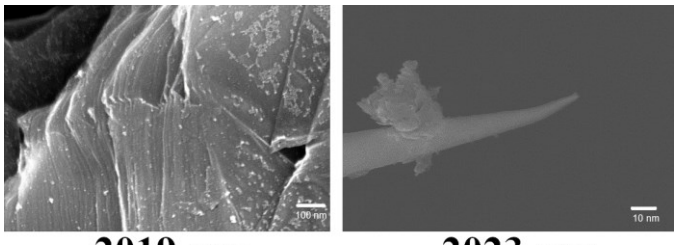
E-mail: cherepanova@ioc.ac.ru

Использование традиционных физико-химических методов, направленных на изучение среднестатистических параметров катализаторов, позволяет хорошо описывать гомогенные системы. Многообразие активных центров в гетерогенных катализаторах представляет существенную проблему для полной характеризации традиционными методами. Разные каталитические частицы в гетерогенном катализе могут иметь разную активность [1]. Более того, одна каталитическая частица может иметь разные локальные области с различной активностью. Эти особенности гетерогенного катализа являются камнем преткновения для создания теорий, описывающих механизмы реакций и разработки высокоэффективных каталитических систем под необходимые задачи.

Только в последнее время развитие микроскопических методов и обработки данных позволило совершить качественный скачок в изучении гетерогенных химических процессов. А формулировка концепции полностью определенного катализатора дала возможность для принципиально нового уровня описания активных частиц [2].

В данной работе рассмотрены и модифицированы доступные в настоящий момент подходы, позволяющие наблюдать изменения на поверхности нанесённых катализаторов с помощью сканирующей электронной микроскопии. Упрощение и автоматизация микроскопических исследований будет способствовать не только лучшему пониманию процессов, проходящих на подложках, но и приближению таких исследований к рутинным.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ (грант 22-13-00286).



2019 год **2023 год**

Список литературы

[1] E. Plessers, I. Stassen, S.P. Sree, K. P.F. Janssen, H. Yuan, J. Martens, J. Hofkens, D. De Vos, M.B.J. Roeffaers, *ACS Catal.* **2015**, *5, 11*, 6690–6695.

[2] D.B. Eremin, A.S. Galushko, D.A. Boiko, E.O. Pentsak, I.V. Chistyakov, V.P. Ananikov, *J. Am. Chem. Soc*. **2022,** *144, 13,* 6071.

Направленная и ненаправленная С-Н функционализация триазолилсодержащих фурановых «соединений платформ»

А.М. Черницкий[1], С.В. Евсеев[1], Б.Я. Карлинский[1,2], В.П. Анаников[2]

[1]Тульский государственный университет, 300012 Тула, просп. Ленина, 92
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский пр., 47

E-mail: chernickiia@yandex.ru, stanislav.evseev2000@yandex.ru

Наиболее интересной подгруппой "платформенных" соединений являются высоко функционализированные производные фурана.

В ходе работы будут расширены предыдущие исследования по С-Н функционализации неактивного фуранового ядра, так как было установлено, что триазольный фрагмент неактивен в качестве направляющей группы, поскольку наиболее нуклеофильный атом азота в полученном материале был удален от фуранового ядра. Следовательно, при использовании этих веществ отсутствует возможность координации атомов или ионов металлов по триазольной ведущей группе и, соответственно, ведения катализа через фурановую связь С-Н. [1]

Для достижения оптимальной ориентации ведущих групп предлагается синтезировать алкинил-замещенные фураны и использовать их в качестве исходных материалов для клик-реакций. Такая геометрия способствует облегчению дальнейшей реакции функционализации С-Н. Планируется серия экспериментов по изучению возможности арилирования, алкилирования, алкилирования, ацилирования и других типов функционализации инертного фуранового ядра, что может стать основой для модульных соединений с потенциальной биологической активностью или в качестве возобновляемых мономеров. [2]

Также планируется синтез серии фуран-триазолов с различными заместителями и разработка независимых методов функционализации С-Н для фурановых и триазольных гетероциклов.

Список литературы

[1] B. Karlinskii, V. Ananikov, *ChemSusChem*. **2021**, *14*, 558-568.
[2] B. Karlinskii et al., *ACS Catalysis*. **2020**, *10*, 11466-11480.

Метоксикарбонилирование виниларенов — Ru вместо Pd

А.Д. Чурикова[1], **О.Л. Елисеев**[2]

[1]*РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 119334 Москва, Ленинский пр., 65*
[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334 Москва, Ленинский пр., 47*

E-mail: churikova_1999@mail.ru

Каталитическое карбонилирование непредельных соединений — удобный одностадийный метод синтеза карбоновых кислот и их производных с высокой атомной эффективностью [1, 2]. Стандартные катализаторами для нее — органофосфиновые комплексы Pd, активные и селективные в мягких условиях. Однако, их недостатками являются высокая стоимость металла и лигандов, необходимость в сильных минеральных кислотах – промоторах, что создает риск коррозии и неприемлемо для некоторых субстратов.

Мы впервые показали возможность использования относительно недорогого рутения для катализа метоксикарбонилирования виниларенов на примере стирола [3]:

$$PhCH{=}CH_2 + CO + MeOH \rightarrow PhCH(CH_3)COOMe + PhCH_2CH_2COOMe$$

Катализатор исключительно прост и представляет собой доступный $Ru_3(CO)_{12}$ в сочетании с источником галид-иона, предпочтительно [bmim]Cl, [bmim]Br, NaBr в среде метанола. Синтез проходит в мягких условиях с выходом до 94% за 4 ч (рис. 1).

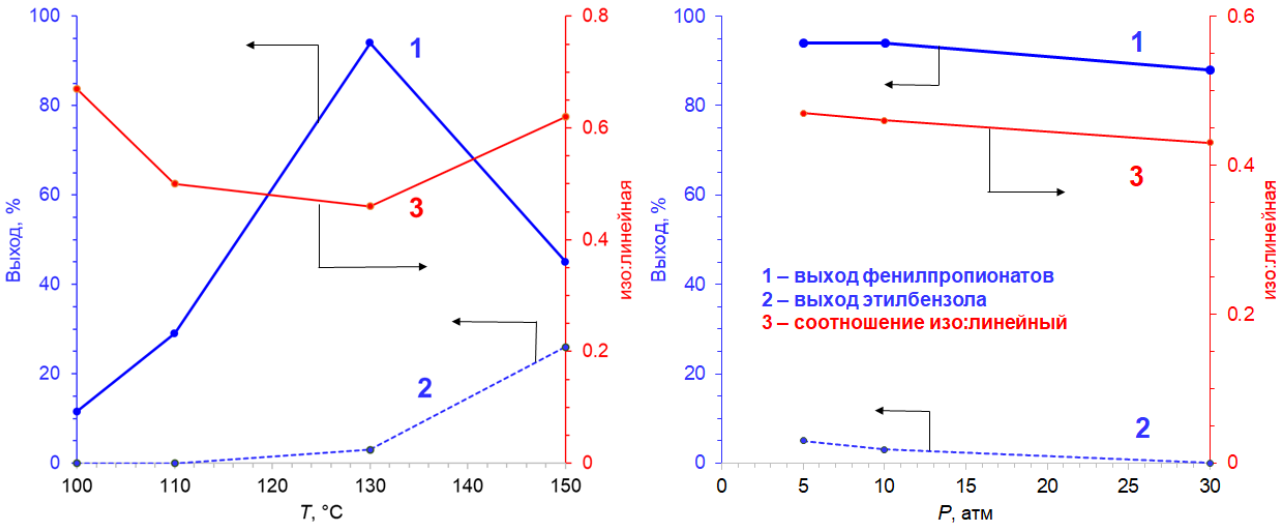


Рис. 1. Влияние температуры (P 10 атм) и давления (T 130°) и на метоксикарбонилирование стирола. Стирол 1.75 ммоль, $Ru_3(CO)_{12}$ 0.33 мол%, [bmim]Br 200 мол%, MeOH 3 мл, 4 h.

Список литературы

[1] G. Kiss, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3435.
[2] X.-F. Wu, X. Fang, L. Wu, R. Jackstell, H. Neumann, M. Beller, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1041.
[3] O.L. Eliseev, T.N. Bondarenko, A.D. Churikova, A.L. Lapidus, *Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 804.

Фоторедокс-каталитические реакции в системе тиол/алкин

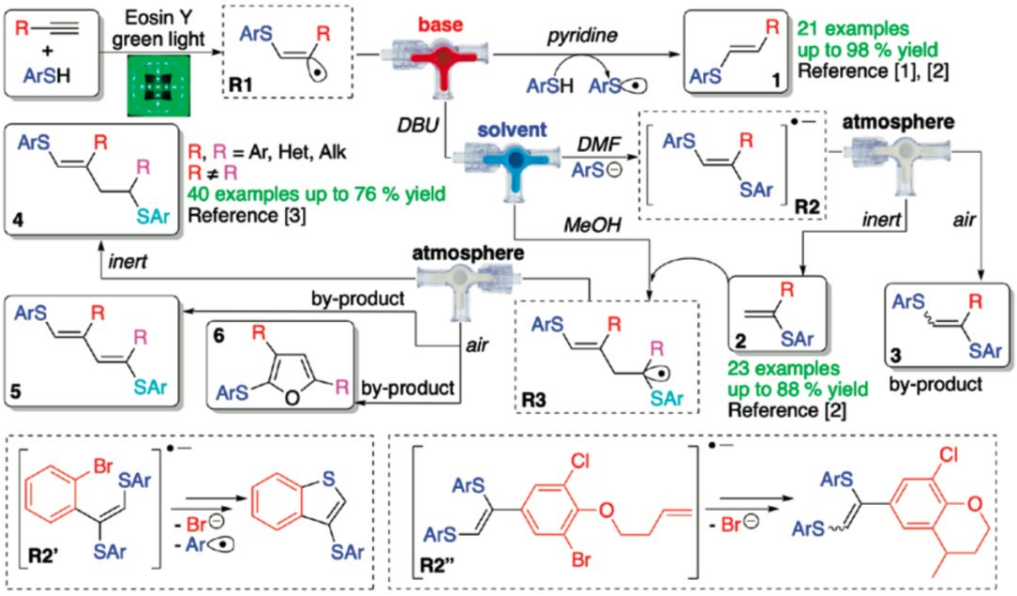
Н.С. Шлапаков[1], Ю.В. Бурыкина[1], А.Д. Кобелев[1,2], В.П. Анаников[1,2]

[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119334, Москва, Ленинский пр-т, 47

[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119334, Москва, Ленинские горы д.1, с.3

E-mail: shlapnikserg@gmail.com

Представляем универсальную фотокаталитическую систему, в которой можно управлять хемо- и региоселективностью, регулируя условия (сила основания, растворитель, соотношение реагентов, атмосфера и др.). На основе предложенной схемы разработаны методы синтеза, позволяющие региоселективно получать винилсульфиды **1** или **2**, а также продукт тандемного тиол-инин-енового сочетания **4** [1-3].



Признаки образования основных радикальных интермедиатов (R1, R2 и R3) и основные механистические схемы, объясняющие влияние каждого ключевого фактора на переключение селективности, были подтверждены методами он-лайн мониторинга ESI-MS расчетами DFT, измерениями квантового выхода реакций и характеристикой побочных продуктов (например **3**, **5** и **6**).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-13-00193).

Список литературы

[1] S. S. Zalesskiy, N. S. Shlapakov, V. P. Ananikov, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6740-6745.
[2] J. V. Burykina, N. S. Shlapakov, E. G. Gordeev, B. König, V. P. Ananikov, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10061-10070.
[3] J. V. Burykina, A. D. Kobelev, N. S. Shlapakov, A. Y. Kostyukovich, A. N. Fakhrutdinov, B. König, V. P. Ananikov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116888.

Список докладчиков

Пленарные доклады

В.А. Арляпов 16
О.А. Каманина 17
Р.М. Мироненко 18
В.М. Чернышев 19
А.Ф. Шмидт 20

Устные доклады

Н.Ю. Архипова 22
Е.В. Бермешева 23
В.В. Вергун 24
А.С. Галушко 25
Ю.В. Гырдымова 26
Л.С. Кузнецова 27
Е.А. Ланцова 28
Д.С. Перекалин 29
Р.Н. Перчиков 30
Е.А. Редина 31
П.В. Рыбочкин 32
Э.Р. Сайбулина 33
Л.Н. Степанова 34
О.В. Хазипов 35
А.Ю. Черненко 36
М.А. Шевченко 37
К.Е. Шепеленко 38
Н.С. Шлапаков 39

Стендовые доклады

Т.Р. Акмалов 41
Д.М. Андреев 42
Л.А. Аракелян 43
Ю.Г. Арляпова 44
Т.С. Белоусова 46
А.Х. Бикмеева 47

И.М. Богданов 48
Д.С. Бойченко 49
А.В. Вавина 50
М.И. Васильева 51
Д.Б. Виноградов 52
Е.Е. Виноградова 53
Ю.С. Власова 54
Н.О. Гребенников 55
М.В. Грудова 56
П.Е. Гуревич 57
Г.К. Гуркин 58
А.И. Далингер 59
Р.А. Долотов 60
П.Ю. Евстигнеева 61
В.С. Зимарев 62
И.И. Иванова 63
М.К. Ильющенко 64
Д.Н. Исламов 65
Д.А. Калугин 66
А.Д. Кобелев 67
К.С. Козлов 68
К.С. Козлов 69
М.А. Козлов 70
А.Э. Колесников 71
Н.И. Коломоец 72
Д.А. Колыхалов 73
В.А. Корабельникова 74, 75
Е.Р. Коростелёва 76
В.В. Кошлань 77
Н.С. Куликовская 78
С.К. Курбаналиева 79
Е.А. Ланцова 80
И.Н. Левченко 81
В.К. Лесников 82
Е.Г. Макаров 83

В.С. Михайленко 84
И.К. Михайлов 85
Д.В. Никитенко 87
И.В. Окладников 88
Е.Э. Ондар 89
Р.О. Паньков 90
З.И. Попов 91
Е.В. Поспелов 92
М.А. Потапкин 93
А.Н. Потороченко 94
Д.В. Провоторова 95
К.В. Путилин 96
И.А. Розанов 97
А.С. Сильверстов 98
Р.М. Султанова 99
Я.И. Суржикова 100
Е.В. Суханова 101
И.Р. Тарабрин 102
А.Е. Трофимов 103
Е.И. Тужаров 104
А.М. Фатыхова 105
Е.С. Фейгин 106
А.А. Холичева 107
А.А. Чадин 108
К.Д. Чайка 109
М.С. Челюканов 110
В.А. Черепанова 111
А.М. Черницкий 112
А.Д. Чурикова 113
Н.С. Шлапаков 114