



КАРАСИК Андрей Анатольевич

Руководитель Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (с 2017).

Родился 30 сентября 1963 года, русский.

Окончил с отличием Казанский государственный Университет (1986); кандидат химических наук (1989), доктор химических наук (2003), профессор (2013).

Заслуженный деятель науки РТ (2013).

Лауреат Премии РАН им. А.Н. Несмеянова (2015); Государственной премии РТ в области науки и техники (2013); Гранта Фонда содействия отечественной науки (2004); Государственной научной стипендии для молодых ученых России (1995), награжден медалью Минобрнауки РФ «За вклад в реализацию государственной политики в области научнотехнологического развития» (2021).

Карасик Андрей Анатольевич – специалист в области элементоорганической и координационной химии.

Основные направления научной деятельности – органическая химия циклических и макроциклических соединений фосфора; конструирование металлоорганических и координационных соединений с фосфор,азотсодержащими циклическими лигандами, обладающих заданными физико-химическими характеристиками (водорас-

творимость, хиральность, люминесценция, каталитическая активность); исследование динамических процессов в металлокомплексных системах, связанных с конформационными и конфигурационными превращениями циклических лигандов.

Карасик А.А. являлся и является руководителем и ключевым исполнителем ряда крупных междисциплинарных проектов международных и отечественных научных фондов (INTAS, VW Stiftung, DFG, DAAD, РФФИ и РНФ).

Карасик А.А. – приглашенный лектор на крупных научных форумах: Международная Чугаевская конференция по координационной химии (2014, 2017, 2021), International Congress on Organic Chemistry (2011), International conference «Organometallic and Coordination Chemistry» (2015), Международная конференция молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017», Markovnikov Congress on Organic Chemistry (2019), Менделеевский съезд (2019), International Conference on Noncovalent Interactions (2019), International Congress on Heterocyclic Chemistry «KOST» (2015, 2021), International Conference on Phosphorus Chemistry (2016, 2018, 2021).

Контактная информация:

e-mail: karasik@iopc.ru, тел. +7 (843) 272-73-92
<http://www.iopc.ru/sotrud/1367238051/139.html>

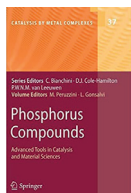
НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Карасик А.А. – автор и соавтор **211** научных статей (**204** – Scopus, WoS), **8** глав в 5 международных монографиях, **1** учебно-методического пособия и более **200** тезисов докладов на российских и международных конференциях и конгрессах. Общее цитирование по базе Web of Science – **1689**; индекс Хирша – **21**.

В течение последних 10 лет наблюдается постоянное и быстрое увеличение числа цитирований, связанное с растущей актуальностью и значимостью проводимых исследований.



E. Hey-Hawkins, **A.A. Karasik** Chapter 42.4 Product Class 4: Alkylphosphines
E. Hey-Hawkins, **A.A. Karasik** Chapter 42.5 Product Class 5: Di- and Polyalkylphosphines in V. 42. Organophosphorus Compounds Ed. By F. Mathey in Science of Synthesis Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations; Thieme, 2009, P. 71-154. (ISBN 978-3-13-118951-6 – ISBN 978-1-58890-533-8)



A.A. Karasik, O.G. Sinyashin Chapter 12. Phosphorus based macrocyclic ligands: synthesis and applications in Phosphorus Compounds Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences, Series: Catalysis by Metal Complexes, Vol. 37 Peruzzini, Maurizio; Gonsalvi, Luca (Eds.) Springer, 1st Edition., 2011, P. 375-444. (ISBN: 978-90-481-3816-6)



E.I. Musina, **A.A. Karasik**, O.G. Sinyashin, G.N. Nikonov Chapter Two-Heterocyclic Phosphines with P-C-X Fragments (X = O, N, P) in Advances in Heterocyclic Chemistry, Volume 117, 1st Edition, Eric F.V. Scriven and Christopher A. Ramsden (Eds), Elsevier, 2015, P.83-130. (ISBN: 9780128047705)



A.S. Balueva, E.I. Musina and **A.A. Karasik**
Phosphines: preparation, reactivity and applications in Organophosphorus Chem., Editors: D.W Allen, D. Loakes, J.C Tebby, Royal Society of Chemistry
2018, V.47, P. 1-49. (ISBN: 9781788011679)
2019, V.48, P. 1-63. (ISBN: 9781788014991)
2020, V.49, P. 1-63. (ISBN: 9781788018647)
2021, V.50, P. 37-114. (ISBN: 9781839162053)

Под руководством Карасика А.А. защищены **8** кандидатских и **1** докторская диссертация.

ВВЕДЕНИЕ

Определение роли и места фосфор,азот-содержащих циклических лигандов в координационной химии переходных металлов с последующим целевым дизайном металлокомплексных систем с заданными свойствами и исследование динамических процессов, связанных с поведением гетероциклических лигандов на матрице переходных металлов, является основной целью исследований Карасика А.А.

Так, на первом этапе исследований им впервые было обнаружено, что включение двух атомов фосфора в гетероциклическую систему приводит к заметному изменению координирующей способности лиганда, следствием чего является уменьшение валентных углов у атома металла, сближение других гетероатомов циклической системы с металлоцентром, изменение конформации цикла, а в некоторых случаях и темплатные превращения лигандов в координационной сфере (Heteroatom Chem. **1992**, 439; Журн. орг. химии **1993**, 2775; Изв. АН. Сер. хим. **1997**, 1202; **2000**, 1806). Были получены первые данные PCA комплексов наиболее интересного и перспективного типа аминометилфосфинов – 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанов на примере P,P-хелатных комплексов меди, палладия и платины (Коорд. химия **1994**, 300; **1995**, 227; **1995**, 574). Было показано, что полученные металлокомплексы способны выступать в качестве гомогенных катализаторов процессов электрохимического восстановления и гидрирования (Изв. АН. Сер. хим. **1994**, 414; Нефтехимия **1994**, 332).

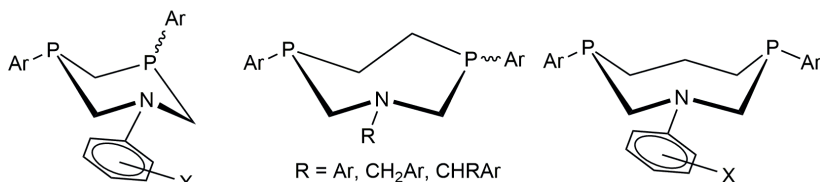
Таким образом, изучение комплексообразующих свойств, конформационного поведения, реакционной способности новых полидентатных β -гетероатомных 8-членных циклических фосфинов заложило основу для проведения комплексного исследования в области химии макроциклических бис-и тетрафосфинов.

РАЗДЕЛ 1.

КОВАЛЕНТНАЯ САМОСБОРКА

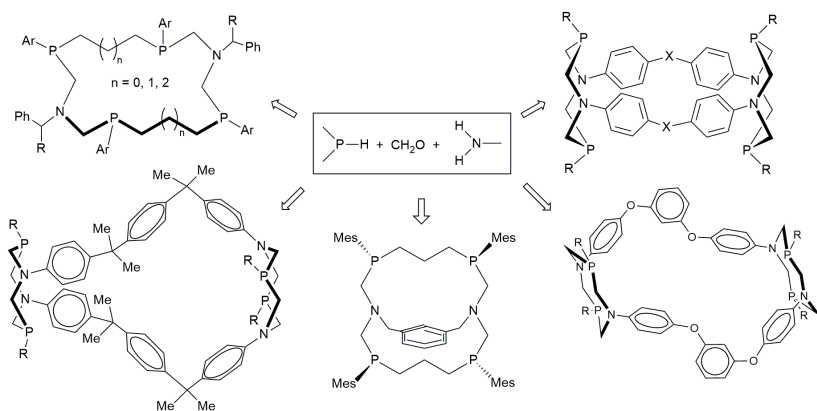
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕТРАКИСФОСФИНОВ

Предложен подход к синтезу новых классов циклических бисфосфинов (6-, 7- и 8-членных циклов с метиленовым, этиленовым или пропиленовым мостиком между атомами фосфора) за счет конденсации соответствующих вторичных бисфосфинов с формальдегидом и первичными аминами (*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 205; *Heteroatom Chem.* **2008**, 125; *Изв. АН. Сер. хим.* **2012**, 1776; *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 1857, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**).



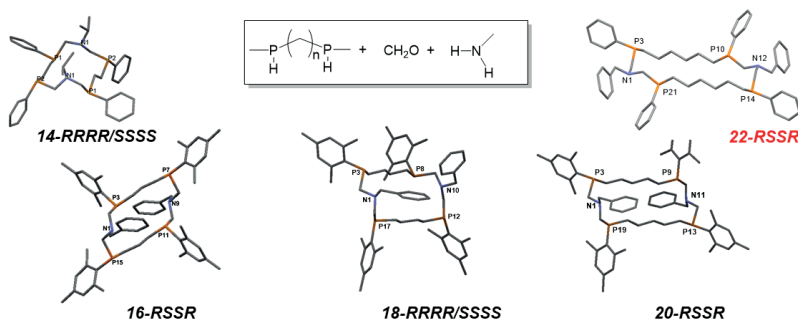
Атомы фосфора в полученных гетероциклах имеют асимметричное окружение, а сами циклы существуют в виде нескольких изомеров. Показана зависимость стереоселективности синтеза гетероциклов от длины углеводородного спейсера и типа используемого в реакции амина.

Теоретически обоснована и экспериментально реализована **концепция ковалентной самосборки макрогетероциклов**, содержащих в своем составе элементы 5 группы (N и P). Ковалентная самосборка представляет собой последовательность обратимых реакций полифункциональных реагентов, приводящую к единственному термодинамически наиболее выгодному макроциклическому продукту. Обратимость реакции необходима для самокоррекции интермедиатов, а термодинамическая предпочтительность макроцикла предопределяется одним из предорганизованных реагентов. Этим условиям отвечает трехкомпонентная система первичный фосфин/предорганизованный вторичный дифосфин – формальдегид – предорганизованный первичный диамин/первичный амин (*C.R.Chim* **2010**, 1151 (обзор), *Pure and Applied Chemistry*, **2017**, 331 (обзор), *Успехи химии* **2018**, 393 (обзор)).



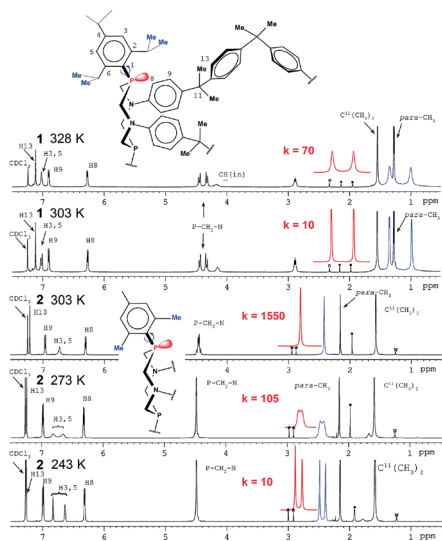
Концепция самосборки легла в основу конструирования нового поколения P,N-содержащих макроциклов – **корандов** (Dalton Trans. **2004**, 57; **2014**, 12784; **2015**, 13565; **2017**, 12417, **2018**, 16977, Mendelev Comm. **2008**, 80, Macroheterocycles **2014**, 181, Pure Appl. Chem., **2017**, 331, Изв. АН. Сер. хим. **2018**, 328, Eur. J. Inorg. Chem. **2019**, 3053, J. Org. Chem. **2020**, 85, 14610), **циклофанов** (Изв. АН. Сер. хим. **2007**, 1760, **2016**, 1319, Mendelev Comm. **2007**, 195; Dalton Trans. **2004**, 442; **2009**, 490, J. Incl. Phenom. Macro. **2008**, 321) и **криптанов** (Tetrahedron Lett. **2010**, 1034) – «умных» самонастраивающихся строительных блоков для получения принципиально новых супрамолекулярных структур, координационных соединений, молекулярных устройств (контейнеры, реакторы, сенсоры) и функциональных материалов (солюбилизаторы, катализаторы, экстрагенты).

Сформулировано **эмпирическое правило**, позволяющее прогнозировать стереоселективность ковалентной самосборки макроциклических тетракисфосфинов в трехкомпонентной системе: вторичный бисфосфин – формальдегид – первичный амин: бисфосфины с четным числом атомов углерода между атомами фосфора ($n = 2, 4$) образуют RRRR/SSSS-изомеры, а с нечетным ($n = 3, 5$) – RSSR-изомеры (Dalton Trans. **2014**, 12784, **2017**, 12417).

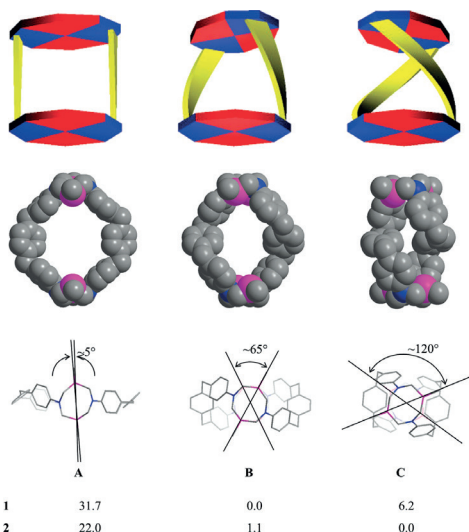


Правило подтверждено синтезом четырех новых классов 14-, 18-, 20- и 22-членных макроциклических фосфинов (Macroheterocycles **2014**, 181, Dalton Trans. **2014**, 12784; **2015**, 13565, **2017**, 12417, **2018**, 16977, Pure Appl. Chem., **2017**, 331, Изв. АН. Сер. хим. **2018**, 328, Eur. J. Inorg. Chem. **2019**, 3053, Mendelev Comm., **2020**, 697, J. Org. Chem. **2020**, 14610), представляющих собой уникальную полифункциональную платформу для синтеза металлокомплексных катализаторов и люминесцентных материалов.

Предложена **методика определения 3D строения циклофанов** на основе диффузионных и 2D корреляционных экспериментов ЯМР. Показано, что степень скрученности и размер полости макроцикла определяется стерическим взаимодействием заместителя у атома фосфора и фрагментов макроцикла. Установлено присутствие в полости макроцикла инкапсулированной молекулы ароматического растворителя (J. Phys. Chem. A **2010**, 2588).



¹H ЯМН спектры 38-членных циклофанов и рассчитанные спектры (красный) для *o*-*i*-Pr и *o*-Me протонов заместителя у атомов фосфора с соответствующими скоростями обмена ((○) C₆H₅CH₃, (•) (CH₃)₂CO, (▪) CH₃CN, (*) DMF, и (w) H₂O).



Схематическое представление основных конформеров 38-членных циклофанов (R=Ph (1) и R=Me (2)) с углами между P,P-линиями и рассчитанными энергиями MM2 (ккал/моль). (N-голубой, P-фиолетовый).

Впервые обнаружена необычно высокая лабильность связей P-CH₂-N-фрагмента в циклических аминотилфосфинах, которая играет ключевую роль в протекающих в мягких условиях обратимых процессах изменения конфигурации атомов фосфора (Eur. J. Inorg. Chem. **2012**, 1857) межмолекулярного обмена эндоциклическими фрагментами (Dalton Trans. **2018**, 47, 16977) и необычных взаимных превращений «макроцикл – средний цикл» (Dalton Trans. **2015**, 13565, Eur. J. Inorg. Chem. **2019**, 3053).

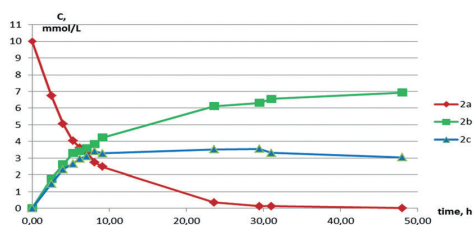
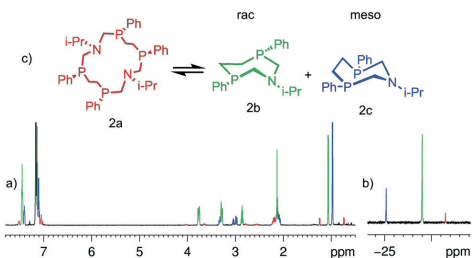


График изменения концентраций 14- и 7-членных циклов в бензоле при 343 K (исходная концентрация макроцикла 10 ммоль/л).



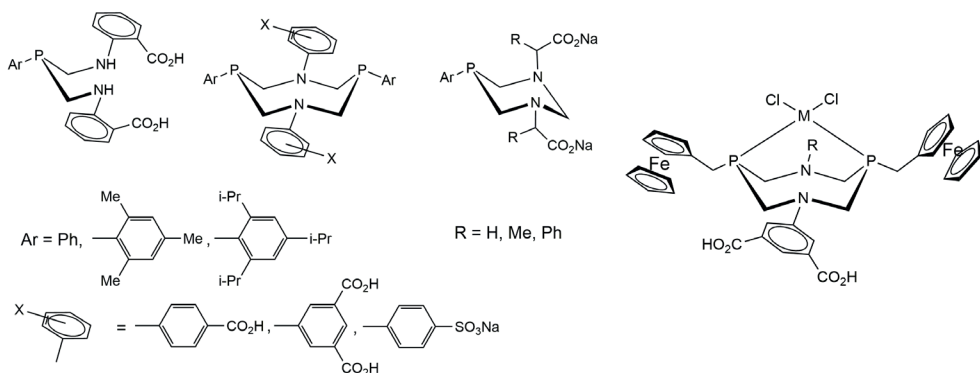
¹H (a) и ³¹P (b) спектры ЯМР равновесной смеси в бензоле. Сигналы в спектрах окрашены в соответствии с цветом гетероцикла на схеме.

РАЗДЕЛ 2.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

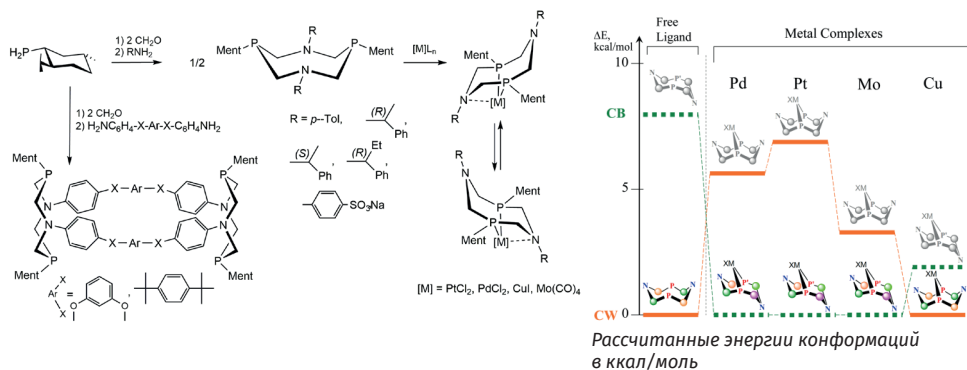
Разработаны методы конструирования **водорастворимых фосфиновых лигандов** – N-фосфинометилированных аминокислот (**фосфиноаминокислот**) с гетероциклическим фосфор-азотсодержащим скелетом на основе реакции конденсации первичных фосфинов с формальдегидом и аминокислотами. Установлено, что направление реакции конденсации определяется главным образом типом использованной аминокислоты. Антраниловая кислота дает исключительно ациклические бис (о-карбоксифениламинометил) фосфины (Коорд. химия **1995**, 222; Polyhedron **2001**, 3321) п-аминобензойная и 5-амино-изофталевая кислоты – соответствующие 1,5,3,7-диазадифосфациклооктаны (Polyhedron **2001**, 3321; Heteroatom Chem. **2006**, 499; Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, 205, Dalton Trans., **2020**, 49, 11997), а природные оптически активные α-аминокислоты – хиральные водорастворимые фосфиноаминокислоты с 1,3,5-диазафосфоринановым скелетом (Mendeleev Commun. **1998**, 140, Polyhedron **2000**, 1455).



Реакции комплексообразования фосфиноаминокислот с производными переходных металлов приводят к соответствующим **водорастворимым металлокомплексам** – основе бифазных (органический растворитель – вода) катализаторов различных химических процессов. Показано, что комплексы фосфиноаминокислот устойчивы в водных растворах, а их конформационное поведение схоже с поведением описанных ранее комплексов аминокетилфосфинов с аналогичным гетероциклическим остовом (Heteroatom Chem. **2006**, 499, Dalton Trans., **2020**, 49, 11997).

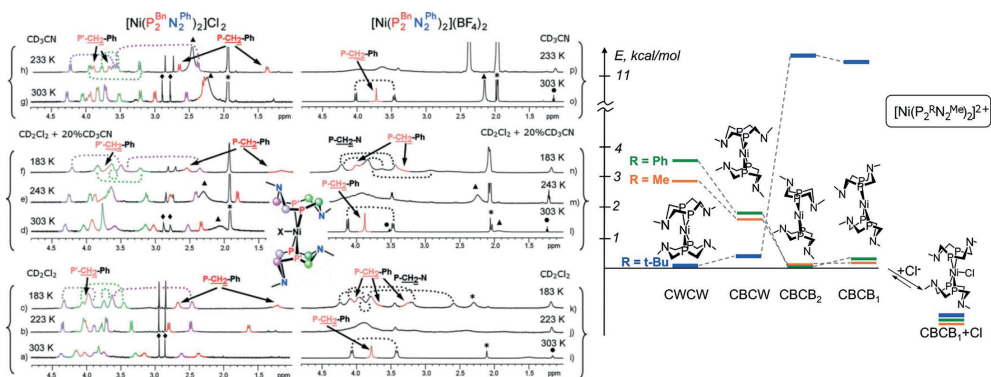
Синтезированы первые представители нового типа **водорастворимых металлосодержащих фосфиноаминокислот** на основе ферроценометилфосфина и их трехъядерные комплексы, содержащие в своем составе два переходных металла различной природы (Polyhedron, **2002**, 2251).

Предложена новая методология формирования **оптически активных комплексов** на базе не описанных ранее циклических аминокетилфосфинов 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанового (Dalton Trans. **2003**, 2209; Mendeleev Commun. **2005**, 89) и 1-аза-3,6-дифосфациклогексанового (Heteroatom Chem. **2008**, 125; Eur. J. Inorg. Chem. **2012**, 1857; Изв. АН. Сер. хим. **2012**, 1776) рядов с экзоциклическими хиральными заместителями у атомов азота и фосфора.



Рассчитанные энергии конформаций в ккал/моль

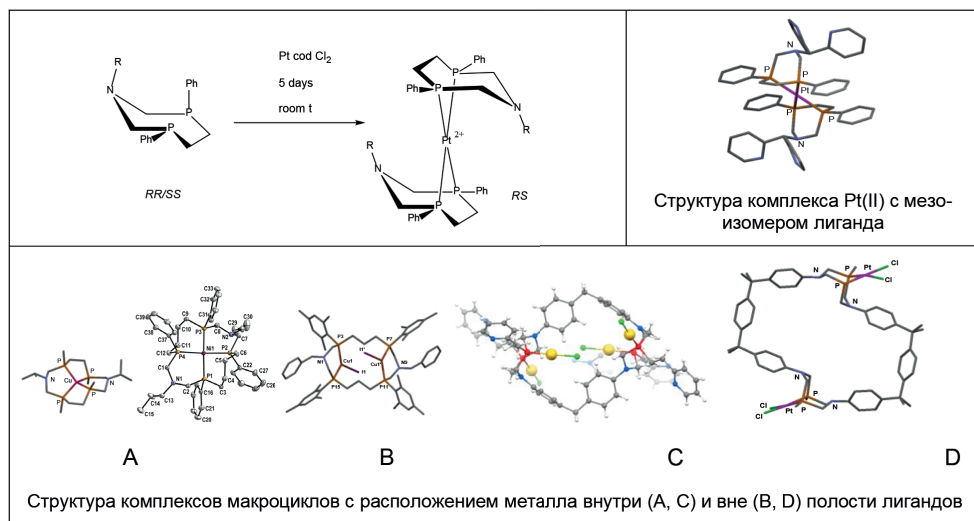
В частности, синтезированы первые представители нового поколения **ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АМИНОМЕТИЛФОСФИНОВ** с хиральными l-ментильными заместителями при атомах фосфора (Inorg. Chem. **2010**, 5407) – перспективные лиганды для асимметрического катализа (Корд. химия **2005**, 208), с регулируемой водорастворимостью, дополнительными элементами хиральности у атомов азота, а также формой внутримолекулярной полости. Впервые методами ЯМР-спектроскопии в сочетании с квантовыми расчетами доказано наличие конформационных переходов в Р-комплексах этого класса циклических лигандов и обнаружена связь положения конформационного равновесия с природой центрального иона (J. Phys. Chem. A **2012**, 3182). Также удалось установить положение конформационного равновесия для бислигандных комплексов циклических дифосфинов и обнаружить влияние заместителей у гетероатомов лиганда на степень искажения геометрии центрального иона металла (Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 1068, Molecules **2020**, 3775). Конформационные переходы обуславливают пространственное сближение эндоциклического атома азота с металлом.



Динамические ЯМР 1H спектры $[NiL_2]X_2$ (X = Cl, BF_4)

Рассчитанные [B3LYP/6-31G (d)] энергии конформаций в ккал/моль

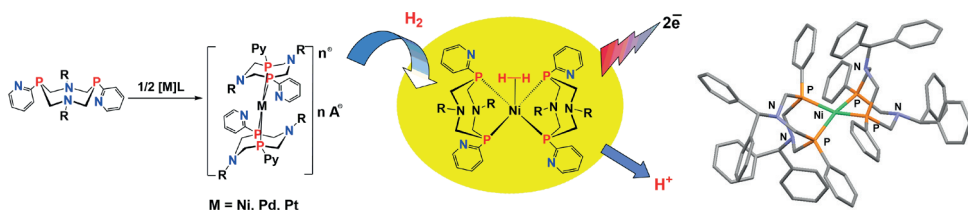
Учитывая уникальную лабильность гетероциклических фосфинов, предложен новый протокол проведения реакций комплексообразования в режиме поэтапного прибавления металлсодержащего реагента, что приводит к образованию в случае 7-членных дифосфинов только хелатных комплексов (Polyhedron **2015**, 344), селективному превращению стереоизомеров циклических лигандов (J. Org. Chem. **2020**, 14610), реакциям сужения (14 в 7; 16 в 8) и расширения (8 в 16) циклических лигандов (Mendeleev Commun., **2020**, 697). В случае корандов (Pure Appl. Chem. **2017**, 331, Изв. АН. Сер. хим. **2018**, 328), криптанов (Macroheterocycles **2016**, 46) и циклофанов (Изв. АН. Сер. хим. **2016**, 1319, Dalton Trans., 2018, 7715) наблюдается образование комплексов с расположением металла как внутри (тип А и С), так и вне полости макроцикла (тип В и D).



Таким образом, представленный класс циклических ди-и тетрафосфинов способен перестраивать свою структуру в ходе комплексообразования в зависимости от требований центрального иона, т.е. представляет собой **новый тип «умных» лигандов** для современной адаптивной, по определению нобелевского лауреата Жан-Мари Лена, химии.

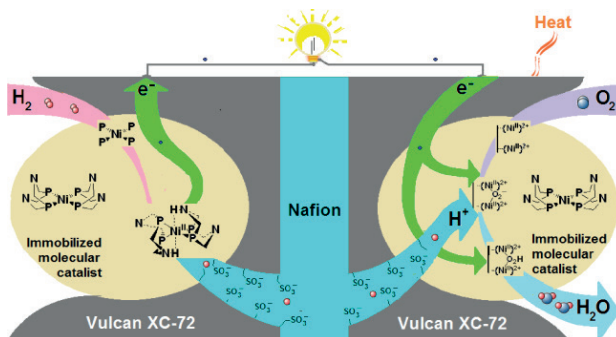
РАЗДЕЛ 3. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И СЕНСОРЫ

Разработаны **эффективные катализаторы электрохимической генерации водорода и его окисления в топливных элементах** на основе комплексов Ni (II) со специально сконструированными циклическими P,N-лигандами, содержащими дополнительный атом азота экзоциклического пиридинного заместителя при атоме фосфора (Chem. Eur. J. **2014**, 3169, J. Organomet. Chem. **2015**, 789-790, 14). Активность разработанных катализаторов в органических средах превышает активность известных синтетических катализаторов и природных гидрогеназ (Журн. физ. химии **2011**, 2370, Mendeleev Commun. **2013**, 237 (обзор)).

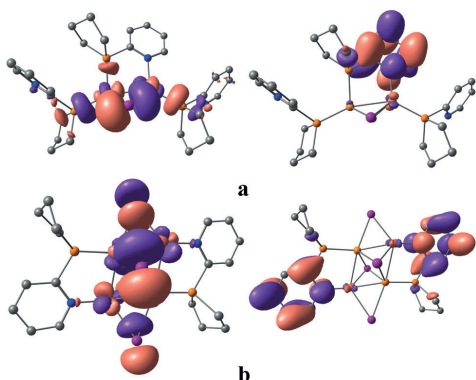
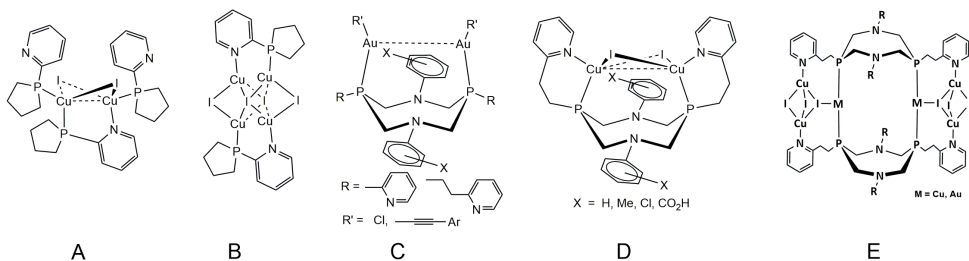


Детальное исследование электрохимических процессов (J. Organomet. Chem. **2015**, 789-790, 14, Electrochim. Acta **2017**, 467, Mendeleev Commun., **2020**, 30, 302), конформационного поведения (Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 1068) и строения интермедиатов со связями Ni-H (Eur. J. Inorg. Chem. **2021**, 4265) для наиболее активных катализаторов позволило установить ключевую роль искажения плоско-квадратной геометрии центрального иона в увеличении каталитической активности.

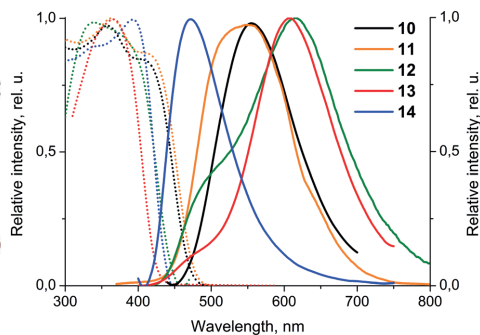
В результате разработан **новый эффективный никелевый катализатор**, применение которого в качестве анода и/или катода в полимер-электролитных топливных элементах, позволяет достичь плотности мощности 14.66 мВт см⁻², что превосходит показатели аналогов, содержащих благородные металлы (Energy Technol. **2018**, 1088, Energy Technol. **2019**, 1900020).



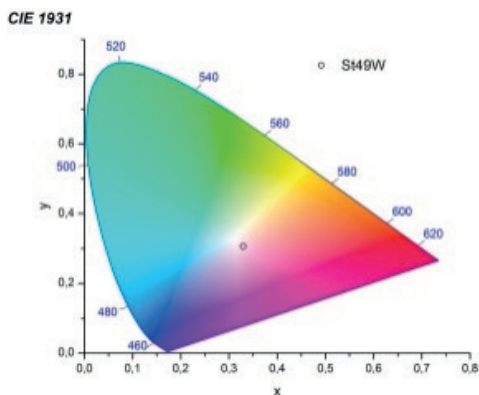
Карасиком А.А. разработан подход к созданию новых **настраиваемых «stimuli-responsive» металлокомплексов** на основе структурообразующих циклических ди- и тетрафосфинов с хромофорными фрагментами (Pure Appl. Chem. **2019**; 839). Синтезированные полиядерные комплексы золота и меди проявляют фотолюминесценцию, демонстрируя пики эмиссии в широком диапазоне длин волн (Dalton Trans. **2016**, 2250, Z. Anorg. Allg. Chem. **2017**, 895, Polyhedron **2018**, 1), включая эмиссию в **инфракрасном диапазоне** (Inorg. Chem. **2019**, 7698) и интенсивную **белую люминесценцию** необычного шестиядерного комплекса меди (Inorg. Chem. **2019**, 1048, Inorg. Chem. **2021**, 5402).



ВЗМО и НСМО комплексов типов А и В.

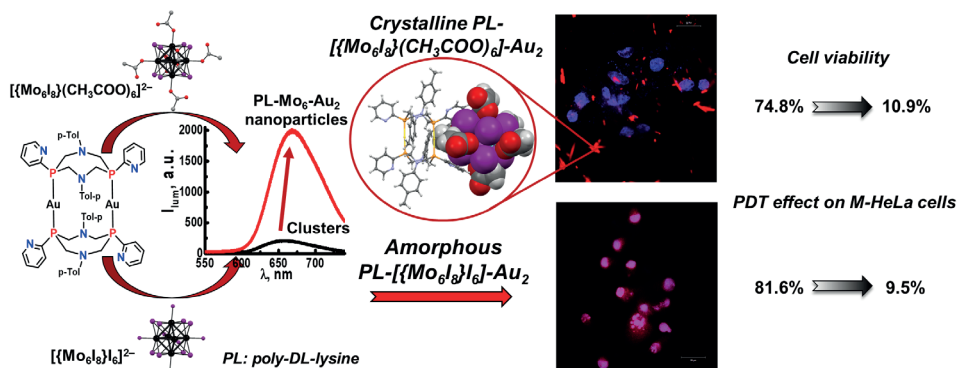


Твердофазная эмиссия комплексов типа А и В.

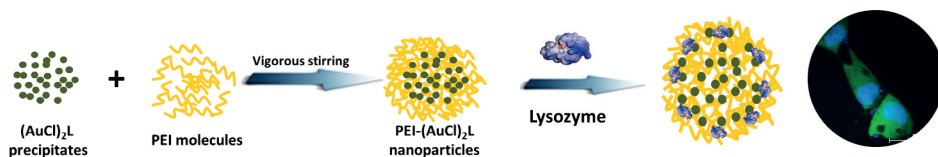


CIE-1931 диаграмма с координатами эмиссии комплекса E (0.31;0.33)

Обнаружено, что **вапо-, сольво-и термохромизм** комплексов с d^{10} металлами подгруппы меди обусловлен температурнозависимым обратимым переходом различных типов комплексов (Inorg. Chim. Acta **2019**, 119125), конформационными переходами лигандов в координационной сфере металла и образованием достаточно устойчивых супрамолекулярных ассоциатов по принципу «гость-хозяин» (CrystEngComm, **2016**, 7629, New J. Chem. **2016**, 9853, Inorg. Chem. **2020**, 244). Медные комплексы типов А и В являются мультимодальными сенсорами на изменение температуры (J. Phys. Chem. C **2019**, 25863, Dalton Trans., **2020**, 11997, Sensors and Actuators A **2021**, 112722).



Супрамолекулярный ансамбль золотых комплексов (тип C) с анионными гексарениевыми кластерами обладает выраженным люминесцентным откликом на изменения pH в биологически значимом диапазоне (J Photochem Photobiology A: Chem. **2017**, 46, J. Luminescence **2018**, 485). Коллоидные частицы сходного ансамбля с анионным гексамолибденовым кластером, стабилизированные поли-DL-лизинном, способны выступать не только как контрастный реагент, но и в качестве фотодинамического терапевтического агента в опухолевых клетках (Materials Science & Engineering C **2021**, 112355).



Показано, что стабилизированные в полиэлектролитной матрице нанокolloиды золотых комплексов (тип C) устойчивы в биологических средах (Materials Science & Engineering C **2019**, 166) и способны выступать в качестве **сенсоров на биотиолы** (Inorg. Chim. Acta **2019**, 26). Было продемонстрировано, что полученные наночастицы ядро-оболочка эффективно взаимодействуют с белками (лизоцим (LSZ), пепсин, бычий сывороточный альбумин (BSA), тиоредоксин (TRX) и желтый флуоресцентный белок (YFP)), причем по данным проточной цитометрии и флуоресцентной микроскопии декорированные белками наночастицы эффективно интернализируются внутрь клеток, что привело к эффективному окрашиванию всех клеточных органелл (Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **2020**, 111306).

ВЫВОД

Таким образом, в результате исследований созданы как фундаментальные разработки в области методологии ковалентной самосборки макроциклических фосфинов и их комплексов с переходными металлами, так и многообещающие заделы для формирования «умных» адаптирующихся к внешним условиям материалов.