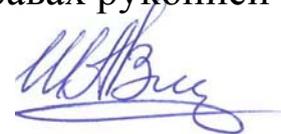


На правах рукописи



Шмалько Аким Владимирович

**Синтез новых функциональных
производных бис(дикарболлид)а
кобальта**

02.00.03 — Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2016 год

Работа выполнена в Лаборатории алюминий- и борорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) и на кафедре химии и технологии биомедицинских препаратов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор химических наук
Сиваев Игорь Борисович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории алюминий- и борорганических соединений

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Грин Михаил Александрович
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский технологический университет", Институт тонких химических технологий, заведующий кафедрой Химии и технологии биологически активных соединений

доктор химических наук
Баранин Сергей Викторович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории карбоциклических соединений

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Защита состоится «25» ноября 2016 г. в 11 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.204.04 в ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре «РХТУ им. Д.И. Менделеева» и на сайте diss.mustr.ru. Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.04

Пожарская (Кондратова) Н. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Синтез полиэдрических гидридов бора в 1960-х годах стал одним из важнейших событий в развитии химии, которое послужило сближению органической и неорганической химии, развивавшихся в значительной степени обособленно друг от друга, и внесло огромный вклад в формирование современной элементоорганической химии. Помимо большого теоретического интереса, связанного с необычным строением полиэдрических гидридов бора, ряд их производных обладает различными практически важными свойствами, что открывает возможности их использования в различных областях — от синтеза новых лекарственных препаратов до переработки радиоактивных отходов. Этим обусловлена необходимость разработки новых методов направленного синтеза таких соединений.

Следует отметить, что, несмотря на огромный прогресс в этой области, подавляющее большинство исследований связано с икосаэдрическими карборанами $C_2B_{10}H_{12}$. Вместе с тем, последние 20 лет характеризуются интенсивным развитием химии металлокарборанов, и, в первую очередь, бис(дикарболлид)а кобальта, различные производные которого уже показали хорошие перспективы использования в медицине (в качестве ингибиторов протеазы иммунодефицита человека), в качестве слабокоординирующихся анионов для стабилизации неустойчивых реактивных катионных комплексов в катализе, в качестве экстрагентов при переработке радиоактивных отходов, для создания новых материалов. Особый интерес представляет возможность внедрения бис(дикарболлид)а кобальта в различные биологически активные соединения с целью создания новых борсодержащих медицинских препаратов, в частности препаратов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) рака. При этом одной из специфических особенностей бис(дикарболлид)а кобальта по сравнению с другими полиэдрическими гидридами бора является его амфифильность, позволяющая проникать через биологические мембраны, что может способствовать накоплению препаратов на его основе в раковых клетках.

Целью данной работы был синтез новых производных бис(дикарболлид)а кобальта с различными функциональными группами, связанными с борным кластером спейсерами различной длины и разной степени гидрофильности/гидрофобности.

Научная новизна заключается в синтезе зарядкомпенсированных карбоновых кислот на основе 1,4-диоксанового производного бис(дикарболлид)а кобальта и природных ω -аминокислот — глицина и γ -аминомасляной кислоты. Получены производные бис(дикарболлид)а кобальта с терминальной изоцианатной и алкинильной группами. Получен фталоцианин, содержащий в своем составе 8 металлокарборановых фрагментов (144 атома бора). Реакцией 1,4-диоксанового и тетрагидропиранового производного бис(дикарболлид)а кобальта с дипальмитатом диэтаноламина получены соответствующие борсодержащие липиды. На основе изучения взаимодействия оксониевых производных бис(дикарболлид)а кобальта с сульфидами и фосфинами разработан метод укорочения диэтиленгликолевой цепочки, образующейся при раскрытии 1,4-диоксанового производного. Получены функциональные производные бис(дикарболлид)а кобальта с гидроксильной, аминовой, тиольной и азидной группами, отделенными от борного остова цепочкой из трех атомов.

Практическая ценность работы состоит в разработке методов синтеза функциональных производных бис(дикарболлид)а кобальта способных присоединяться к различным биомолекулам и получении соединений пригодных для использования в бор-нейтронозахватной терапии.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на Всероссийской конференции “Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды” (Новочебоксарск, 2012), XIV, XV и XVII Конференциях молодых ученых и студентов-химиков Украины с международным участием (Одесса, 2012, 2013 и 2015), Конференции “Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров 2014” (Москва, 2014), Конференции-конкурсе научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2015).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 11 научных работ (в том числе: 3 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК).

Гранты и программы

Диссертационное исследование выполнено в Лаборатории алюминий- и борорганических соединений ИНЭОС РАН при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 10-03-00698, № 10-03-91331, № 12-03-00772, № 12-03-91375, № 13-03-00581).

Структура работы

Диссертация состоит из оглавления, введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка используемой литературы. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 90 схем и 43 рисунка. Библиография содержит 98 литературных наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована основная цель, практическая значимость и научная новизна работы.

Литературный обзор

В литературном обзоре описаны способы получения и свойства аниона бис(дикарболлид)а кобальта $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ и его оксониевых производных. Аргументирован выбор использования последних в качестве исходных соединений для функционализации производных бис(дикарболлид)а кобальта. Подробно рассмотрены примеры раскрытия оксониевых производных бис(дикарболлид)а кобальта различными нуклеофилами и возможные области применения данных соединений.

Обсуждение результатов

Синтез зарядкомпенсированных кислот

Одним из наиболее распространенных путей модификации биомолекул является взаимодействие их аминогрупп с карбоновыми кислотами. Также известно, что проникновение различных веществ через биологические мембраны, их накопление и удержание в клетках во многом зависят от их заряда. Исходя из этого нами были получены кислоты на основе бис(дикарболлид)а кобальта, в которых заряд аниона компенсируется протонированием аминогруппы, введенной в спейсер между борным остовом и функциональной группой.

Чтобы избежать раскрытия оксониевого цикла карбоксильной группой, мы использовали эфиры природных ω -аминокислот — глицина и γ -аминомасляной кислоты.

В результате кипячения соединения **1** с этиловым эфиром глицина или бензиловым эфиром γ -аминомасляной кислоты в ацетонитриле были получены соответствующие сложные эфиры на основе бис(дикарболлид)а кобальта **2** и **3**. При последующем гидролизе этих соединений были выделены соответствующие кислоты на основе бис(дикарболлид)а кобальта **4** и **5** (Схема 1).

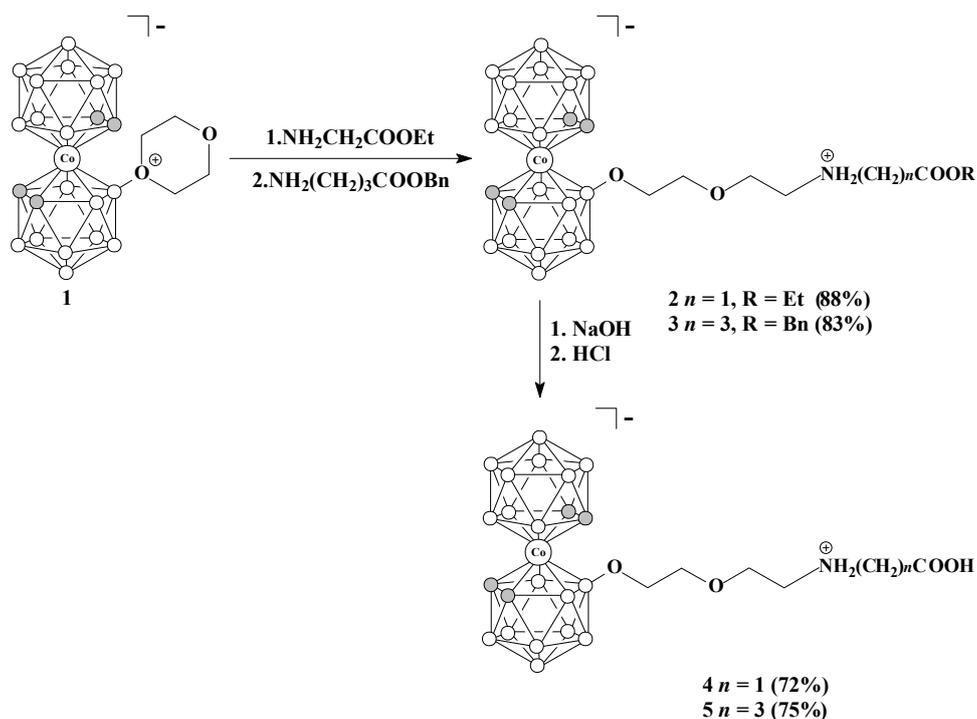


Схема 1

Раскрытие 1,4-диоксанового производного бис(дикарболлид)а кобальта фенолятами для получения борсодержащего изоцианата и ацетилена

Раскрытием оксониевого цикла соединения **1** фенолятами были получены производные бис(дикарболлид)а кобальта, содержащие терминальную изоцианатную и ацетиленовую группу, которые часто используются для модификации биомолекул в мягких условиях.

Для получения изоцианатного производного был проведен трехстадийный синтез (Схема 2). На первой стадии, чтобы исключить раскрытие оксониевого цикла 1,4-диоксанового производного атомом азота и получить борсодержащий амин, в качестве нуклеофила был выбран ацетаминофенол. Так, при кипячении соединения **1** с ацетаминофенолом в ацетонитриле в присутствии K_2CO_3 был получен амид **6**. Последующий кислотный гидролиз полученного амида дал соответствующий амин **7**, который при взаимодействии с дифосгеном в кипящем ацетонитриле в присутствии K_2CO_3 привел к образованию борсодержащего изоцианата **8**.

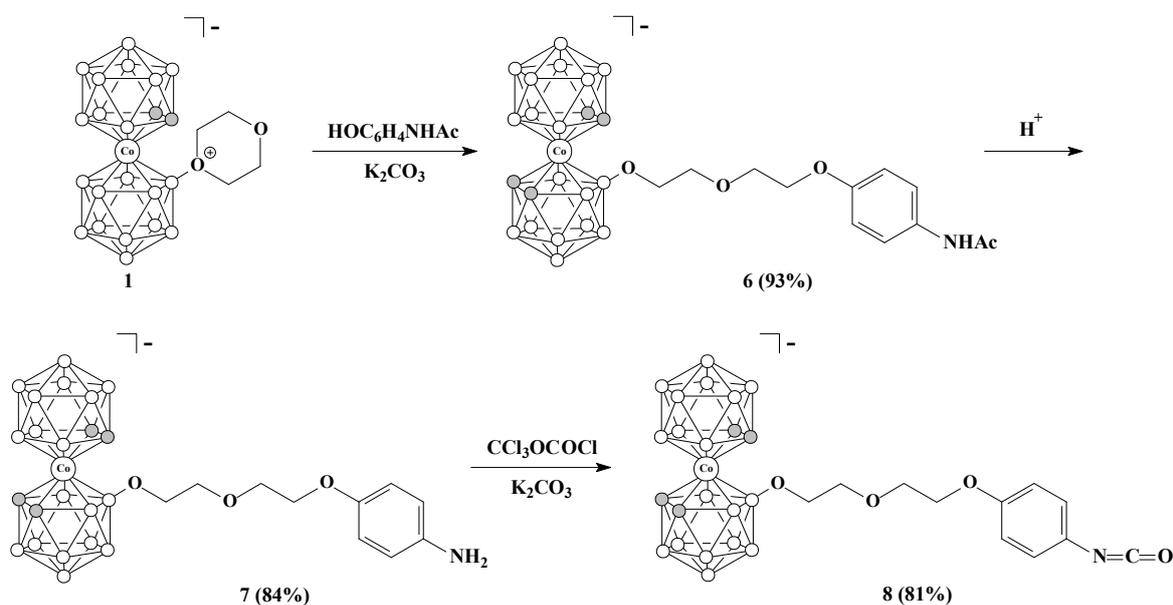


Схема 2

Борсодержащие ацетилены, вступающие с азидами в реакцию [3+2]-циклоприсоединения, также можно рассматривать как исходные соединения для получения конъюгатов металлакарборанов с биомолекулами.

Для получения таких производных, содержащих концевую тройную связь, в качестве нуклеофила для раскрытия оксониевого цикла был использован пропаргиловый эфир гидрохинона. В результате его кипячения с соединением **1** в ацетонитриле был выделен соответствующий ацетилен на основе бис(дикарболлид)а кобальта **9** (Схема 3).

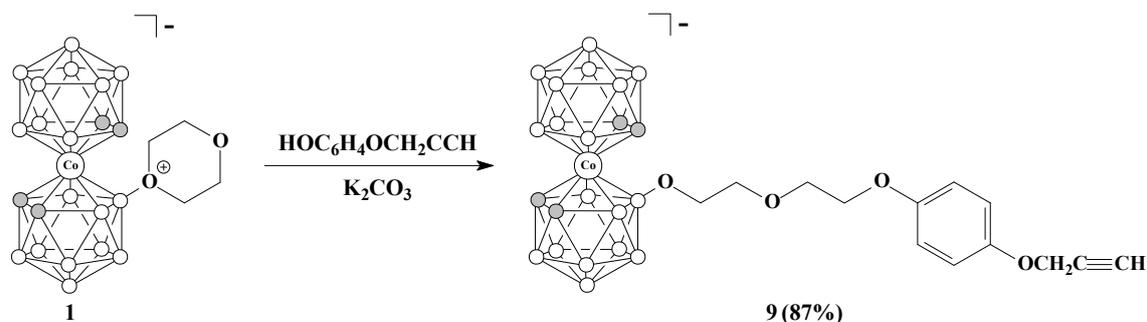


Схема 3

Реакционная способность ацетилена **9** была продемонстрирована реакциями [3+2]-циклоприсоединения с бензилазидом и метиловым эфиром азидоуксусной кислоты. Их кипячение с соединением **9** в ацетонитриле в присутствии йодида меди (I) и триэтиламина привело к соответствующим 1,2,3-триазолам на основе бис(дикарболлид)а кобальта **10** и **11** (Схема 4).

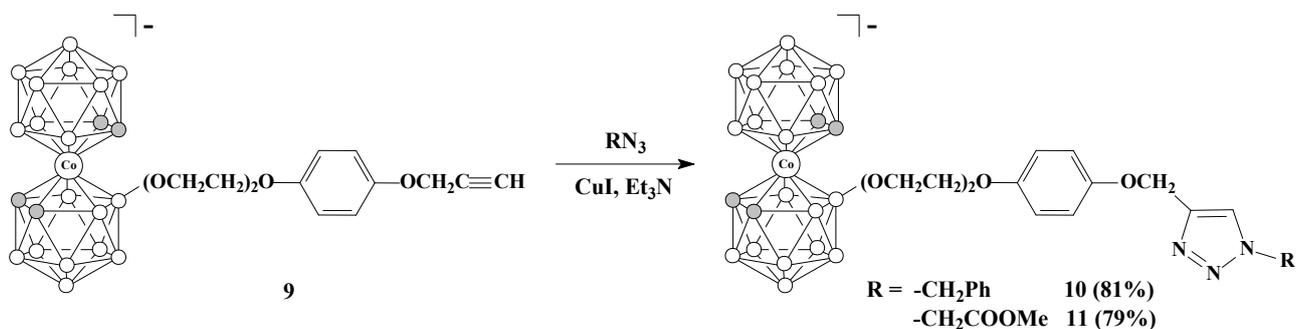


Схема 4

Синтез борсодержащих липидов на основе диэтаноламина и бис(дикарболлид)а кобальта

Борсодержащие липосомы являются примером частиц, которые могут обеспечить селективную доставку бора в клетки злокачественной опухоли. В настоящее время имеется два основных подхода к получению борсодержащих липосом. Первый из них основан на включении борных соединений во внутреннюю полость липосом с оболочкой из природных фосфолипидов, второй — на внедрении борсодержащих синтетических аналогов липидов в двухслойную оболочку липосом. Нами были получены липиды на основе бис(дикарболлид)а кобальта и сложного эфира диэтаноламина и пальмитиновой кислоты.

Так, в результате кипячения 1,4-диоксанового **1** и тетрагидропиранового производного **12** с дипальмитатом диэтаноламина в ацетонитриле были выделены соответствующие борсодержащие липиды на основе бис(дикарболлид)а кобальта **13** и **14** с выходами 48% и 51% соответственно (Схема 5).

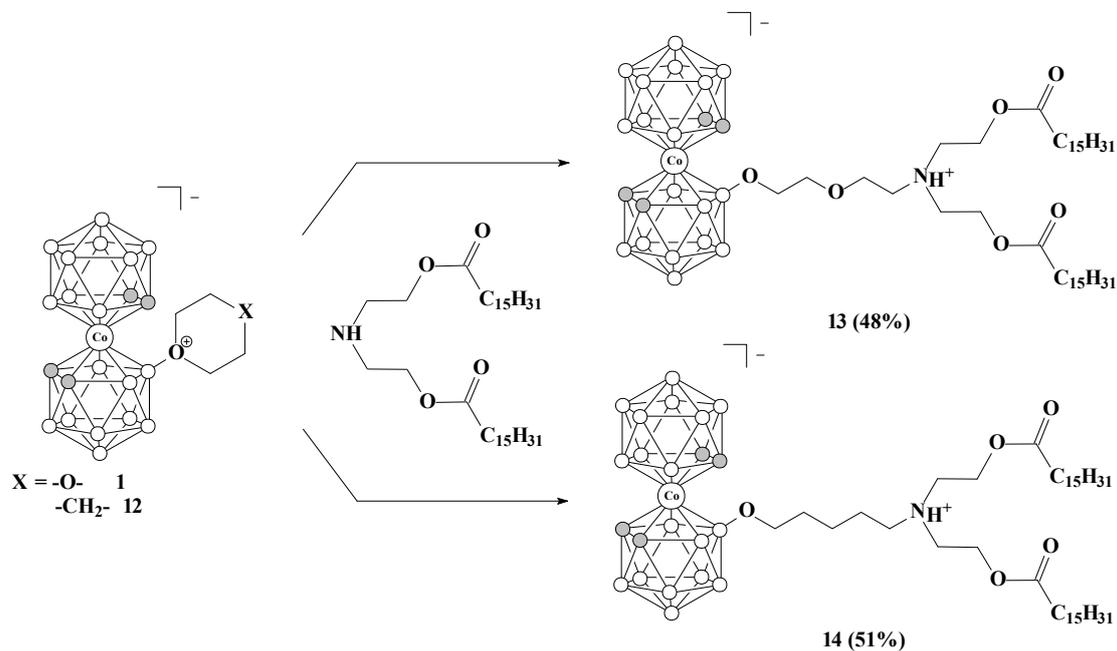


Схема 5

Синтез борсодержащего фталоцианина на основе бис(дикарболлид)а кобальта

Порфирины и фталоцианины, используемые для фотодинамической терапии, показали хорошее накопление в тканях опухоли. Это наблюдение вызвало интерес к синтезу борсодержащих порфиринов и фталоцианинов с целью получения соединений, которые могут быть использованы в БНЗТ. Для получения такого соединения диоксановое производное **1** кипятили с фталоцианином, содержащим восемь гидроксильных групп, в присутствии Na_2CO_3 в ацетонитриле. В результате чего был выделен соответствующий борсодержащий фталоцианин **15**, содержащий восемь кластеров бис(дикарболлид)а кобальта (Схема 6).

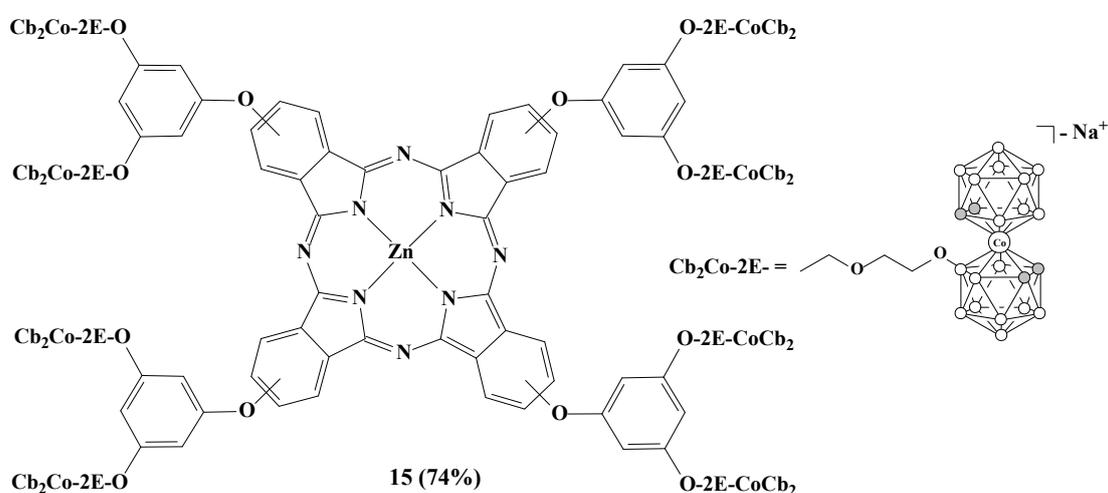


Схема 6

Установлено, что соединение **15** проникает в клетки глиобластомы человека GL-6 и концентрируется в везикулярных клеточных структурах субмикронного размера. Также показано, что данное соединение обладает довольно длительной кинетикой накопления в клетках, и только через сутки накопление выходит на насыщение. Методом ДМ-экстракции установлено, что в цитоплазме клеток GL-6 борсодержащее производное находится в агрегированной форме. При инкубации $0,4 \times 10^6$ клеток GL-6 с 10 мкМ **15** из стока в 10 % CrEL в течение 24 часов удается достичь концентрации $0,7 \pm 0,5 \times 10^8$ атомов бора на клетку¹, что в два раза больше чем в случае с клозо-додекаборатным анионом, но меньше чем необходимо для эффективной БНЗТ.

¹ Исследование внутриклеточного накопления фталоцианина **15** методом лазерной сканирующей конфокальной микроскопии было выполнено под руководством д.б.н. А.В. Феофанова в Лаборатории оптической микроскопии и спектроскопии биомолекул Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук.

Раскрытие оксониевых производных бис(дикарболлид)а кобальта серными и фосфорными нулеофилами. Укорочение диэтиленгликолиевой цепочки

В литературе описано лишь несколько примеров раскрытия оксониевых производных бис(дикарболлид)а серными нулеофилами, поэтому было интересно расширить ряд таких соединений.

В качестве серосодержащего нулеофила нами был использован метиловый эфир *N*-Вос-цистеина. Так, в результате его кипячения с соединением **1** в ацетонитриле была получена соответствующая борсодержащая защищенная аминокислота на основе бис(дикарболлид)а кобальта **16** (Схема 7).

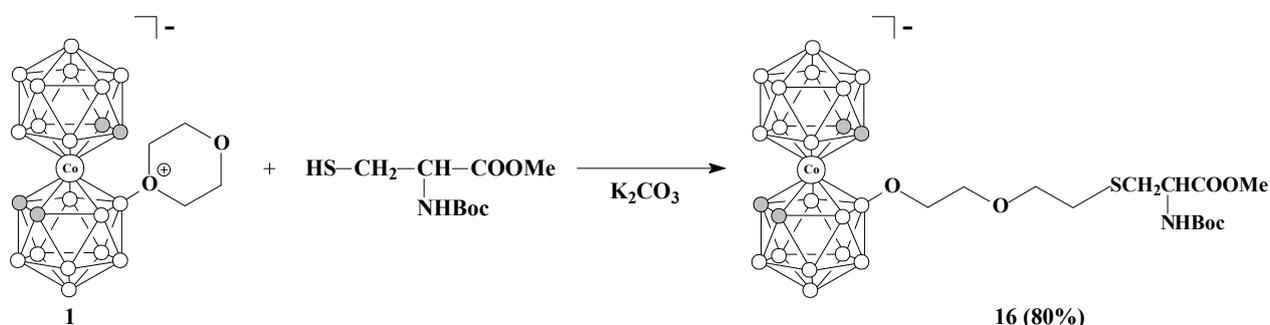


Схема 7

Длина спейсера, соединяющего борный остов с биологически активной частью молекулы, может оказывать существенное влияния на биологические свойства соединений. В литературе описан способ укорочения боковой цепи, образующейся при раскрытии диоксанового производного **1** цианидом. Нам было интересно добиться такого результата, не используя токсичный цианид-анион. Известно, что наличие трифенилфосфониевой или диметилсульфониевой группы в β -положении от атома кислорода облегчает отщепление алкена в простых эфирах, причем скорость реакции элиминирования уменьшается в ряду $-\text{PPh}_3^+ > -\text{SMe}_2^+ > -\text{CN}$.

Поэтому в качестве нулеофила для раскрытия оксониевого цикла нами был использован диметилсульфид. В результате взаимодействия соединения **1** с диметилсульфидом при комнатной температуре в дихлорметане было получено соответствующее сульфониевое производное на основе бис(дикарболлид)а кобальта **17**, обработка которого *трет*-бутилатом калия в 1,2-диметоксиэтаноле при комнатной температуре привела к образованию соединения **18** (Схема 8).

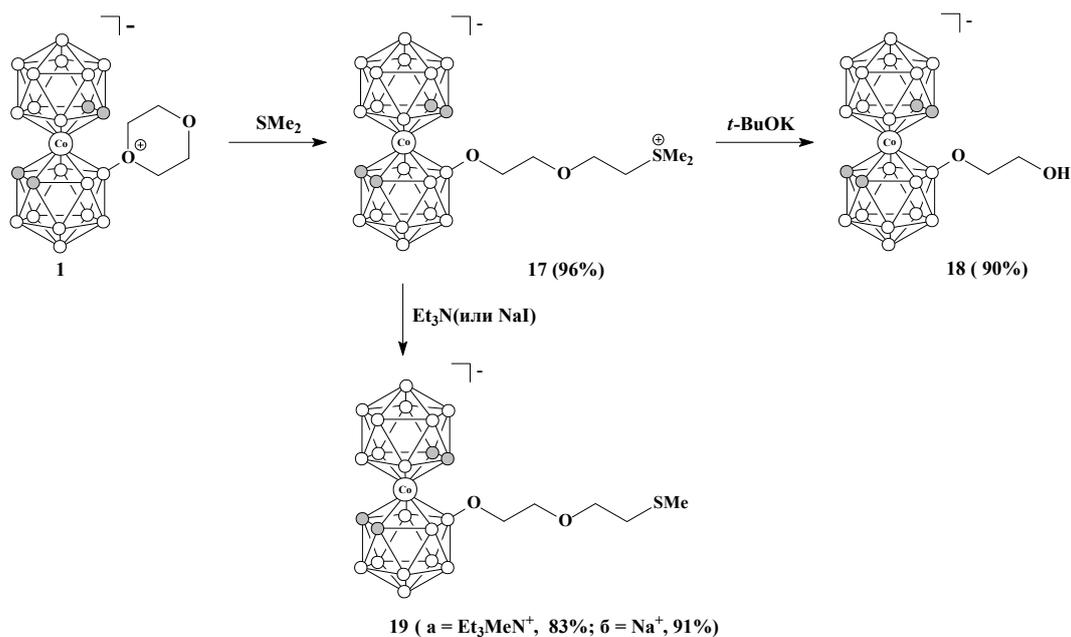


Схема 8

Следует отметить, что при реакции соединения **17** с более слабыми основаниями, но с более сильными нуклеофилами происходит деметилирование сульфониевого производного и образование тиоэфира **19** (Схема 8).

Помимо диметилсульфида в качестве нуклеофила для раскрытия диоксанового производного **1** был использован 1,4-тиоксан. При кипячении его с соединением **1** в ацетонитриле было выделено соответствующее сульфониевое производное **20**, которое, как и в случае с диметилсульфониевым производным **17**, при обработке *tert*-бутилатом калия в хлористом метиле давало продукт элиминирования **18**. Стоит отметить, что кипячение данного соединения с триэтиламином или пиридином не привело к ожидаемому раскрытию тиоксанового кольца (Схема 9).

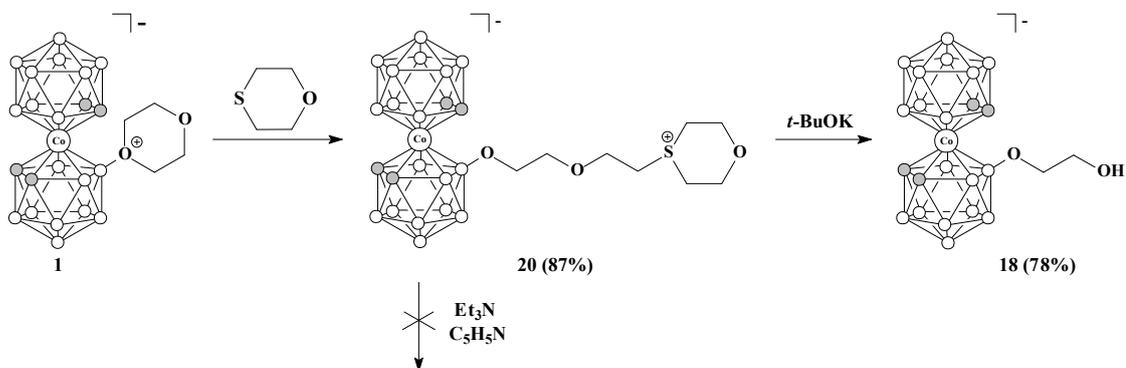


Схема 9

S-метилметионин $\text{Me}_2\text{S}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$ является одним из важнейших серосодержащих соединений, принимающих участие в процессах метаболизма. Поэтому, нам было интересно синтезировать борсодержащий аналог этих соединений. Так как метионин имеет несколько нуклеофильных центров, то для реакции мы использовали *N*-Boc-защищенный метионин, чтобы избежать алкилирования по атому азота.

Однако, взаимодействие при комнатной температуре соединения **1** с *N*-Boc-метионином в ацетонитриле привело не к ожидаемому сульфониевому производному метионина, а к метиловому эфиру **21** в качестве основного продукта (Схема 10).

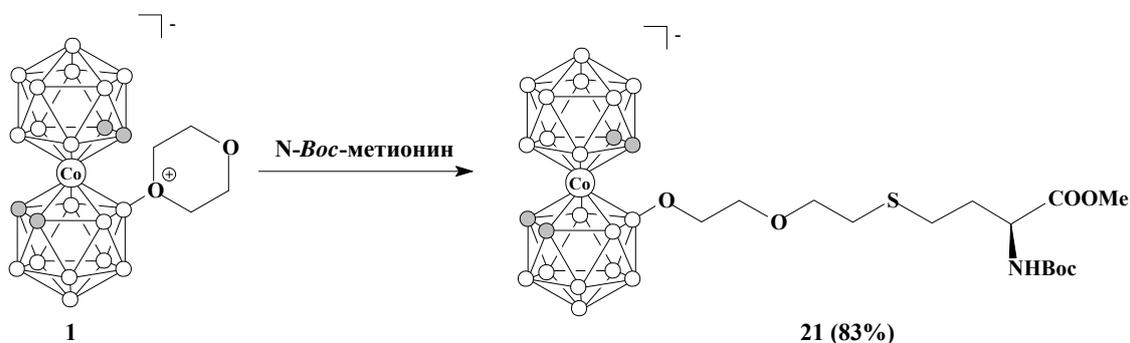


Схема 10

Мы полагаем, что в ходе реакции первоначально образуется сульфониевое производное, которое действует как метилирующий агент, в результате чего происходит внутримолекулярное метилирование карбоксильной группы аминокислоты.

Также в качестве нуклеофила для раскрытия диоксанового цикла соединения **1** был использован 9-метилтио-нидо-карборан $[\text{9-MeS-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$. В результате кипячения его цезиевой соли с диоксановым производным **1** в ацетонитриле образовалось соответствующее сульфониевое производное на основе бис(дикарболлида) кобальта и нидо-карборана **22** с выходом 86% (Схема 11).

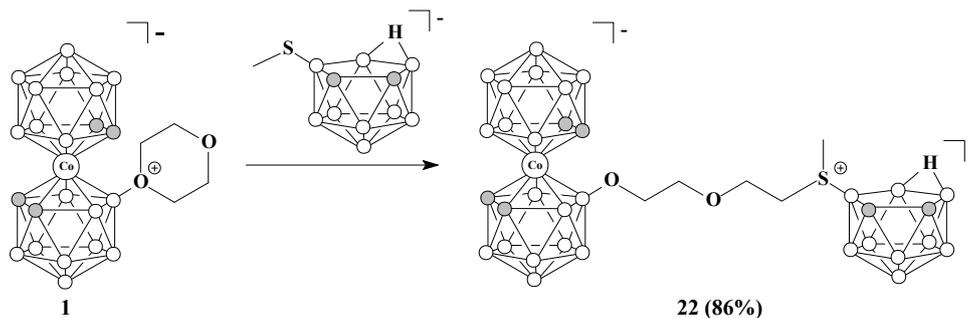


Схема 11

Следует отметить, что кипячение в 1,2-диметоксиэтаноле соединения **22** с *tert*-бутилатом калия приводит к образованию продукта **18**, в то время как кипячение с триэтиламино в ацетонитриле не приводит к каким-либо результатам, хотя и соединение **17**, и диметилсульфониевое производное *нидо*-карборана [9- Me_2S -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$] в тех же условиях дают продукты деметилирования. Такое различие может быть вызвано объемной составляющей *нидо*-карборанового остова, затрудняющего эффективность атаки нуклеофила.

При взаимодействии соединения **1** с трифенилфосфином в ацетонитриле было получено соответствующее трифенилфосфониевое производное **23** на основе бис(дикарболлида) кобальта. Дальнейшее его кипячение в этиловом спирте с гидроксидом натрия привело к продукту укорочения **18** (Схема 12).

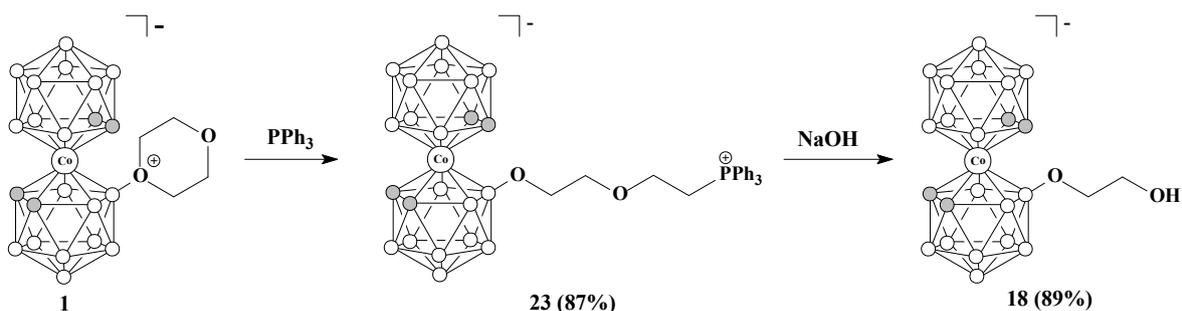


Схема 12

Для получения производных с различными концевыми функциональными группами спирт **18** взаимодействием с мезилхлоридом в присутствии триэтиламина в диэтиловом эфире был переведен в мезилат **24** (Схема 13), из которого на следующей стадии взаимодействием с азидом натрия в диметилформамиде было получено азидное производное бис(дикарболлида) кобальта **25**. Дальнейшее его кипячение с

фенилацетиленом, в присутствии CuI и Et₃N в ацетонитриле привело к триазолу **26** (Схема 13).

В результате взаимодействия мезилата **24** с фталимидом калия в ДМФА было получено фталимидное производное **27**, последующее кипячение которого с гидразин-гидратом в этаноле привело к образованию амина на основе бис(дикарболлида) кобальта **28** (Схема 13).

Кипячением мезилата **24** с тиомочевинной в ацетонитриле было получено соответствующее производное **29**. Дальнейший щелочной гидролиз которого привел к соответствующему тиолу на основе бис(дикарболлида) кобальта **30** (Схема 13).

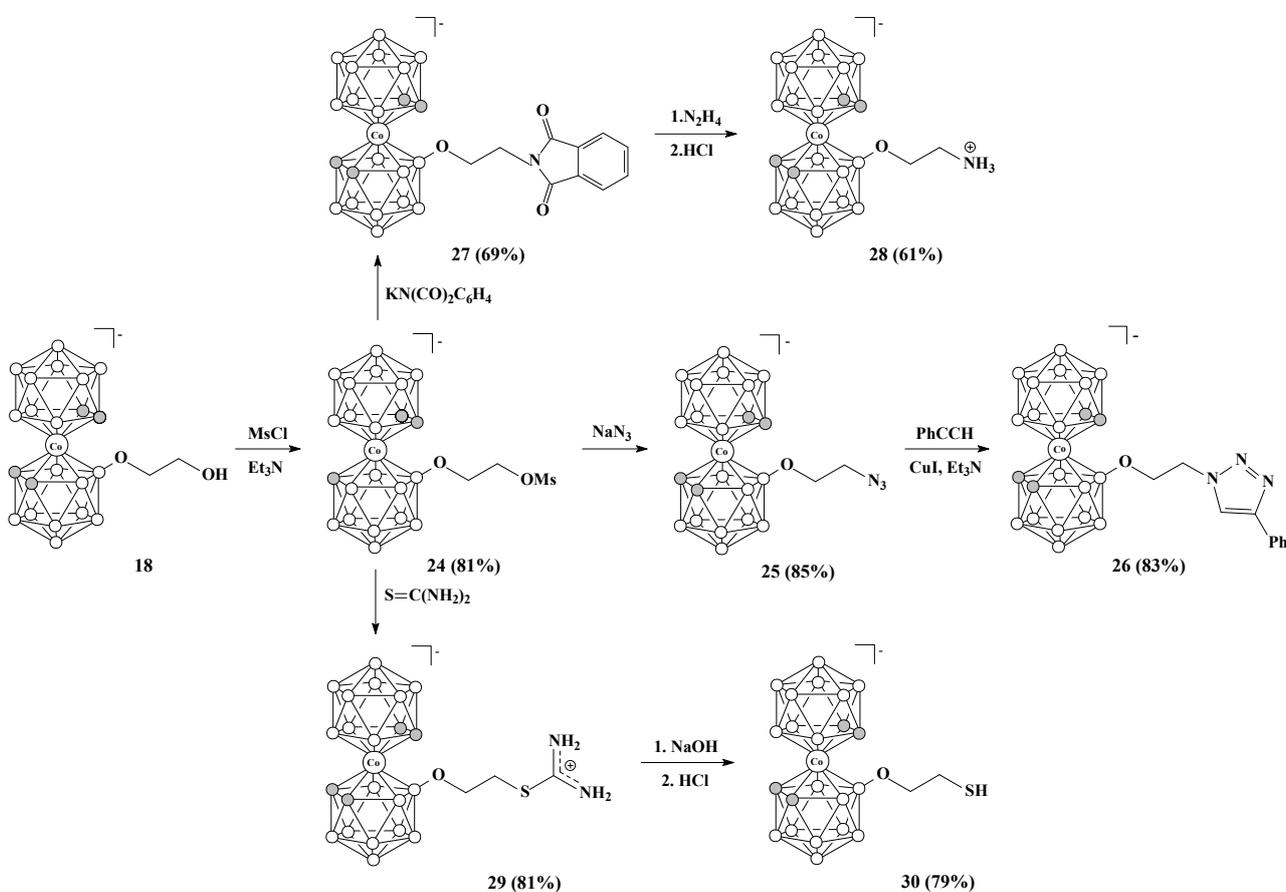


Схема 13

Также нами было изучено взаимодействие тетрагидропиранового производного бис(дикарболлида) кобальта **12** с диметилсульфидом и трифенилфосфином. Как и в случае производного **1**, взаимодействие тетрагидропиранового производного **12** с диметилсульфидом при комнатной температуре в дихлорметане привело к образованию сульфониевого производного **31** (Схема 14). Последующее кипячение которого с триэтиламинем в ацетонитриле привели, как и в случае с соединением **17** к

деметилованию, с образованием сульфидного производного **32** (Схема 14). Взаимодействие тетрагидропиранового производного **12** с трифенилфосфином при комнатной температуре в ацетонитриле привело к образованию фосфониевого производного **33** (Схема 14).

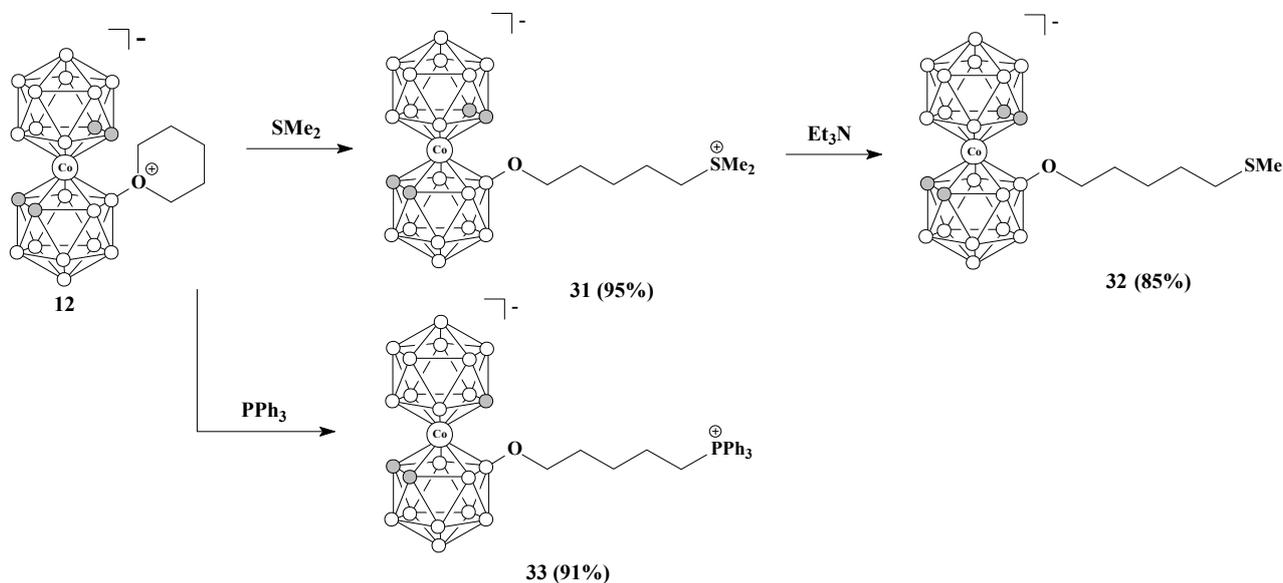


Схема 14

Выводы

1. С целью получения новых функциональных производных бис(дикарболлид)а кобальта изучено взаимодействие зарядкомпенсированных циклических оксониевых производных бис(дикарболлид)а кобальта с различными моно- и бифункциональными нуклеофилами.

2. Синтезированы новые функциональные производные бис(дикарболлид)а кобальта с изоцианатной и алкинильной группами, которые могут быть использованы для их присоединения к различным биомолекулам.

3. Взаимодействием 1,4-диоксанового производного бис(дикарболлид)а кобальта с эфирами природных ω -аминокислот — глицина и γ -аминомасляной кислоты и последующим гидролизом полученных производных получены зарядкомпенсированные карбоновые кислоты, содержащие 18 атомов бора.

4. Реакцией циклических оксониевых производных бис(дикарболлид)а кобальта с дипальмитатом диэтанолamina получены соответствующие борсодержащие липиды.

5. Синтезирован фталоцианин, содержащий в своем составе 8 металлакарборановых фрагментов (144 атома бора), и изучено его накопление и распределение в клетках глиобластомы человека GL-6.

6. Изучено взаимодействие оксониевых производных бис(дикарболлид)а кобальта с сульфидами и фосфинами и разработан метод укорочения диэтиленгликолевой цепочки, образующейся при раскрытии 1,4-диоксанового производного.

7. На основе разработанного метода получены новые функциональные производные бис(дикарболлид)а кобальта с гидроксильной, аминовой, тиольной и азидной группами, отделенными от борного остова гибкой цепочкой из трех атомов $[8\text{-XCH}_2\text{CH}_2\text{O-3,3'-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ (X = OH, NH₂, SH, N₃).

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Шмалько А.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Коваленко Л.В., Габель И.Д. Синтез новых бор-содержащих липидов на основе диэтанолamina бис(дикарболлида) кобальта // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т.27. № 4. С. 119-1821.
2. Шмалько А.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Коваленко Л.В. Синтез новых кислот на основе бис(дикарболлид) кобальта // Изв. АН Сер.хим. 2014. № 10. С. 2334-2337.
3. Shmal'ko A.V., Efremenko A.V., Ignatova A.A., Sivaev I.B., Feofanov A.V., Hamuryudan E., Gül A., Kovalenko L.V., Qi S., Bregadze V.I. Synthesis and *in vitro* Study of New Highly Boronated Phthalocyanine // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2014. V. 18 № 10-11. P. 960–966.
4. Shmal'ko A.V., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kovalenko L.V. New reagent for attachment of cobaltcarborane clusters to biomolecules // Inorg. Lett. 2015. V. 2. № 1 P. 1-5.
5. Shmal'ko A.V., Stogniy M.Yu., Kazakov G.S., Sivaev I.B., Anufriev S.A., Kovalenko L.V., Bregadze V.I. Cyanide free contraction of disclosed 1,4-dioxane ring as a route to

cobalt bis(dicarbollide) derivatives with short spacer between the boron cage and terminal functional group // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 21. P. 9860-9871.

6. Шмалько А.В. Бор-содержащие синтетические миметики фосфолипидов на основе диэтаноламина и бис(дикарболлид) кобальта // Тезисы докладов XIV Конференции молодых ученых и студентов-химиков Украины с международным участием. Одесса. 2012. С. 79.
7. Шмалько А.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. Различные способы функционализации бис(дикарболлид) кобальта // Сборник материалов Всероссийской конференции “Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды”. Новочебоксарск. 2012 С. 203.
8. Шмалько А.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. Синтез бор-содержащих аминокислот на основе бис(дикарболлида) кобальта // Тезисы докладов XV Конференции молодых ученых и студентов-химиков Украины с международным участием. Одесса. 2013. С. 44.
9. Шмалько А.В., Стогний М.Ю., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Коваленко Л.В. Синтез функциональных производных бис(дикарболлид) кобальта и нидо-карборана через укорочение диэтиленгликольной цепи // Тезисы докладов конференции “Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров 2014”. Москва. 2014. С. 284.
10. Shmal'ko A.V., Stogniy M.Yu., Kazakov G.S., Anufriev S.A. Synthesis of cobalt bis(dicarbollide) derivatives with short spacer between the boron cage and terminal functional group // Abstracts of the XVII Conference of Young Scientists and Student-Chemists of Ukraine with International Participation. Odessa. 2015. P. 15.
11. Шмалько А.В., Стогний М.Ю., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Коваленко Л.В. Синтез функциональных производных бис(дикарболлид) кобальта и нидо-карборана через укорочение диэтиленгликольной цепи // Тезисы докладов конференции-конкурса научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров. Москва. 2015. С. 81-82.