

ПРОСТОЙ И ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ДИФЕНИЛФОСФОРИЛАЛКАНОЛОВ

БРЕДНЕВ Михаил Юрьевич

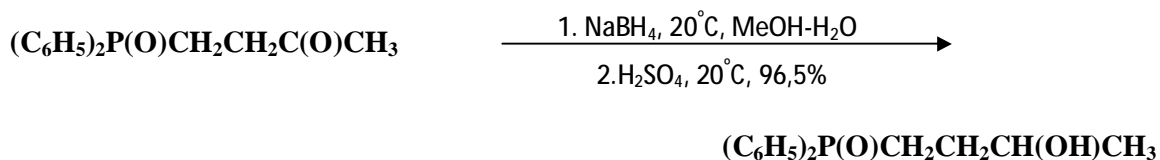
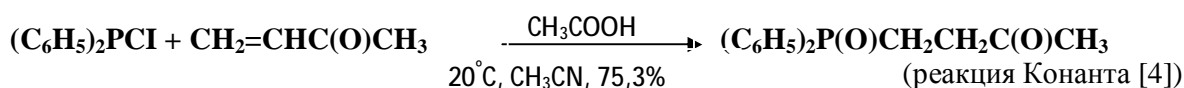
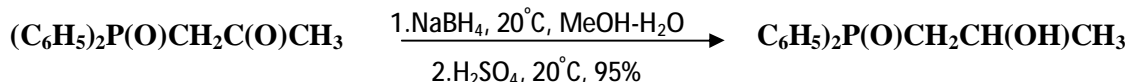
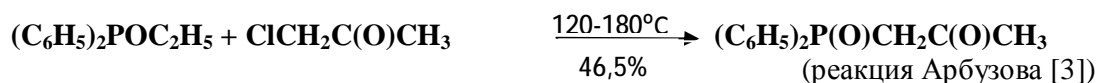
Московский Педагогический Государственный Университет, 4 курс

Лаборатория фосфорорганических соединений

В последнее время среди функционализированных фосфиноксидов вызывают особый интерес дифенилфосфорилкетоны, которые являются не только хорошими экстрагентами для извлечения актинидов и, в особенности, лантанидов [1], но могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения оригинальных фосфорилсодержащих гетероциклов, например 1,8- и 1,6-нафтиридинов [2].

Ещё одним перспективным путём использования этих соединений в элементоорганическом синтезе может стать их трансформация в соответствующие фосфорилкарбинолы, которые представляют интерес как в качестве нового типа экстрагентов, так и в качестве объектов дальнейших химических превращений. При этом потенциально наиболее простым и эффективным методом такой трансформации может быть восстановление фосфорилкетонов комплексными гидридами металлов.

В данной работе превращения подобного рода были исследованы на примере дифенилфосфорилированных кетонов, в которых P(O)- и C(O)- группы разделены метиленовым и этиленовым фрагментом.



1. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Дворянчикова Т.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим., 2012, 390-396.
2. Лемпорт П.С., Бодрин Г.В., Пасечник М.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим., 2007, № 9, 834-843.
3. Медведь Т.Я., Поликарпов Ю.М., Юдина К.С., Кабачник М.И. // ЖОХ. 1965, №9, 1707-1708.
4. Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б. и др. // Докл. АН, 2012, 447, №4, 401-406.

Автор:

М.Ю. Бреднев

Научные руководители:

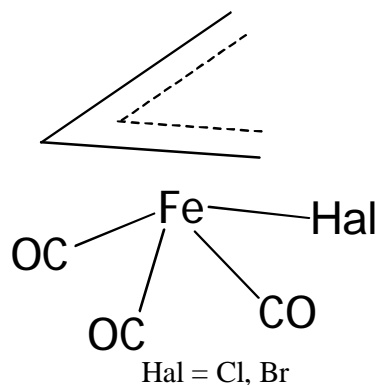
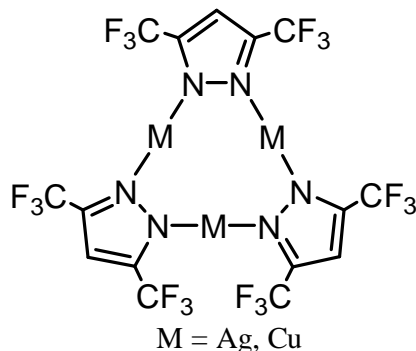
член-корр. РАН, дхн, гл.н.с. Э.Е. Нифантьев
кхн, снс Г.В. Бодрин
снс Е.И. Горюнов

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 3,5- БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ПИРАЗОЛАТНЫХ МАКРОЦИКЛОВ СЕРЕБРА (I) И МЕДИ (I) С ГАЛОГЕНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

ГУСЕВА Екатерина Андреевна

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, III курс
Лаборатория гидридов металлов (119)

Пиразолатные макроциклы металлов II группы представляют собой перспективный класс координационных соединений для создания супрамолекулярных ансамблей, систем типа хозяин – гость и эксимерных комплексов со специфическими фотофизическими свойствами.[1] Ранее в нашей лаборатории было изучено взаимодействие пиразолатных макроциклов серебра(I) и меди(I) с гидридными лигандами в анионных гидридах бора.[2] Исходя из химического сходства гидридных и галогенидных лигандов, задачей на данном этапе работы, является изучение комплексообразования с галогенидными комплексами металлов.



В качестве объектов исследования выбраны аллильные производные карбонильных комплексов железа, содержащие галогенидные атомы. Обратимое комплексообразование макроциклических пиразолатов меди и серебра изучили с помощью ИК - спектроскопии в гексане. В ходе исследования установили состав комплексов (1:1) и центр координации по атому галогена. В случае серебряного макроцикла при низких температурах (250-230 К) образует комплекс состава 2:1, что можно объяснить достаточно высокими константами комплексообразования. Для всех изученных комплексов определены термодинамические характеристики в растворе, прочность возрастает при переходе от медного макроцикла к серебряному.

Список литературы

- [1] Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Gonser, M. W. A.; Elbjeirami, O.; Grimes, T.; Cundari, T. R.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8200-8210.
[2] V. N. Tsupreva, O. A. Filippov, A. A. Titov, A. I. Krylova, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, L. M. Epstein, E. S. Shubina, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 1704–1707.

Автор:

Е.А. Гусева

Руководитель

асп. А.А. Титов

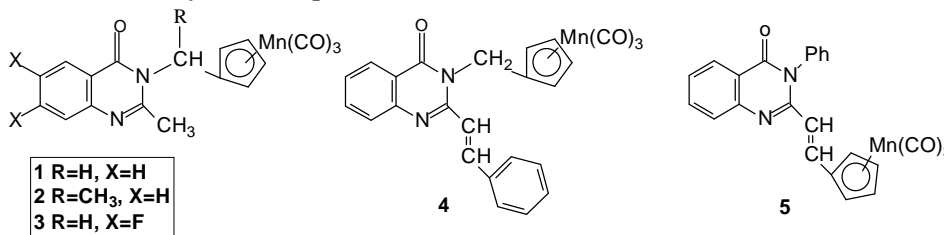
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФОТОХРОМНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЦИМАНТРЕНА С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

ЕРШОВА Елена Анатольевна

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, 5 курс

Лаборатория механизмов реакций

В литературе описаны более 50 классов соединений, как органических, так и неорганических, проявляющих фотохромные свойства. Данные соединения являются перспективными для создания на их основе молекулярных переключателей, элементов памяти и хемосенсоров [1,2]. Тем не менее, постоянно ведется поиск новых фотохромных систем, которые помимо изменения окраски обладают и другими полезными фотофизическими свойствами, в частности флуоресцентными. С целью создания новых фотохромных систем на основе цимантрена с флуоресцентными свойствами нами впервые были получены производные хиназолинонов, содержащие цимантренильный остаток во 2 и 3 положениях **1 – 5** и изучена их фотохимия.



Было показано что, фотолиз растворов **1** и **2** в бензоле и ТГФ Hg-лампой приводит к получению хелатных дикарбонильных комплексов, образующихся за счет координации C=O группы амидного фрагмента хиназолинона с атомом Mn с временами полупревращения хелатов 3 и 25 мин соответственно. При этом большая кинетическая стабильность **2** связана с наличием метильной группы в положении C-1 заместителя. В результате облучения **4** в бензоле и ТГФ образуется исключительно олефиновый дикарбонильный хелат с $t_{1/2}=20$ часов, который был выделен. Фотолиз **5** в бензоле, аналогично **4**, приводит к образованию исключительно олефинового хелата, который в силу напряженности структуры достаточно быстро ($t_{1/2}=1$ мин) переходит в исходный трикарбонил. Однако фотолиз **5** в ТГФ приводит к образованию термодинамически стабильного иминового хелатного дикарбонильного комплекса с $t_{1/2}=40$ мин. Образующиеся дикарбонильные хелаты в закрытых системах в присутствии CO обратно термически изомеризуются в исходные трикарбонилы **1-5**, последующее облучение которых снова приводит к соответствующим хелатным комплексам. За ходом фотохимических реакций растворов данных соединений следили с помощью ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопий.

Анализ спектров флуоресценции соединений **4** и **5** показал, что данные соединения обладают флуоресцентными свойствами, но в меньшей степени по сравнению с их органическими аналогами [3], из чего можно сделать вывод, что цимантренильный фрагмент является тушителем флуоресценции.

1. Mincin V.I., Komissarov V.N. // Organic Photochromic and thermochromic compounds. -1999.- V.1, P.315.

2. С. П. Громов. Фотохромные свойства органических молекул. // Москва -2008- С. 4.

3. Т.В. Трашхова, Э.В. Носова, М.С. Валова, П.А. Слепухин, Г.Н. Липунова, В.Н. Чарушин. // Журнал органической химии. -2011.- Т. 47(5), С. 748-755.

Автор: _____

Научный руководитель: _____

Ершова Е.А.

к.х.н., с.н.с., Келбышева Е.С.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРИДА РУТЕНИЯ $\text{TrRuH}(\text{dprpe})$ С КИСЛОТАМИ И ОСНОВАНИЯМИ

ЗАРИПОВ Роман Ривальевич
МГУ им. М.В. Ломоносова, 2 курс
Лаборатория Гидридов металлов

Процессы переноса протона играют важную роль в ряде (био)химических и каталитических процессов. Недавно на примере полусэндвичевых дифосфиновых гидридных комплексов рутения $\text{Cr}'\text{RuH}(\text{dprpe})$ ($\text{Cr}' = \text{C}_5\text{Me}_5$ [1], C_5H_5 [2], $\text{dprpe} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$) было показано влияние лигандного окружения на направление процесса протонирования. В продолжение данной тематики исследований мы изучили процесс протонирования аналогичного комплекса с гидридотрис(пиразолил)боратным (Tr) лигандом $\text{TrRuH}(\text{dprpe})$ методами ИК и ЯМР спектроскопии при различных температурах (**1**, Рисунок 1).

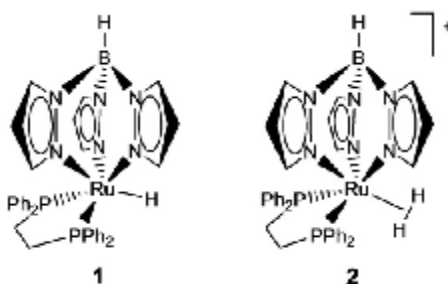


Рисунок 1. Комплекс **1** и продукт его протонирования – **2**.

Показано, что взаимодействие комплекса **1** со слабыми протонодонорами, например, трифторэтанолом, приводит к образованию диводородно-связанного комплекса $\text{TrRu}(\text{dprpe})\text{H}\cdots\text{HOR}$. Термодинамические характеристики данного процесса были получены из анализа температурной зависимости константы равновесия, а расстояние $\text{H}\cdots\text{H}$ рассчитано из данных по изменению минимума времени спин-решеточной релаксации $T_{1\text{min}}$. Стабильный к дальнейшим структурным трансформациям комплекс с молекулярным водородом **2** был получен *in situ* протонированием комплекса **1** сильным протонодонором ($\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$). Будут представлены первые результаты спектральных исследований взаимодействия комплекса **2** с нейтральными основаниями разной силы (пиридин, Et_3N , Os_3PO , др.).

Список литературы

- [1] Belkova N.V., Dub P.A., Baya M., Houghton J. *Inorg. Chim.Acta*, **2007**, 360, 149.
- [2] Silant'ev G.A., Filippov O.A., Tolstoy P.M., Belkova N.V., Epstein L.M., Weisz K., Shubina E.S. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 1787.

Подпись докладчика:

Р.Р. Зарипов

Подпись руководителя:

аспирант Г.А. Силантьев

ОБРАЗОВАНИЕ КРИОГЕЛЕЙ ПВС В ПРИСУТСТВИИ КОСМОТРОПНЫХ АГЕНТОВ

КОНДРАТЬЕВА Евгения Александровна

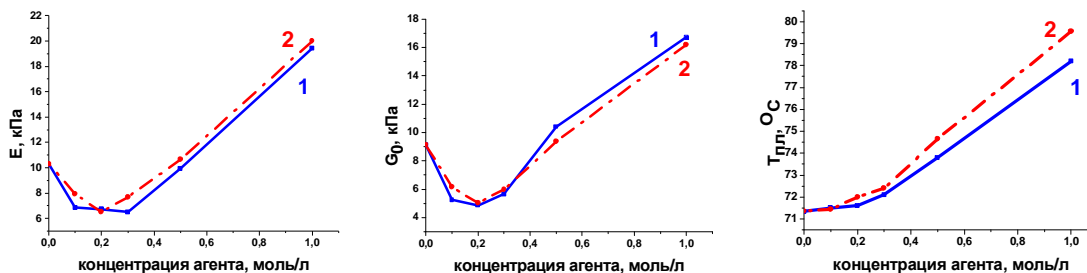
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 5 курс

ИНЭОС РАН, Лаборатория криохимии биополимеров

Криогели поливинилового спирта (ПВС) являются нековалентными макропористыми гелями, образующимися в результате замораживания-оттаивания концентрированных растворов данного полимера [1]. Такие свойства, как механическая прочность, вязкоупругость, а также биосовместимость открывают широкие перспективы для использования криогелей ПВС в биотехнологии, медицине, тканевой инженерии и косметологии.

Присутствие различных низкомолекулярных веществ в образцах криогелей ПВС может оказывать существенное влияние на физико-механические характеристики этих материалов. В данной работе были получены криогели ПВС, содержащие различные концентрации космотропных агентов – трегалозы или гидроксипролина, стабилизирующих водородные связи. Были оценены реологические и теплофизические свойства полученных криогелей и установлено, что их свойства зависят от концентрации этих космотропных агентов а именно, увеличение концентрации трегалоза или гидроксипролина приводит к возрастанию как модулей упругости геля, так и температуры плавления.

Приведенные ниже графики иллюстрируют изменения компрессионного модуля упругости (E), условно-мгновенного сдвигового модуля упругости (G_0) и температуры плавления ($T_{пл}$) исследуемых образцов.



1- трегалоза, 2- гидроксипролин

Условия формирования криогелей ПВС были следующие: концентрация ПВС - 100 г/л, температура замораживания -20 °С; продолжительность замораживания - 12 ч; скорость оттаивания - $0,03$ °С/мин.

[1] В.И. Лозинский Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта// успехи химии. – 1998. - №67. – С. 641-651.

Подпись докладчика:

Евгения Александровна Кондратьева

Подпись руководителя:

к.х.н., н.с Ольга Юрьевна Колосова

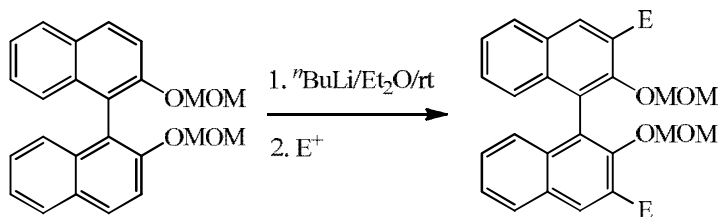
Новый подход к синтезу 3- и 3,3'-замещенных производных 1,1'-би-2-нафтола

Куделин Антон Игоревич

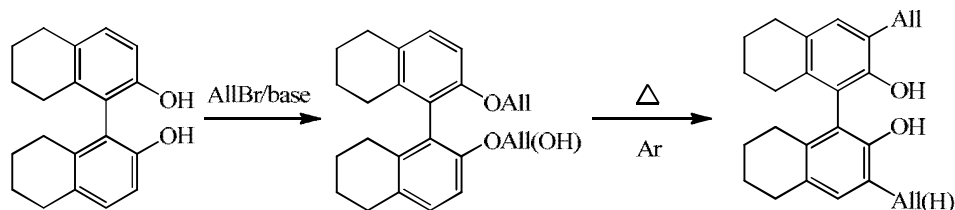
Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, 4 курс

Лаборатория асимметрического катализа

Производные бинафтола на протяжении уже нескольких десятилетий привлекают внимание специалистов по асимметрическому катализу благодаря высокой эффективности катализаторов на их основе и, как следствие, применения почти во всех видах реакций асимметрического синтеза [1]. Однако, получение замещенных бинафтолов (главным образом, 3,3'-замещенных) практически всегда происходит через стадию литиирования [2]:



Мы нашли способ получать производные 3,3'-замещенных бинафтолов в две стадии: этерификация аллилбромидом и перегруппировка Кляйзена:



Наличие аллильных групп в 3,3'-положениях открывает большие возможности по функционализации хиральных лигандов (окисление, кросс-метатезис, присоединение по двойной связи и т.д.).

Список литературы:

- [1] Chen, Y.; Yekta, S.; Yudin A. K. Chem. Rev. **2005**, *105*, 857–897.
- [2] Chen, Y.; Yekta, S.; Yudin A. K. Chem. Rev. **2003**, *103*, 3155–3211.

Подпись докладчика:
Подпись руководителя:

Куделин А.И.
С.Н.С. К.Х.Н. Чусов Д.А.

ХИРАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАЛОИДОВ ТАБАКА

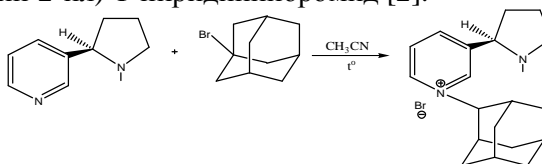
КУЗНЕЦОВ Артем Сергеевич

Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, 5 курс

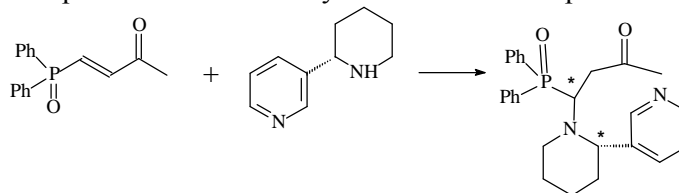
Лаборатория гомолитических реакций элементоорганических соединений

Алкалоиды табака, относящиеся к возобновляемому сырью, – доступные хиральные гетероциклические соединения, которые трудно рацемизируются, что используется в асимметрическом синтезе. Синтез и применение в органической химии, биохимии, иммунологии и др. новых производных алкалоидов с потенциальной биологической активностью весьма актуально [1]. Основной целью данной работы является синтез и исследование свойств новых хиральных производных алкалоидов табака.

Нами изучена реакция никотина с алкилирующими реагентами с целью получения солей никотина, которые могут найти применение в качестве хиральных ионных жидкостей, например в реакции Михаэля, так и для получения соединений, способных выступать в роли гаптен-ов. Мы использовали алкилирующие агенты как с большой длиной основной углеродной цепи с функциональными группами, так и содержащие в своем составе объемные фрагменты. Увеличение стерических затруднений при атаке объемным электрофилом изменяет соотношение моноалкилированных продуктов по пирролидиновому атому азота к продукту по пиридиновому атому в пользу последнего продукта. Так, например, селективным алкилированием никотина получен 1-(адамантан-1-ил)-3-(1-метилпирролидин-2-ил)-1-пиридилийбромид [2].



Кроме того, осуществлено присоединение по Михаэлю (*S*)-анабазина к ненасыщенному 4-(дифенилфосфорил)бут-3-ен-2-ону. Присоединение идет региоселективно и диастереоселективно в отсутствие катализаторов.



Состав всех полученных соединений установлен на основании данных элементного анализа, а строение – с помощью методов ЯМР- и ИК-спектроскопии. Таким образом, получены новые производные алкалоидов табака, для которых проводятся биологические исследования.

Список литературы

- [1] Урюпин А. Б., Амбарцумян А. А., Кочетков К. А., *Tobacco Review*, **2013**, (3), 20-24.
- [2] Кочетков К. А., Галкина М. А., Галкин О. М., Амбарцумян А. А., Кузнецов А. С., Шерстнева А. С., Конференция «Биологически активные вещества и материалы: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения», Новый Свет, Украина, **2013**, тезисы с. 59-60.

Подпись докладчика:

А. С. Кузнецов

Подпись руководителя:

к.х.н. А. А. Амбарцумян

Научные консультанты:

д.х.н. К. А. Кочетков, к.х.н. А. Б. Урюпин.

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРНЫХ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИДА

ЛОБАН Олег Иванович

Высший химический колледж Российской Академии Наук, 5 курс
Лаборатория криохимии (био)полимеров

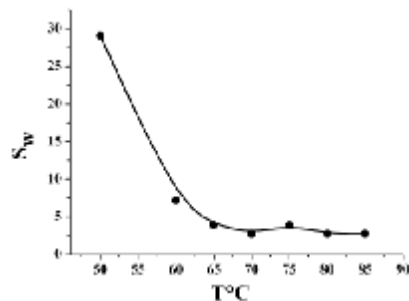
При криополимеризации N,N-диметилакриламида (ДМА) в водной среде было обнаружено образование сшитого полимерного геля вместо растворимых полимерных продуктов, т.е. без применения сшивающих агентов [1, 2]. Используя эту методику, были синтезированы различные сополимерные криогели на основе ДМА.

С целью получения сополимеров, обладающих высокими степенями набухания, в состав криогеля были введены содержащие ионогенные группы мономеры: *n*-стиролсульфонат натрия (ССН) и винилфосфонат натрия (ВФК). Сополимеризация мономеров проводилась при -15°C в водной среде. Степень набухания в воде (S_w) сополимеров ДМА-ВФК достигала 900 г/г, в то время как S_w гомополимерного криогеля ДМА – 60 г/г [2], т.е. введение ионогенных групп позволяет увеличить S_w в 14 раз.

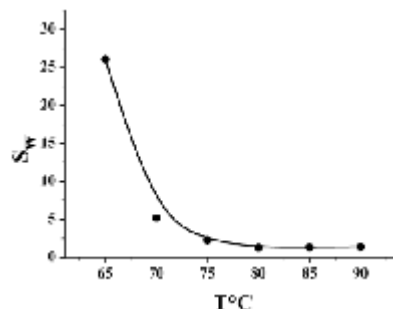
Сономер I		Сономер II		Соотношение I/ II, моль/моль	S_w при $T_{комн}$ г/г
Название	Концентрация в исх. растворе, моль/л	Название	Концентрация в исх. растворе, моль/л		
ДМА	1,0	–	–	–	55÷63
ДМА	0,95	ССН	0,05	5/95	148÷158
ДМА	0,9	ВФК	0,1	10/90	290÷306
ДМА	0,85	ВФК	0,15	15/85	860÷900
ДМА	0,5	ДЭА	0,5	50/50	78÷113
ДМА	0,5	ИПА	0,5	50/50	57÷71

Другой нашей задачей было получение амфифильных (термочувствительных) сополимеров ДМА с N,N-диэтилакриламидом (ДЭА) или N-изопропилакриламидом (ИПА). Для данных сополимерных криогелей была определена S_w при разной температуре.

1)



2)



Зависимость степени набухания сополимерных криогелей ДМА-ДЭА (1) и ДМА-ИПА (2) от температуры.

Степень набухания сополимеров ДМА-ДЭА после термоиндуцируемого коллапса составила 2,7 г/г (при 70°C), а для ДМА-ИПА 1,3 г/г (при 80°C). Таким образом, S_w для криогелей ДМА-ДЭА уменьшается в 29÷40 раз и для ДМА-ИПА примерно в 44÷55 раз.

Также была исследована динамика образования полученных криогелей.

[1] Лозинский В.И., Заборина О.Е. Патент РФ 2011. № 2467017.

[2] Заборина О.Е. Криополимеризация N,N-диметилакриламида в неглубоко водных и органических средах. // Дис. ... канд. хим. наук. М: ИНЭОС РАН. 2013.

Автор:
Научный руководитель:

Лобан О.И.
к.х.н. Заборина О.Е.

СИНТЕЗ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

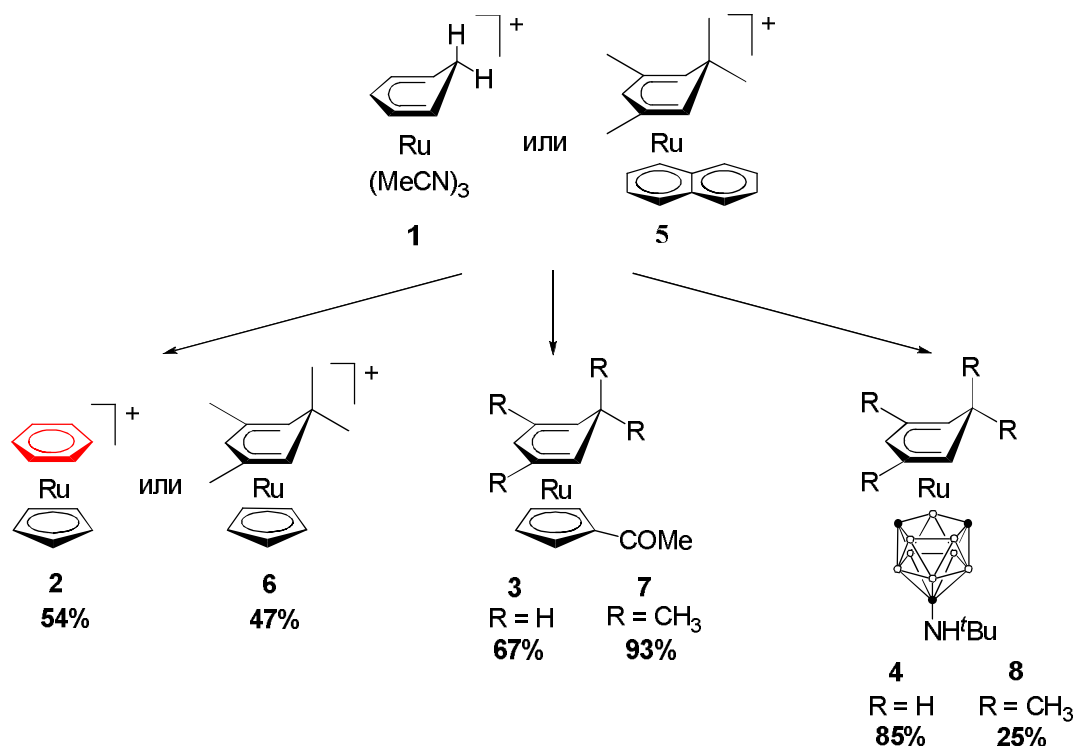
ЛОСКУТОВА Наталья Леонидовна

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 2 курс

Лаборатория π -комплексов переходных металлов (№102)

Комплекс $[(C_5H_5)Ru(MeCN)_3]^+$ хорошо известен как предшественник различных рутенийорганических соединений, которые используются для синтеза природных веществ, введения меток в биомолекулы, а также в каталитических целях [1-2]. В рамках данной работы был синтезирован аналог $[(C_5H_5)Ru(MeCN)_3]^+$ – циклогексадиенильный комплекс рутения $[(C_6H_7)Ru(MeCN)_3]^+$ (**1**). Было показано, что **1** легко вступает в реакции обмена ацетонитрильных лигандов, однако образующиеся циклогексадиенильные комплексы неустойчивы и склонны окисляться. Например, при реакции **1** с $[C_5H_5]Ti$ был получен бензолный комплекс **2**. В то же время, в результате реакций **1** с $[C_5H_4COCH_3]Na$ и $Ti[7-^tBuNH-7,8,9-C_3B_8H_{10}]$ удалось синтезировать соответствующие циклогексадиенильные комплексы **3** и **4**.

Нами был также синтезирован тетраметил-циклогексадиенильный комплекс рутения **5**, реакционная способность которого сходна с **1**. В реакциях соединения **5** с $[C_5H_5]Ti$, $[C_5H_4COCH_3]Na$ и $Ti[7-^tBuNH-7,8,9-C_3B_8H_{10}]$ были получены продукты замещения нафталина – комплексы **6**, **7** и **8**, соответственно.



Список литературы

- [1] Nicolaou K.C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1668.
[2] Trost B.M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6630.

Подпись докладчика:

Н.Л. Лоскутова

Подпись руководителя:

к.х.н., с.н.с. Д.С. Перекалин

СИНТЕЗ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ КРАУН-СОЕДИНЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С Cd^{2+} и Pb^{2+}

МУТАСОВА Анастасия Дмитриевна

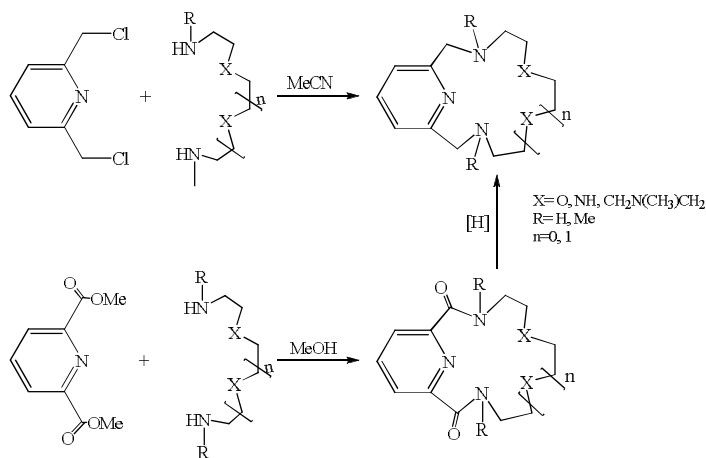
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 5 курс

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем

В последнее время проявляется все больший интерес к краун-соединениям. Причина этого состоит в том, что такие соединения способны связывать в определенных полостях катионы и анионы, при этом образуются комплексы, обладающие высокой устойчивостью. Включение в структуру макроцикла пиридинового фрагмента позволяет увеличить размер сопряженной системы и тем самым повысить термодинамическую стабильность комплекса. Атомы азота в кольце обладают сродством к мягким катионам таким, как катионы тяжелых и переходных металлов.

Целью работы является получение таких лигандов, которые образуют прочные комплексы, имеющие высокую константу устойчивости, с лантаноидами, гадолинием, медью и другими катионами тяжелых металлов. Таким требованиям отвечают азамacroциклы, содержащие в своей структуре пиридиновый фрагмент. Для увеличения координационного пространства в макроцикл при атомах азота введены дополнительные функциональные группы.

Получение целевых продуктов ведется по двум направлениям. По одному из них в качестве исходного реагента выступает 2,6-бис(хлорметил)пиридин, реакция проводится в ацетонитриле. Для синтеза по второму направлению в качестве исходного реагента используется эфир 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, реакция проводится в метаноле, далее продукт конденсации подвергается восстановлению. Следует отметить, что реакции конденсации отличаются легкостью выделения и высокой чистотой целевого продукта.



Структура полученных соединений доказана с помощью ЯМР-спектроскопии, ИЭР-масс-спектрометрии и элементного анализа.

Исследование комплексообразования проводилось методами ЯМР-спектроскопии.

Подпись докладчика:

А.Д. Мутасова

Подпись руководителя:

к.х.н., М.С. Ощепков

N₆-ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СИДНОНИМИНОВ

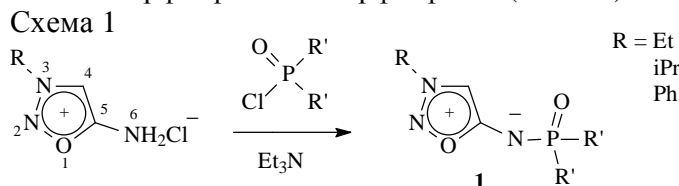
НОСОВ Роман Геннадьевич

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, V курс
Лаборатория тонкого органического синтеза ИНЭОС РАН

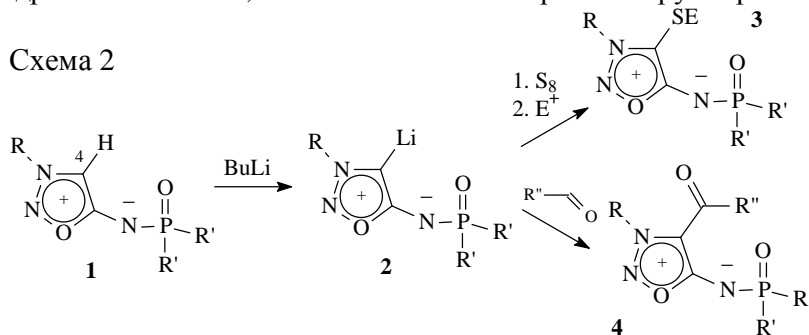
Несмотря на то, что сиднонимины не обнаружены в природе и не имеют природных аналогов, они проявляют широкий спектр фармакологической активности. Более того, некоторые представители этого необычного класса гетероциклических соединений используются в качестве медицинских препаратов.

На данный момент в литературе описаны лишь несколько примеров фосфорорганических производных сиднониминнов [1-3], а их реакционная способность и применение в синтезе не изучались. Предметом настоящей работы является разработка новых подходов к синтезу этих необычных гетероциклических соединений, и получению ранее недоступных их представителей с целью поиска новых физиологически активных веществ.

В настоящей работе разработан новый метод получения N₆-фосфорилированных производных сиднониминнов **1**, заключающийся в прямом фосфорилировании хлоргидрата сиднонимина под действием хлорфосфатов и хлорфосфитов (схема 1):



А также было показано, что данные производные гладко металлируются по положению С4 сиднониминового кольца с образованием 4-Li-производных **2** (схема 2). Также разработаны методы введения в 4-ое положение N₆-фосфорил-замещенных сиднониминнов гидроксиметильных, тиоалкильных и тиоарилных группировок.



Список литературы

- [1] Борисов Е.В., Курочкина Г.И., Нифантьев Э.Е. Реакция гидрохлорида 3-β-фенилизопропилсиднонимина с амидоциклофосфатами. Простой способ синтеза N₆-фосфорилированных сиднониминнов. // ЖОХ – **1987**, 57 (10), 2388-2389.
- [2] Яшунский В.Г., Холодов Л.Е., Зотова С.А. Синтез некоторых производных сиднониминнов. // Журнал Всесоюзного Химического Общества им. Д. И. Менделеева – **1995**, 10(1), 105-106.
- [3] Борисов Е.В., Курочкина Г.И. Синтез N⁶-дихлортиофосфорил-3-β-фенилизопропилсиднонимина. // ЖОХ – **1987**, 57(7), 1657-1658.

Подпись докладчика:

Р.Г. Носов

Подпись руководителя(ей):

к.х.н., с.н.с. И.А.Черепанов

А.С. Самарская

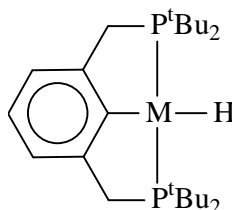
ПИНЦЕРНЫЕ ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ 10 ГРУППЫ (^tBuPCP)MН (M=Pd, Ni): ДИВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

ОСИПОВА Елена Сергеевна

МГУ им. М.В. Ломоносова, 5 курс

Лаборатория Гидридов металлов

Реакции переноса протона с участием гидридов переходных металлов имеют важное значение в различных каталитических и биохимических процессах. При этом протонирование – это один из наиболее удобных способов получения η^2 -H₂-комплексов. Ключевая роль диводородносвязанных интермедиатов (MН··НХ) в образовании неклассических катионных гидридов описана в [1]. Однако детального исследования процесса протонирования металлогидридов 10 группы до настоящего времени не проводилось [2].



В этой работе было исследовано взаимодействие между тридентатными пинцерными комплексами гидридов металлов 10 группы (PCP)MН (M = Ni, Pd, PCP = 2,6-(CH₂P(t-C₄H₉)₂)₂C₆H₄) и протонодонорами разной силы и природы (RFOH = (CF₃)_nCH_{3-n}OH, n = 1÷3, индол, паранитрофенол, CrM(CO)₃H) методами ИК (ν MН, ν CO и ν OH), ЯМР (¹H, ³¹P) и УФ-спектроскопии в широком температурном интервале (190-290 К). Установлены продукты и интермедиаты этого взаимодействия, а также особенности их структуры методом DFT. Получены кинетические и термодинамические параметры образования водородной связи и процесса переноса протона, сопровождающегося выделением водорода. Обнаружено существенное различие в структуре протонированных интермедиатов реакции, которые являются традиционными η^2 -H₂ частицами в случае ROH кислот, но имеют необычную $\mu, \eta^{1:1}$ -H₂ структуру с end-on координацией диводорода между двумя атомами переходных металлов в случае MН-кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН, РФФИ (11-03-01210, 12-03-33018), и CNR-RAS в рамках двустороннего соглашения.

Список литературы

[1] Belkova N.V., Shubina E.S., Epstein L.M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3555.

[2] Levina V.A., Rossin A., Belkova N.V., Chierotti M.R., Epstein L.M., Filippov O.A., Gobetto R., Gonsalvi L., Lledós A., Shubina E.S., Zanobini F., Peruzzini M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 1367.

Подпись докладчика

Е.С. Осипова

Подпись руководителя

в.н.с., д.х.н. Н.В. Белкова

НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИЕ КАРКАСНЫЕ МЕТАЛЛОСИЛЕСЕСКВИОКСАНЫ. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ.

СМИРНОВ Евгений Станиславович

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 3 курс
Лаборатория гидридов металлов

При помощи «тонкой настройки» метода щелочного расщепления [1] полимерного фенилникельсилесесквиоксана получены никель,натрий-содержащие каркасные фенилсилесесквиоксаны. На втором этапе синтеза полученные соединения посредством реакции с $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ были переведены в «нейтральные» (не содержащие натрия) каркасные продукты. Все полученные в ходе работы соединения по данным рентгеноструктурных исследований обладают характерными отличиями от никель-содержащих каркасных силесесквиоксанов, описанных в научной литературе ранее [2].

Проведены исследования магнитных исследований образцов полученных соединений, впервые обнаружен факт проявления каркасными металлосилесесквиоксанами свойств одномолекулярных магнетиков.

Список литературы

1. Завин Б.Г., Сергиенко Н.В., Черкун Н.В., Биляченко А.Н., Старикова О.М., Корлюков А.А., Дронова М.С., Левицкий М.М., Тимофеева Г.И. Известия Академии наук. Серия химическая, **2011**, 8, 1621.
2. а) Игонин В.А., Линдеман С.В., Потехин К.А., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т., Щеголихина О.И., Жданов А.А., Разумовская И.В. Металлоорг. химия, 4 (4), 790-798 (**1991**). б) Levitsky M.M., Schegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Igonin V.A., Ovchinnikov Yu.E., Shklover V.E., Struchkov Yu.T. J.Organomet.Chem. (**1991**), 401, 199-210. в) Igonin V.A., Shchegolikhina O.I., Lindeman S.V., Levitsky M.M., Struchkov Yu.T., Zhdanov A.A. J.Organomet.Chem. (**1992**), 423, 351-360. д) Mortalo C., Caneschi A., Cornia A., Diana E., Faranda S., Marvaud V., Pizzotti M., Shchegolikhina O.I., Zucchi C., Palyi G. J. Cluster Sci. (**2007**), 18, 217-236.

Подпись докладчика:

Е.С.Смирнов

Подпись руководителей:

кхн, снс А.Н. Биляченко
асп. А.И. Ялымов

Восстановительное аминирование монооксидом углерода на рутениевых катализаторах

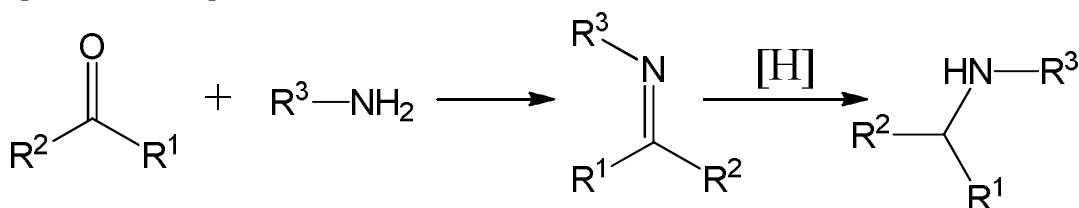
Стрешнев Филипп Петрович

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 3 курс

Лаборатория асимметрического катализа

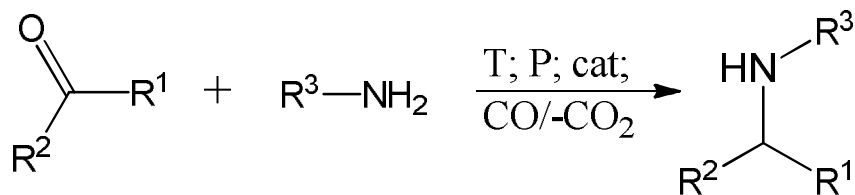
Амины играют большую роль в органической химии, они нашли широкое применение в различных областях промышленности, в частности, в фармацевтической [1].

В настоящее время основным методом синтеза вторичных аминов является конденсация первичных аминов с альдегидами и кетонами с образованием оснований Шиффа и последующим гидрированием двойной связи (C=N). Данный метод имеет ряд недостатков, таких как: низкая селективность атомарного водорода и осуществление процесса аминирования в две стадии.



Мы предлагаем использовать в качестве восстанавливающего реагента монооксид углерода [2]. Он является прекурсором в промышленном получении водорода, в результате чего данный восстановитель может не только обладать более высокой селективностью, но и обеспечивает экономию атомов, большую, чем даже при прямом гидрировании водородом. Кроме того, процесс протекает в одну стадию, что было показано в нашей лаборатории на родиевых катализаторах.

Целью данной работы было исследование активности и эффективности катализаторов рутения. Они представляют интерес не только вследствие своей более широкой доступности и дешевизны [3], но и обладают некоторыми свойствами, отличными от родиевых катализаторов.



Список литературы.

- [1]. Lednicer D., Mitscher L.A. «The organic chemistry of drug synthesis». ISBN 0-471-52141-8
- [2]. Tafesh M., Weiguny J., *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2035-2052
- [3]. Naota T., Takaya H., Murahashi S., *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599-2660

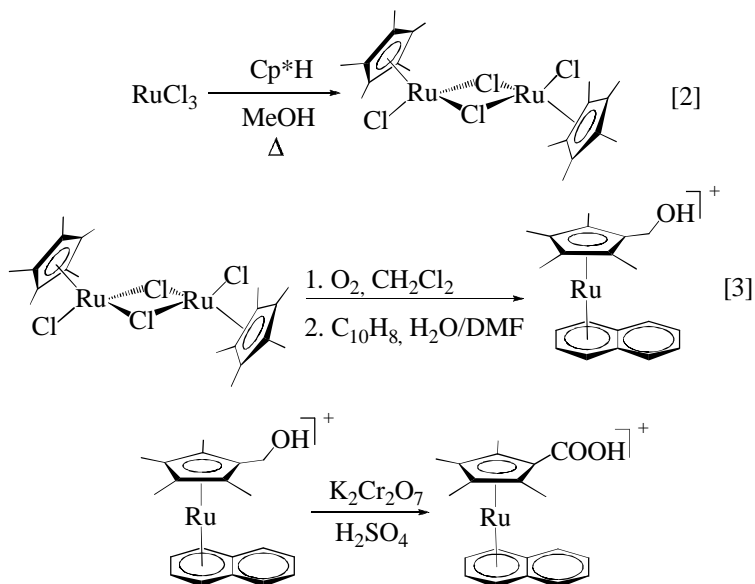
Подпись докладчика:
Подпись руководителя:

Ф.П. Стрешнев
аспирант 3-го года П.Н. Колесников

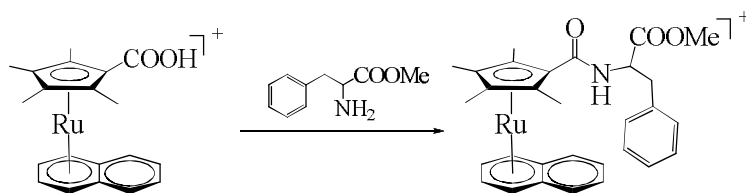
СИНТЕЗ НАФТАЛИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

СУЛЕЙМАНОВ Абдусалом Алишерович
Высший Химический Колледж РАН, 2 курс
Лаборатория π -комплексов переходных металлов №102

В 2012 году было обнаружено, что комплексы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$ проявляют высокую анти-раковую активность [1]. Мы предположили, что введение заместителей в лиганд C_5Me_5 позволит управлять биологической активностью комплексов. Для решения этой задачи нами был разработан метод получения нафталиновых комплексов рутения с функционально-замещенным лигандом $\text{C}_5\text{Me}_4\text{R}$ по следующей схеме:



В дальнейшем мы планируем получить производные нафталиновых комплексов рутения с остатками аминокислот:



Список литературы:

- [1] Loughrey, B. T.; Cuning, B. V.; Healy, P. C.; Brown, C. L.; Parsons, P. G.; Williams, M. L. *Chem. Asian J.*, **2012**, 7, 112.
- [2] Tilley, T. D.; Grubbs, R. H.; Bercaw, J. E. *Organometallics*, **1984**, 3, 274.
- [3] Fairchild, R.M.; Holman, K.T. *Organometallics*, **2008**, 27, 1823.

Подпись докладчика:

А.А.Сулейманов

Подпись руководителя:

к.х.н., с.н.с. Д.С.Перекалин

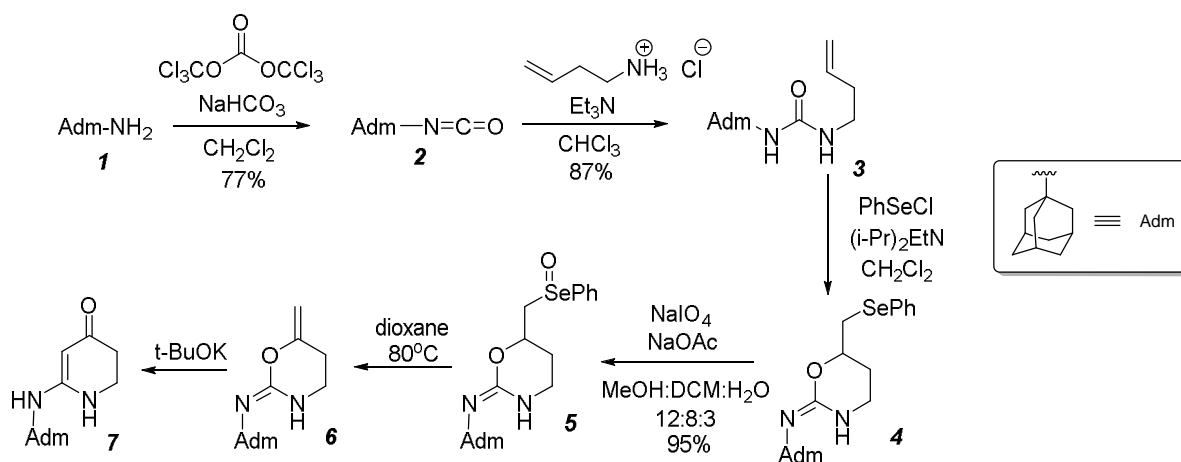
СИНТЕЗ 6-(1-АДАМАНТИЛАМИНО)-2,3-ДИГИДРОПИРИДИН-4-ОНА

ТИХОВ Рабдан Магомедович

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 5 курс

Лаборатория алифатических борорганических соединений

В настоящее время для борьбы с различными вирусами гриппа применяется ряд препаратов, среди которых самыми дешевыми и весьма эффективными являются производные аминоадамантана. Механизм противовирусного действия производных аминоадамантана связан с нарушением функционирования протонного канала (M2) создаваемого вирусом в клеточной стенке. Однако, развитие резистентности вируса гриппа к этим препаратам требует создания новых эффективных соединений. В настоящей работе предпринята попытка синтеза нового производного аминоадамантана - 6-(1-адамантиламино)-2,3-дигидропиридин-4-она (**7**) из 1-аминоадамантана. Синтез основан на превращении гомоаллильного фрагмента в **3** с использованием реакции селеноциклокарбамирования. Образующийся селенид **4** легко окисляется в селеноксид **5** действием периодата натрия в метаноле. Соединение **5** в мягких условиях элиминирует с образованием олефина **6**. Олефин **6** под действием сильного основания депротонируется и далее подвергается, открытой нами, енолят-карбодиимидной перегруппировке, в результате которой должно образоваться целевое соединение **7**. Однако, эта реакция в ряду адамантилпроизводных требует более детального изучения.



Список использованной литературы:

- [1] G. Zoidis, C. Fytas, I. Papanastasiou, *Bioorg. Med. Chem.*, **2006**, *14*, 3341–3348.
- [2] L. Wanka, K. Iqbal, and P. R. Schreiner, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 3516–3604

Автор:

Тихов Р.М.

Научный руководитель:

с.н.с., к.х.н. Кузнецов Н.Ю.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА В РЯДУ 2-АРИЛИДЕН-3-ИНДОЛИНОВ – СИНТЕЗ 2-СПИРОПСЕВДОИНДОКСИЛОВ

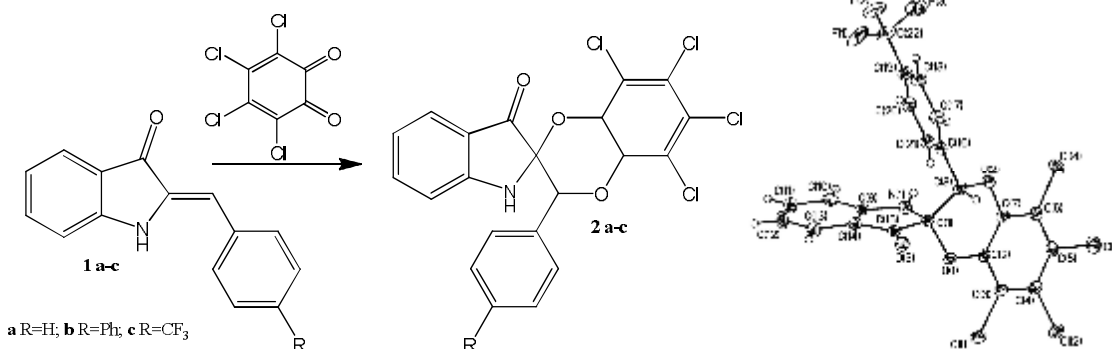
ФЕДЧИКОВ Глеб Александрович

Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В.Ломоносова, 5 курс

Лаборатория синтеза биологически активных гетероциклических соединений (№130)

В последнее время найдено большое число спироиндолин-2/3-оновых соединений, в том числе спиропсевдоиндоксилов, с различными видами биологической активности (противотуберкулезная, анальгетическая, противовоспалительная, противоопухолевая, и т.д.). Спирогетероциклические соединения весьма перспективны для создания лекарственных препаратов нового поколения ввиду их специфической способности к комплементарному связыванию с биологическими мишенями, такими как рецепторы и ферменты. Построение гетероциклических систем со спироуглеродным центром - одна из актуальнейших проблем современной органической и медицинской химии.

В настоящей работе мы получали спиро-псевдоиндоксильный скэффолд по реакции Дильса-Альдера из 2-арилидениндолин-3-онов **1** (диполярофилы) и *o*-хлоранила - представителя ряда *o*-хинонов (гетеродиен). В отличие от взаимодействия *o*-хлоранила с другими диполярофилами, данные превращения протекают с образованием в качестве основных продуктов спиро-псевдоиндоксилдиоксанов **2**. Мы показали, что в среде апротонных растворителей спиропсевдоиндоксилов **2** получают в виде смеси двух диастереомерных пар, в то время как в метаноле реакция является диастереоселективной.



Методом РСА было установлено, что полученный в метаноле единственный диастереомер **2c** имеет строение (1*R*, 8*S*)-3,4,5,6-тетрахлоро-9-(4-трифторметил)фенил)-8*H*-спиро[бензо[1,4]диоксин-1,1'-индол]-15'-она.

Автор

Федчиков Г. А.

Научные руководители

с.н.с. Ходак А.А., асп. Истомина О.В.

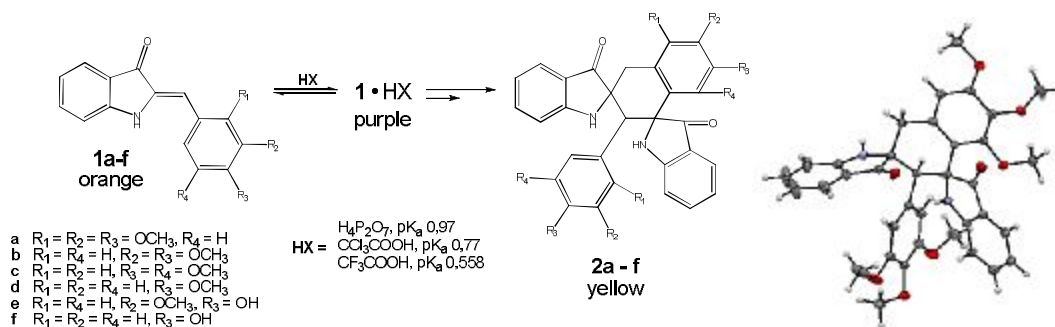
Изучение реакции димеризации 2-арилметилениндолин-3-онов

ЦЫГАНКОВ Павел Юрьевич

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 4 курс

Лаборатория синтеза биологически активных гетероциклических соединений (№130)

К настоящему времени появились данные о различных видах биологической активности (противотуберкулезная, анальгетическая, противоопухолевая и т. д.) спироциклических производных 2- и 3- индолинонов/индоксилы [1]. Источником их более простых аналогов, помимо большой группы природных спиропсевдоиндоксильных алкалоидов, служат замещённые 2-метилен-3-индолиноны/индоксилы (метилендиндоксилы). Однако для превращения метилендиндоксилы в спироциклы используют только реакцию Дильса-Альдера, что существенно ограничивает круг получаемых при этом спироциклических продуктов. В нашей лаборатории продолжается изучение реакции димеризации 2-арилметилен-3-индолинонов в сложные алкалоидоподобные полициклические спиропсевдоиндоксилы, в том числе, исследуется влияние кислотности среды и природы заместителя в арильном заместителе [2].



В данной работе изучалась новая катионная домино-реакция – димеризация арилметилениндолин-3-онов (индолинонов **1**), имеющих электронодонорные группы (ОН, ОСН₃) в арильном заместителе. Было показано, что кислоты с рКа = 1 – 0,5 индуцируют димеризацию индолинонов **1** в диспиропсевдоиндоксилы **2** (79-96%). Данная домино-реакция протекает регио- и диастереоселективно с образованием продукта с тремя стереогенными центрами. Молекулярная структура **2a** однозначно подтверждена данными рентгено-структурного анализа.

Список литературы

- [1] Raunak, Kumar V., Mukherjee S., Poornam et. al. *Tetrahedron*, **2005**, 61, 5687–5697.
[2] Перегудов А. С., Годовиков И. А., Федорова И. Н., Истомина О.В., Лысенко К. А., Вележева В. С., *Изв. АН сер. хим.*, **2013**, 3, 849-853.

Автор
Научные руководители

Цыганков П. Ю.
д.х.н., профессор Вележева В. С.
асп., Анисимов А. А.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФАРМАКОФОРНЫЕ ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДНЫЕ ГРУППЫ

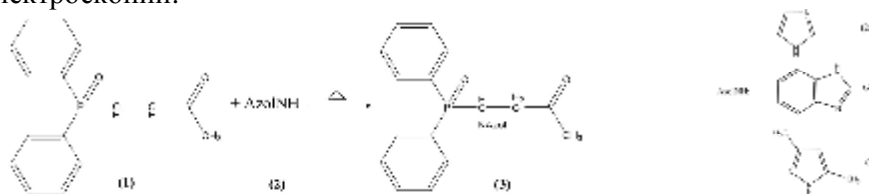
ШЕРСТНЕВА Александра Сергеевна

Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, 5 курс

Лаборатория гомолитических реакций элементоорганических соединений

Азотсодержащие гетероциклические системы являются распространенными структурными элементами биологически активных веществ, поэтому их получению, разработке методов синтеза, изучению активности уделяется пристальное внимание. Особый интерес представляют структуры, содержащие дополнительные фармакофорные группы, такие как фосфиноксидные, однако сочетание их с гетероциклами осуществлено лишь на единичных примерах [1]. Основной целью работы являлся синтез новых производных N-гетероциклов, содержащих в боковой цепи еще одну фармакофорную группу - диорганилфосфорильную.

В настоящей работе осуществлено присоединение по Михаэлю ряда азотистых гетероциклов: имидазола (**2a**), бензимидазола (**2b**), диметилпиразола (**2c**) к ненасыщенному 3,5-4-(дифенилфосфорил)бут-3-ен-2-ону (**1**) [2]. Установлены условия реакции, при которых она проходит в отсутствие катализаторов с выходами до 80%. Наиболее реакционноспособным гетероциклом оказался имидазол, что согласуется с известными данными по основности (pK_b) этих гетероциклов. Состав всех полученных соединений установлен на основании данных элементного анализа, а строение – с помощью методов ЯМР- и ИК-спектроскопии.



Присоединение идет региоселективно по β -углеродному атому, ближайшему к дифенилфосфорильной группировке, причем наличие второго возможного региоизомера не обнаружено даже в следовых количествах. Поскольку реакция осуществлена в отсутствие хирального катализатора, продукты образуются в рацемическом виде. Невысокая скорость реакции и мягкие условия позволяют в дальнейшем реализовать органокатализ процесса хиральными соединениями. Таким образом, получены новые производные ряда азотистых гетероциклов, содержащие в боковой цепи фармакофорную диорганилфосфорильную группу. Планируется изучение физиологической активности производных β -дифенилфосфорильных кетонов и получение их в оптически чистом виде.

Список литературы

- [1] Амбарцумян А. А., Свиридова Л. А., Нифантьев Э. Е. Горюнов Е. И., Бодрин Г. В., Горюнова И. Б., Урюпин А. Б., Васильева Т. Т., Хрусталев В. Н., Кочетков К. А., ДАН, **2013**, 448(4), 413-416.
- [2] Кочетков К. А., Галкина М. А., Галкин О. М., Амбарцумян А. А., Кузнецов А. С., Шерстнева А. С., Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2013», **2013**, тезисы с.150-151.

Подпись докладчика:

А.С. Шерстнева

Подпись руководителя(ей):

д.х.н. К.А.Кочетков
к.х.н. М.А.Галкина

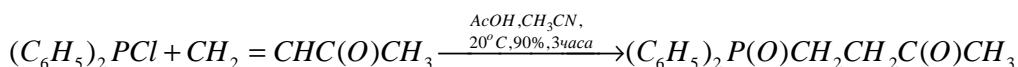
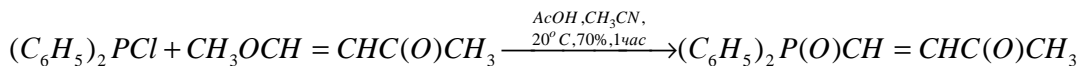
β-ДИФЕНИЛФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ КЕТОНЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ. СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ.

ШВЕЦЬ Анастасия Андреевна

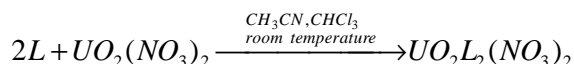
Московский Педагогический Государственный Университет, 4 курс
Лаборатория фосфорорганических соединений

Проблема экстракции ионов лантанидов и актинидов из азотнокислых растворов является актуальной и значимой, поскольку ее решение дает возможность получать эти редкие металлы для использования в качестве компонентов сплавов в различных материалах, а также для удовлетворения нужд ядерной энергетики. Фосфорорганические соединения являются традиционно используемыми экстрагентами. Недавно было показано, что некоторые фосфорилированные кетоны не только гораздо эффективнее экстрагируют лантаниды и актиниды из азотнокислых сред, чем такие известные лиганды, как $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{n-Bu})_2$, $(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}(\text{O})$ и $(\text{n-BuO})_3\text{P}(\text{O})$, но и проявляют довольно высокую селективность в отношении пар тяжелых и легких лантанидов [1,2].

В данной работе для получения целевых соединений был выбран новый эффективный и сравнительно дешевый метод, основанный на модификации реакции Конанта:



Целью работы было проследить, как влияет модификация линкера между фосфорильной и карбонильной группами на экстракционные свойства фосфорилкетонов, а также изучить координационную химию этих соединений. Для этого были сопоставлены экстракционные свойства двух лигандов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ и строение их комплексов с нитратом уранила.



Исследование способа координации лигандов и строения комплексов в растворах проводили методом ИК-спектроскопии. Для установления структуры комплексов был также использован метод РСА. В обоих исследованных нейтральных моноядерных комплексах состава $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2$ молекулы лиганда координированы монодентатно за счет кислорода фосфорильной группы, нитрат-ионы координированы бидентатно. Карбонильная группа в обоих комплексах остается свободной, однако по данным РСА ее ориентация относительно катиона урана в одном и в другом комплексах различна.

Предварительные данные по исследованию экстракционных свойств фосфорилированных кетонов в отношении урана(VI) из азотнокислых растворов сопоставлены с данными по строению их комплексов с нитратами уранила.

Полученные материалы позволяют определить направление дизайна эффективных и синтетически доступных экстрагентов для извлечения лантанидов в группе фосфорилкетонов и свидетельствуют о высокой перспективности этого направления.

1. А. М. Сафиуллина, А. Г. Матвеева, Т. К. Дворянчикова и др., *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2012, 390-396.
2. А. М. Сафиуллина, А. Г. Матвеева, Т. К. Дворянчикова, и др., *Цветные металлы*, 2012, № 3, 73.

Автор:

Швец А.А.

Научные руководители:

член-корр. РАН, дхн, гл.н.с. Э.Е. Нифантьев
с.н.с. Е.И. Горюнов
к.х.н., с.н.с. А.Г. Матвеева