

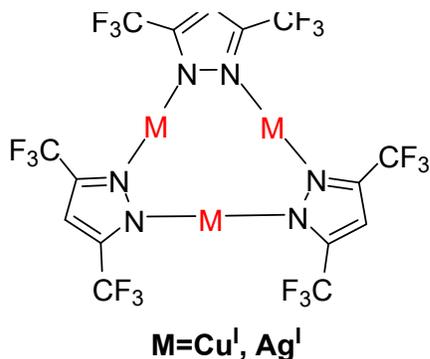
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТРЕХЧЛЕННОГО ПИРАЗОЛАТА СЕРЕБРА(I) С АЦЕТИЛЕНАМИ

БАРАНОВА Кристина Федоровна

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химфак, 4 курс

Лаборатория Гидридов металлов

Пиразолатные комплексы металлов 11 группы вызывают большой интерес благодаря фотолюминесцентным свойствам и способности образовывать супрамолекулярные системы за счет взаимодействий металл-металл.¹ Макроциклы образуют стабильные комплексы с широким кругом оснований, такими как π -электронные системы, кетоны, гидриды бора и т.д. Данный класс соединений обладает высоким потенциалом для создания светоиспускающих материалов.



Ранее было показано, что трехчленный 3,5-бис(трифторметил)пиразолат меди(I) образует стабильные комплексы различных составов с фенилацетиленом за счет π -координации к тройной связи.² Данные комплексы участвуют в реакциях азид-алкинового присоединения.

В данной работе проведено изучение взаимодействия аналогичного трехчленного 3,5-бис(трифторметил)пиразолата серебра(I) с ацетиленами, как терминальными (фенилацетилен), так и дизамещенными (дифенилацетилен, 4,4'-бис(фенилэтинил)бифенил). В зависимости от соотношения реагентов образуются соединения состава $Ag_3Pz_2(C\equiv CPh)$ и $Ag_6Pz_5(C\equiv CPh)$. Полученные комплексы выделены в твердом состоянии и охарактеризованы РСИ. Проведено изучение фотолюминесценции полунных комплексов.

Список литературы

¹. Dias H.V.R., Diyabalanage H.V.K., Rawashdeh-Omary M.A., Franzman M.A., Omary M.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12072.

². Titov, A. A.; Larionov V. A.; Smol'yakov A. F.; Godovikova M.I.; Titova E. M.; Maleev V. I.; Shubina E. S. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 290.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ХИТОЗАНА С ДОДЕЦИЛ СУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

Ермолаева Валерия Олеговна

МИРЭА – Российский технологический университет, магистратура 1 курс

Лаборатория гетероцепных полимеров (№302)

Анионные ПАВ на основе сульфатов (например, додецил сульфат натрия – ДСН) обладают хорошими диспергирующими качествами, проявляют высокие пенообразующие свойства. Однако анионные ПАВ могут быть подвержены заражению патогенными микроорганизмами, что может причинить вред коже человека. Совместное применение хитозана и анионного ПАВ, возможно, компенсирует его негативное влияние на организм человека. Однако известно, что хитозан и анионные ПАВ образуют нерастворимые комплексы в водных средах.

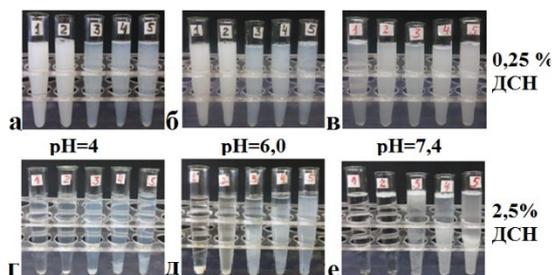


Рисунок 1. Результаты визуальной оценки образцов 0,1% хитозана (СА=1-4%): 1-Мм 2 кДа, 2- Мм 4,1 кДа, 3- Мм 10,1 кДа, 4- Мм 14,6 кДа, 5- Мм 48 кДа. а-в –концентрация ДСН 0,25%, г-е 2,5% ДСН.

Целью нашей работы было подобрать такую концентрацию исходных веществ, при которой комплекс ДСН/хитозан не выпадает в осадок. Для этого, на начальной стадии исследований, провели визуальную оценку взаимодействия 0,1% раствора хитозана с молекулярной массой от 2 до 48 кДа и 0,25% (а-в) 2,5% (г-е) ДСН в среде 0,05М ацетатного буфера pH=4,0(а,г) pH=6,0 (б,д) и 0,05 М трис-буфера pH=7,4 (в,е). На рис.1 показано, что добавление 0,25% SDS в серию 0,1% растворов образцов низкомолекулярного хитозана в кислых (pH 4,0 и 6,0) или слабощелочных средах (pH 7,4), приводило к образованию мутных дисперсий (Рис.1 а-в.) с последующим осаждением нерастворимых комплексов хитозан –ДСН. Однако, на рис.1г-е можно, наблюдать, уменьшение мутности растворов, а на рис.1-е образцы 1-Мм=2 кДа и 2 Мм=4,1 кДа остались в растворе. Вероятно, при увеличении концентрации ДСН в конечном растворе происходит частичное перерастворение образовавшегося комплекса, как было показано в работе [1]. Таким образом, в работе показано, что возможно выбрать такие образцы низкомолекулярного хитозана, которые образуют растворимые комплексы хитозан-ДСН.

Список литературы

[1] Petrović, L. B., Milinković, J. R., Fraj, J. L., Vučko, S. D., Katona, J. M. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2016, 81(5), 575–587.

Подпись докладчика:

/В.О. Ермолаева/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. Е.А. Безродных/

БИЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СИДНОНИМИНОВ

КАЛГАНОВА Наталья Владимировна

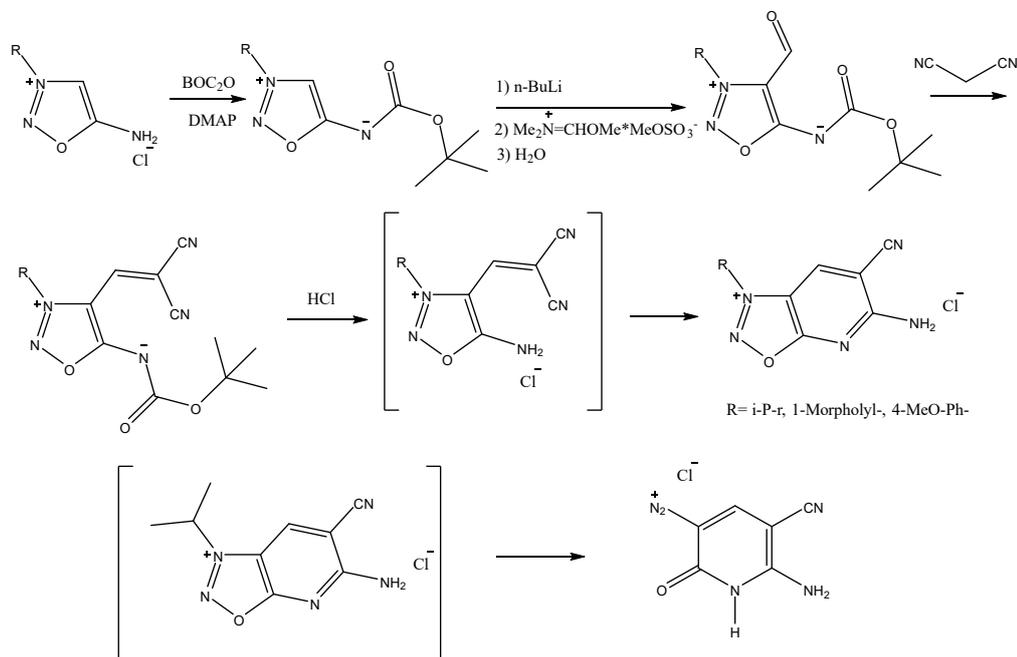
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Факультет естественных наук, 2 курс магистратуры.

Лаборатория Тонкого органического синтеза.

Сиднонимины являются важными представителями мезоионных гетероциклических соединений. Особый интерес к ним вызывает широкий спектр биологической активности, которую они проявляют. Было показано, что эти гетероциклы являются эффективными экзогенными донорами оксида азота NO – важнейшего регулятора метаболизма живой клетки.

Нами разработан уникальный метод синтеза бициклических производных сиднониминнов нового типа. Главной особенностью данных производных является возможность мезомерной делокализации зарядов по двум сопряженным ароматическим кольцам. Метод синтеза состоит из следующих стадий: синтез N6-БОК-производных сиднониминнов, депротонирование полученных производных под действием n-BuLi, взаимодействие литиевых производных с аддуктом диметилформаида и диметилсульфата с образованием 4-формилпроизводных сиднониминнов, конденсация формильных производных с малондинитрилом и снятие БОК-защитной группы, что приводит к самопроизвольной внутримолекулярной конденсации свободного N6-производного сиднонимина с образованием целевого бициклического производного.

Следует отметить, что в случае 3-изо-пропильного производного сиднонимина происходит элиминирование алкильного заместителя из 3-его положения оксадиазольного кольца с одновременным раскрытием последнего и образованием диазопроизводного пиридинона.



Подпись руководителя(ей):

/к.х.н. И.А. Черепанов/

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХИРАЛЬНЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ РОДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ R-МЕРТИНАЛЯ

КОЛОС Андрей Владимирович

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория функциональных элементарорганических соединений*

Родиевые катализаторы с хиральными циклопентадиенильными лигандами успешно применяются в реакциях С-Н активации. Сложность синтеза хиральных циклопентадиенилов ограничивает их широкое распространение, однако использование циклопентадиенов, полученных из природных оптически активных соединений, может значительно упростить задачу и сделать хиральные катализаторы более доступными.

Известно, что циклопентадиен на основе природного R-мертиналя **1** может диастериоселективно присоединять металл [1]. Из него был синтезирован родиевый комплекс **2** в виде одного диастериомера с выходом 77%. Циклооктадиеновый комплекс **2** можно перевести в каталитически-активные галогенидные комплексы [Cp*RhX₂]₂ (**3**, X = Br, I) с выходом 90-95% (Схема 1)

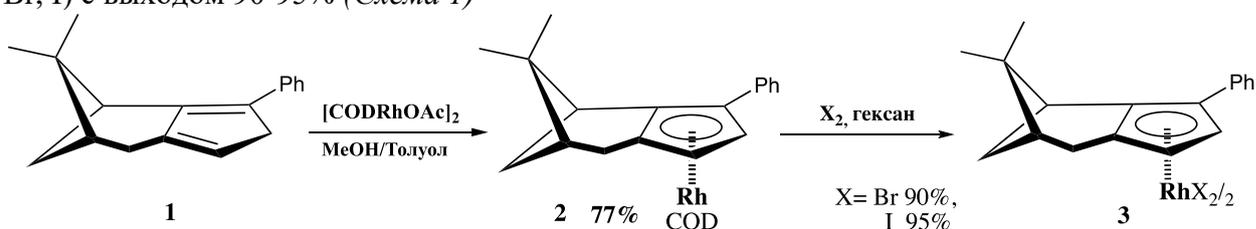


Схема 1. Синтез циклопентадиенильных комплексов.

Каталитическая активность комплекса была испытана в реакции С-Н активации О-пивалоил фенилгидроksamатов с алкенами. Несмотря на высокие выходы изохинолинонов высокая стереоселективность была получена только в минорном продукте реакции с деценом. (Схема 2)

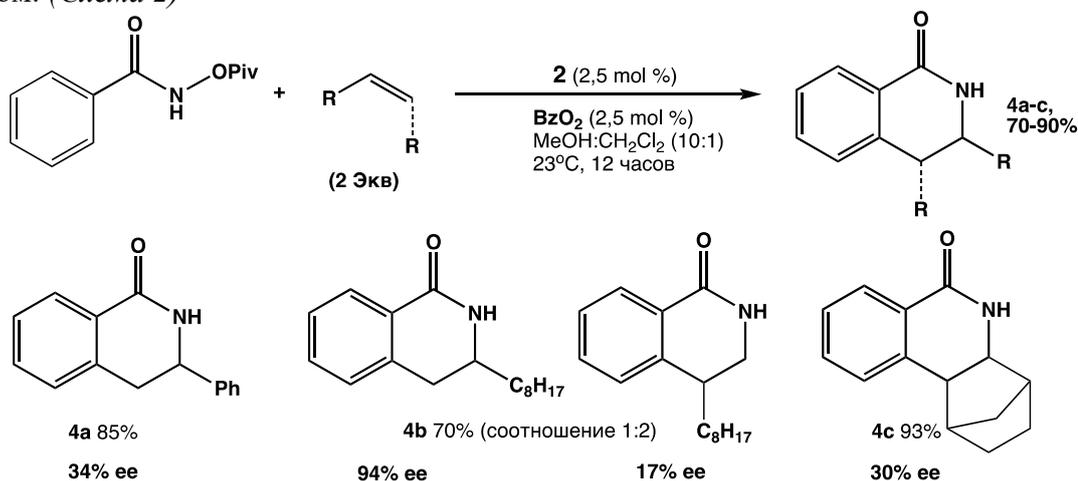


Схема 2. Синтез дегидроизохинолинонов

Список литературы

- [1] Paquette L.A., Gugelchuk M., McLaughlin M.L., J. Org. Chem. **1987**, 52, 4732–4740.

Подпись докладчика:

/А.В. Колос/

Подпись руководителя:

/д.х.н Д.С. Перекалин/

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ХИТОЗАНА С ДИГИДРОФОСФАТОМ НАТРИЯ

Котенок Евгения Александровна

*МИРЭА – Российский технологический университет, 1 курс магистратуры
Лаборатория гетероцепных полимеров (№302)*

В последнее время хитозан начинает активно использоваться при производстве продуктов питания. Наличие в молекуле хитозана положительно заряженной аминогруппы делает возможным его взаимодействие с отрицательно заряженными группами молекул неорганических фосфатов [1]. В связи с этим возникает необходимость изучения взаимодействия хитозана с фосфатами, применяемыми при производстве пищевых и медицинских продуктов.

Целью нашей работы было подобрать такую концентрацию дигидрофосфата натрия и буферного раствора, при которых все компоненты оставались бы в растворе, т.е. образовывались бы только растворимые комплексы хитозана с дигидрофосфатом натрия, при максимальной концентрации хитозана в растворе 0,1%, обеспечивающей полное подавление патогенных микроорганизмов.

Первоначально, была проведена оценка взаимодействия хитозана различной молекулярной массы с дигидрофосфатом натрия при его концентрации менее 0,025М в нейтральной и кислой среде. Результаты такой оценки показали, что молекулярная масса (ММ) хитозана, при которой комплекс хитозан дигидрофосфат натрия не выпадает из раствора, составляет не более 9,5 кДа при нейтральных и кислых значениях рН, а более высокомолекулярные образцы хитозана начинают образовывать выпадающие из раствора комплексы.

Таким образом, в работе было показано, что низкомолекулярные хитозаны могут использоваться совместно с дигидрофосфатом натрия при его умеренных концентрациях.

Список литературы

[1] Casettari L, Cespi M., Palmieri G. F., Bonacucina G.. *Carbohydrate Polymers*, **2013**, 91, 597-602.

Подпись докладчика:

/Котенок Е.А./

Подпись руководителя:

/к.х.н., в.н.с. В.Е. Тихонов/

СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМЕНА

КРАСНОПЕРОВА Полина Сергеевна

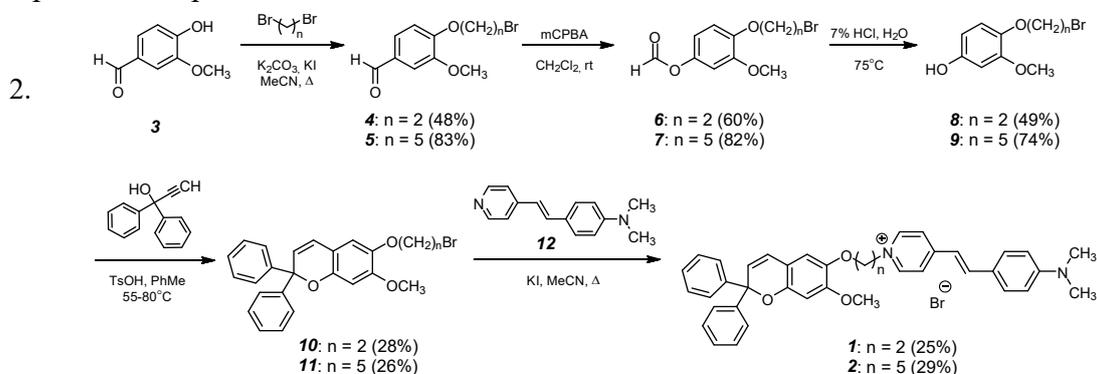
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, выпускница
Лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Данная работа посвящена синтезу интеркаляторов ДНК, объединяющих в своем составе фотохромный фрагмент хромена и положительно заряженный фрагмент стирилового красителя (Схема 1). Краситель имеет сродство к связыванию с молекулой ДНК, что будет способствовать координации лиганда. Хромен в закрытой форме благодаря структурным особенностям не взаимодействует с ДНК, однако при облучении происходит фотохромный переход в открытую плоскую сопряженную мероцианиновую форму, что будет оказывать влияние на комплекс лиганд-ДНК.

Схема 1.

Фотоуправляемый лиганд для ДНК.

В связи с этим было получено два лиганда **1** и **2**, отличающихся друг от друга длиной оксиалкильного заместителя (Схема 2). Исходным веществом для осуществления синтеза был выбран ванилин **3**. Первой стадией синтеза являлось О-алкилирование, затем с помощью окисления по Байеру-Виллигеру были получены сложные эфиры **6** и **7**. Их дальнейший гидролиз приводил к образованию фенолов **8** и **9**, из которых далее были получены производные хромена **10** и **11**. Их взаимодействие со стироловым красителем **12** привело к образованию конъюгатов **1** и **2**.



Схема

Получение фотоуправляемых лигандов **1** и **2**.

По данным УФ спектроскопии открытая форма хромена **11** характеризуется появлением двух полос поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 380$ и 470 нм, которые постепенно исчезают после прекращения облучения. Устойчивость фотоиндуцированной формы определяется через кинетические характеристики термической релаксации: время половинного обесцвечивания и константу скорости обратной реакции. Для хромена **11** они равны 207 сек и $3,44 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ (при 25°C), соответственно.

Подпись докладчика:

/П.С. Красноперова/

Подпись руководителя(ей):

/д.х.н., профессор О.А. Федорова/

/к.х.н., н.с. П.А. Никитина/

БИССТИРИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ШЕСТИЧЛЕННЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ: СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ЛЕЙЧУ Елена Олеговна

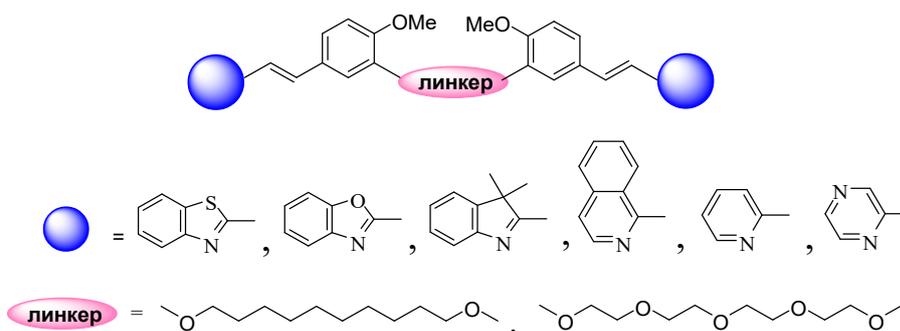
РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1 курс аспирантуры

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

Сочетание двух функциональных фрагментов в стироловых производных азагетероциклов – гетероароматического, участвующего во многих химических процессах, и стиролового, являющегося «фотоантенной», - значительно расширяет сферу применения соединений типа А-π-D. Так, благодаря биологической активности они находят применение в медицине в качестве противовирусных, антибактериальных и антибластомных агентов [1]. Уникальные фотохимические и фотофизические свойства позволяют применять их, например, в качестве флуоресцентных меток в биологических клетках [2], при разработке жидкокристаллических материалов [3], а также в качестве компонентов полимерных матриц с нелинейными оптическими свойствами.

В настоящей работе предложен удобный метод получения неописанных ранее бис(стирилзамещенных) производных бензотиазола, бензоксазола, диметилиндола, пиридина, пиразина и изохинолина, связанных цепочкой-спейсером, конденсацией альдольного типа. (Схема 1).

Схема 1



Показано, что при облучении бисстирилзамещенных *N*-гетероциклов фильтрованным светом ртутной лампы с длиной волны 365 нм эффективно протекает процесс фотоизомеризации. С использованием метода Фишера рассчитаны составы фотостационарных смесей, образующихся при фотооблучении.

При облучении данных соединений полным, нефильтрованным светом обнаружено протекание региоселективной реакции фотоциклизации с образованием новой C-N связи. Показано, что фотоциклизация бисстириловых производных может протекать в водной среде, что делает фотопроект безопасным для окружающей среды. Производное бис(стирилизохинолина) с оксиэтиленовым спейсером подвергается двойной фотоциклизации с участием обоих стирилгетероциклических фрагментов и образованием симметричного гетероароматического дикатиона.

Список литературы

- [1] Shindy H. A. Synthesis of different classes of six membered heterocyclic cyanine dyes. *Revue roumaine de chimie.*, **2014**, 59 (2), 117-123. Фамилия И.О., Фамилия И.О., Фамилия И.О.. *Сокращенное название журнала*, **2011**, 34 (7), 1234-4321.
- [2] Deligeorgiev T., Kaloyanova S., Vasilev A. A novel general method for preparation of neutral monomethine cyanine dyes. *Dyes and Pigments*, **2011**, 90 (2), 170-176.
- [3] Fredrickson D. D. et al. Supramolecular main-chain liquid crystalline polymers and networks with competitive hydrogen bonding: a study of rigid networking agents in supramolecular systems. *Liquid Crystals*, **2012**, 39 (10), 1243-1251.

Автор: _____
Научный руководитель: _____

/Лейчу Е.О./
/к.х.н. Гулакова Е.Н. /

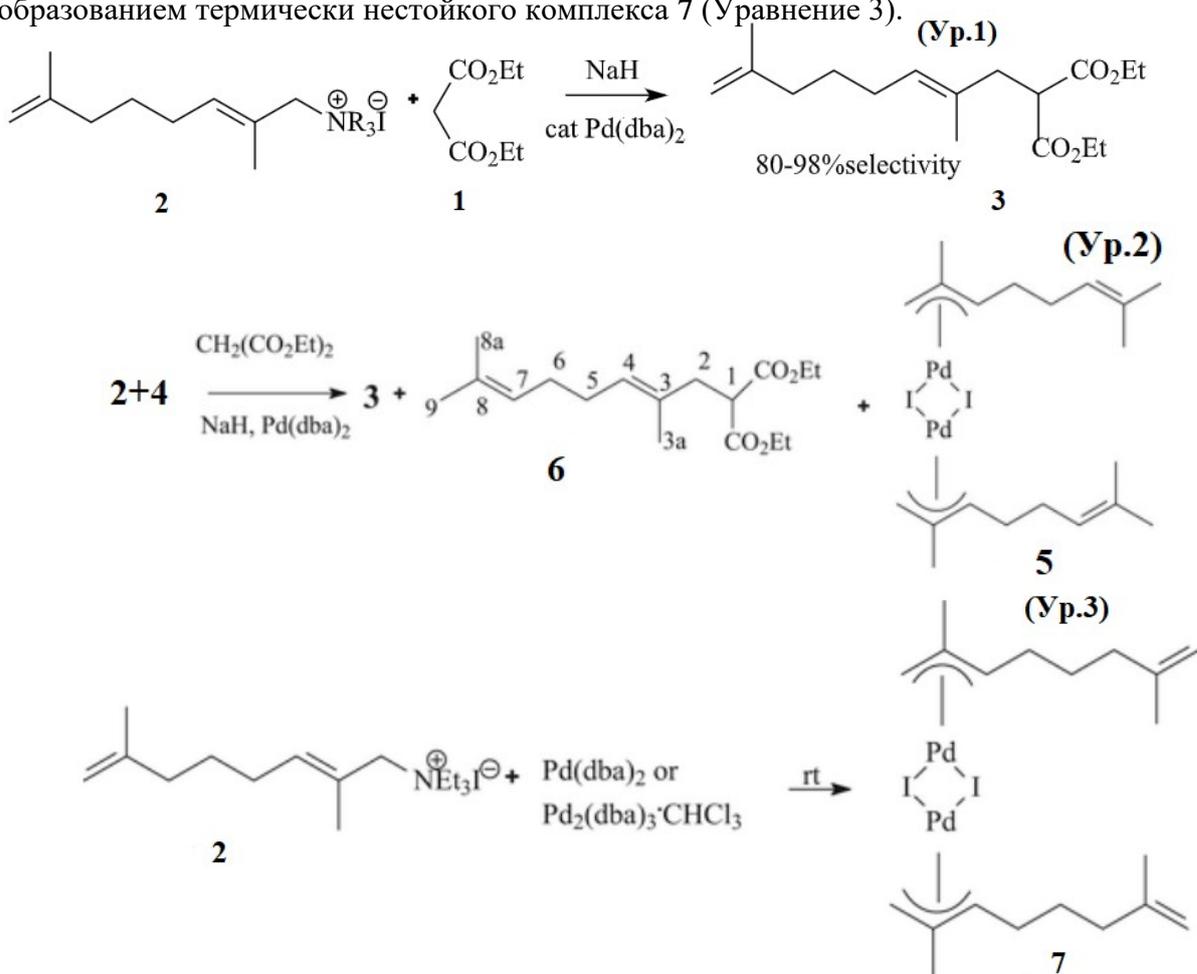
Каталитические и стехиометрические реакции терпениламмониевых солей с комплексами дибензилиденацетон палладия(0)

НИКОЛАЕВ Семен Евгеньевич

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

Лаборатория Тонкого органического синтеза

В результате работы произведено образование линейного соединения аллильного алкилирования малонового эфира **1** с терпениламмониевыми солями **2**, катализируемое $\text{Pd}(\text{dba})_2$ в присутствии NaH - (2,7-диметилонкта-2,7-диен-1-ил)диэтилмалоната **3** (Уравнение 1). Подбирая условия реакций, удалось достичь выхода продукта в 28-96%, а селективности в 80-96%. Из реакций с умеренными выходами была выделена смесь исходной соли **1** и соли **4** с изомеризованным (2,7-диметилонкта-2,6-диен-1-ил)аммониевым катионом, которая использована в условиях реакции, представленной в Уравнении 1. Малонат **3** образовывался в смеси с желтыми кристаллами комплекса **5** и малонатом **6** с 1,5-диеновой системой (Уравнение 2). С целью доказательства возможности образования бис-(η^3 -аллилпалладийиодида) были произведены реакции соли **2** с комплексами дибензилиденацетон палладия(0) при комнатной температуре с образованием термически нестойкого комплекса **7** (Уравнение 3).



Подпись докладчика:

/С.Е. Николаев/

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. Е.А. Петрушкина/

Получение силоксановых аэрогелей на основе BF_3 -катализируемого золь-гель процесса.

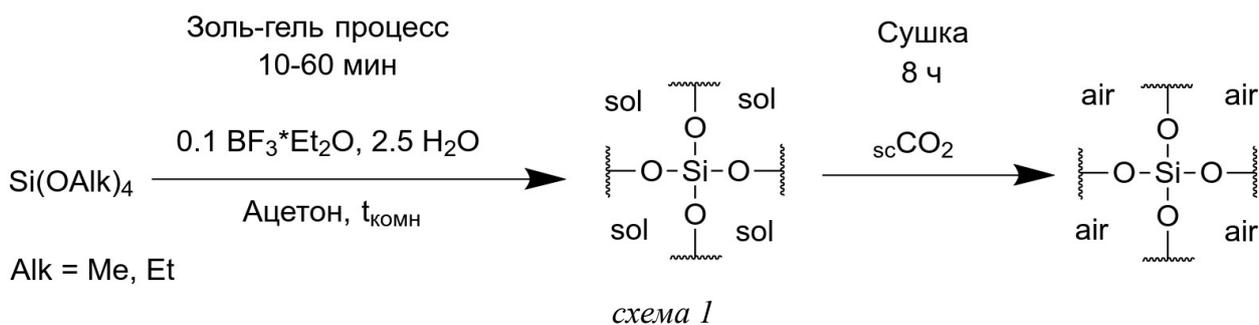
Солдаткин Юрий Валерьевич
студент 1 курса

лаборатория Кремнийорганических соединений

Силоксановые аэрогели обладают уникальным сочетанием свойств: низкая плотность и теплопроводность, высокая удельная поверхность, термостойкость, благодаря чему привлекают внимание исследователей и находят применение в различных областях науки и техники.

За последнее время было создано множество методов, направленных на создание аэрогелей с заданными свойствами. Однако, несмотря на это, существующие катализаторы золь-гель процесса (наиболее важная стадия получения аэрогелей) недостаточно эффективны, что приводит к большой длительности, данной стадий, а также к необходимости в проведении дополнительных стадий (подготовка/обработка геля, старение и др.). Таким образом, продолжительность процесса получения силоксановых аэрогелей может занять от недели до месяца. По этой причине, актуальной задачей является разработка методики получения аэрогелей на основе новой высокоэффективной каталитической системы, позволившей бы ускорить процесс получения аэрогелей.

В данной работе была предложена новая высокоэффективная методика получения силоксановых аэрогелей, основанная на использовании коммерчески доступного $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в качестве катализатора (схема 1). Это позволило получить прозрачные аэрогели всего за 8--9 часов, благодаря сокращению времени образования геля до 10 минут и сокращению числа дополнительных стадий.



В ходе работы, нами были синтезированы аэрогели на основе тетраалкоксисиланов, а их физико-химические свойства были изучены с помощью термогравиметрического анализа, метода БЭТ, ИК-спектроскопии, светопропускания и др.

На основе данных 2D ^1H - ^{29}Si HMBC ЯМР, 3D ^1H - ^{29}Si DOSY-NM/QC/HMBC ЯМР реакционной смеси был изучен механизм гелеобразования при использовании данного катализатора.

Автор:

Научные руководители:

Солдаткин Ю. В.

Холодков Д. Н.

Арзумян А. В.

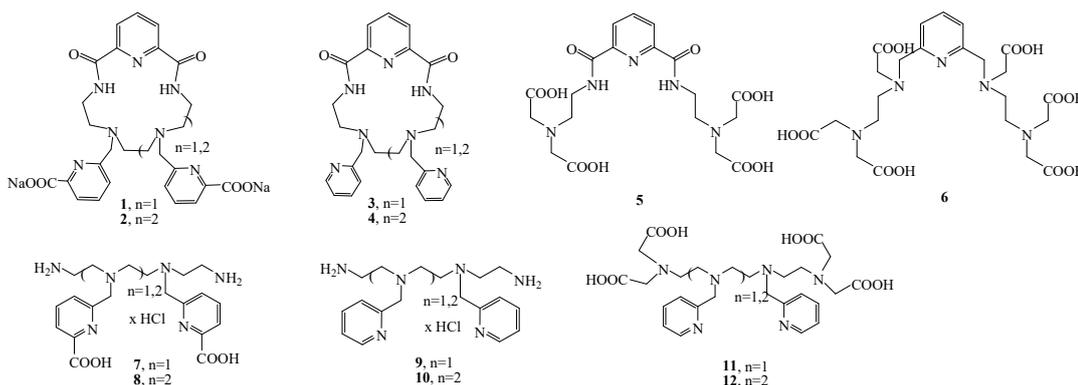
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ ДЛЯ РАДИОНУКЛИДОВ

ЩУКИНА Анна Алексеевна

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, выпускница
Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИХЭОС РАН

Одним из методов лечения и диагностики онкологических заболеваний является ядерная медицина. Она использует радиофармпрепараты, которые доставляют радионуклид к раковым клеткам, чтобы добиться их гибели при радиоактивном облучении. Для использования в качестве компонентов радиофармпрепаратов комплексоны должны быть способны хелатировать подходящий радиоактивный металл [1]. Используемые в настоящее время комплексоны имеют недостатки (например, медленные процессы комплексообразования, невысокая устойчивость в биологических средах). Поэтому целью данной работы является получение новых эффективных макроциклических и ациклических хелаторов, способных прочно связывать катионы тяжелых металлов и радионуклидов в водных растворах. Задачи работы заключались во введении в структуру комплексона жестких фрагментов, а также в сравнении комплексообразующих свойств макроциклических и ациклических лигандов.

В ходе работы нами был синтезирован ряд макроциклических и ациклических лигандов с пиколинатными, карбоксильными и пиридинными хелатирующими группами:



Комплексоны **1-4** получали путем реакции макроциклизации и последующим введением хелатирующих групп. Ациклические лиганды **5-12** получали двумя методами. В первом методе ациклические лиганды **5, 6** получали последовательным аминированием диметилового эфира пиридиндикарбоновой кислоты или 2,6-(дихлорметил)-пиридина и замещением аминогрупп хелатирующими заместителями. Во втором методе замещенные по алифатическим атомам азота макроциклические лиганды амидного типа **1-4** подвергали гидролизу с выделением полиаминных алициклических лигандов **7-10** и последующим введением дополнительных хелатирующих групп.

Для лигандов **1, 2, 7, 8** были изучены комплексообразующие свойства методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа. С помощью потенциометрического титрования были определены константы устойчивости изучаемых комплексов с катионами Cu^{2+} , V^{3+} , Ga^{3+} , Zr^{4+} , Y^{3+} и Lu^{3+} . Так, наиболее прочные комплексы образует ациклический лиганд **8**.

Список литературы

[1] Kapustyan A., Chernov N. *Food Science and Technology*, **2017**, 11(1), 37-49.

Подпись докладчика:
Подпись руководителей:

/А. А. Щукина/
/к.х.н., н.с. А. Д. Зубенко/
/д.х.н., профессор О. А. Федорова/