

**«Школа аспиранта и студента»
им. А.Н. Несмеянова
Учебная конференция-аттестация
ВЕСНЯНКА-2013**

8 – 12 апреля 2013

Большой конференц-зал ИНЭОС

Расписание конференции

	8.04	9.04	10.04	11.04	12.04
10:00	открытие	ФХ	ХЭОС	ХЭОС	ХЭОС
15:00	ВМС	ВМС	ФХ	ОБОХ	—

Общее количество участников 44 человека.

«Школа аспиранта и студента» им. А.Н.Несмеянова
Учебная конференция-аттестация

ВЕСНЯНКА-2013

8-12 апреля

Сборник тезисов докладов



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
Москва

Содержание

Расписание конференции.....	iv
Тезисы докладов участников	
Секция «Высокомолекулярные соединения».....	1
<i>С.А. Ануфриев.</i> Синтез борзамещенных производных <i>нидо</i> -карборанов и металлакарборанов.....	2
<i>А.А. Анисимов.</i> Кремнийорганические ротаксаны на основе полидиметилсилоксана и стереорегулярных полиорганилсилсесквиоксановых макроциклов.....	3
<i>М.А. Бабушкина.</i> Синтез и спектральное исследование разветвленных полифениленов, содержащих фениленацетиленовые группы.....	4
<i>С.А. Донецкая.</i> Синтез и свойства фенол-формальдегидных фталид- и фталимидин- содержащих соолигомеров новолачного типа и сшитых сополимеров на их основе	5
<i>К.И. Лубенцова.</i> Получение и физико-химические свойства полимер-неорганических наноккомпозитов на основе сверхсшитых полистиролов с магнитными оксидами железа..	6
<i>Е.В. Лучкин.</i> Разработка методики исследования наполненных полимерных покрытий ...	7
<i>М.А. Николаева.</i> Синтез и свойства желатиновых криоструктуратов	8
<i>Д.О. Понкратов.</i> Ионопроводящие полимеры на основе мономерных ионных жидкостей.....	9
<i>И.А. Родионов.</i> Исследование адгезионных и механических свойств катехол-содержащих полимеров, а также адгезивов на их основе.....	10
<i>С.А. Сорокина.</i> Синтез и исследование конъюгатов полипиридилфениленовых дендронов с белком	11
<i>И.В. Эльманович.</i> Поиск новых подходов к созданию материалов для активных слоев электродов топливных элементов.....	12
<i>Е.Ю. Юзик-Климова.</i> Синтез магнитных наночастиц оксида железа в присутствии пиридинсодержащих полифениленовых дендронов.....	13
Секция «Органическая и биоорганическая химия».....	14
<i>Т.М. Алиев.</i> Синтез и фотохимические реакции стирилзамещенных азинов	15
<i>П.Н. Колесников.</i> Восстановительные системы на основе монооксида углерода	16
<i>В.А. Ларионов.</i> Хиральные положительно заряженные металлоактивированные органокатализаторы межфазных асимметрических реакций	17
<i>З.А. Михайлова.</i> Синтез фторакилатов на основе третичных перфторированных спиртов.....	18
<i>Ю.В. Самойличенко.</i> Использование хиральных полиолов на основе структуры BINOL, как кислот Бренстеда, в асимметрическом катализе.....	19
<i>И.Е. Цыщук.</i> Металлокарбеноидная С-Н функционализация в синтезе CF ₃ -содержащих индолов	20
<i>Н.З. Ягафаров.</i> Новые реакции аминов и альдегидов в атмосфере монооксида углерода	21

Секция «Физическая химия»	22
<i>И.В. Ананьев.</i> Структурная нежесткость в молекулярных кристаллах по данным рентгенодифракционных исследований и квантовохимических расчетов (предзащита)	23
<i>Д.Е. Архипов.</i> Комплексы на основе N-органосульфонилапролина, содержащие координационный узел OSiC ₃ F	25
<i>И.Е. Голуб.</i> Диводородные связи и активация ВН связи в боргидридных комплексах переходных металлов	26
<i>А.О. Дмитриенко.</i> Получение высокоточных структурных данных для органических соединений методом порошковой рентгеновской дифракции – II	27
<i>А.А. Павлов.</i> Электронная и пространственная структура парамагнитных клеточных комплексов кобальта(II) по данным спектроскопии ЯМР и ЭПР	28
<i>А.Н. Сергеева.</i> Фотохромные системы на основе 1,8-нафталимида	29
<i>Г.А. Силантьев.</i> Спектральное и теоретическое исследование конформационных превращений с участием гидридных комплексов иридия с пинцетными PC(sp ³)P дибензобарреленовыми лигандами	30
<i>А.Ф. Смольяков.</i> Влияние природы гетеро атома в пятичленном π-лиганде на предпочтительность ориентации M(CO) ₃ фрагмента. Структурные исследования производных фосфацимантрена	31
<i>А.А. Титов.</i> Комплексообразование тримерных макроциклических пиразолатов серебра (I) и меди (I) с основаниями, содержащими гидридные и галогенидные атомы	32
<i>А.М. Цедиллин.</i> Реакционная способность молекулярного углерода C ₂ . Квантово-химические расчеты	33
Секция «Химия элементоорганических соединений»	34
<i>В.Ю. Алексенко.</i> Новые типы олигодентатных лигандов на основе o-(тио)фосфорилированных анилинов	35
<i>С.А. Ануфриев.</i> Синтез борзамещенных производных <i>нидо</i> -карборанов и металлкарборанов	36
<i>В.С. Богданов.</i> Взаимодействие цирконациклокумуленовых комплексов с ацетиленами	37
<i>К.И. Галкин.</i> Синтез, реакции и каталитические свойства ациклических (-аллил)-клозо-рода- и иридакарборанов	38
<i>Д.А. Грибанев.</i> Новый перфторированный трёхртутный антикраун. Синтез, строение, реакции с галогенид-анионами	39
<i>К.Я. Жеребкер.</i> Синтез и свойства ферроценилалкильных производных бензанилированных гетероциклов	40
<i>Е.М. Козинец.</i> Особенности кинетики стехиометрического гидрирования комплексов родия Rh(P,SR)(diene)X	41
<i>И.Д. Косенко.</i> Разработка методов синтеза новых функциональных производных бис(1,2-дикарболлид)кобальта (предзащита)	42
<i>В.Н. Куликов.</i> Синтез и свойства производных ферроценилпиразолкарбоновых кислот	43

<i>Д.В. Озолин.</i> Катализ реакции гидроформилирования комплексами родия с гомо- и гетерокомбинациями двух монодентатных Р-лигандов	45
<i>Е.Ю. Осипова.</i> Ферроценсодержащие порфирины. Синтез и свойства	46
<i>А.С. Самарская.</i> N ₆ -Фосфорилированные производные сиднониминов	47
<i>Е.А. Трифонова.</i> Синтез и реакции циклогексаденильного комплекса рутения $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$	48
<i>А.П. Тюрин.</i> Синтез, строение и свойства металлокарборанов железа и кобальта с дифосфиновыми лигандами	49
<i>А.И. Ялымов.</i> «Градирня» - новый структурный тип органосилсесквиоксанов, содержащих ионы Cu(II)	50
Сведения об участниках конференции. Авторский указатель	51

Расписание конференции

8 апреля понедельник	<p>10:00 Открытие конференции</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <i>И.В. Ананьев.</i> Структурная нежесткость в молекулярных кристаллах по данным рентгенодифракционных исследований и квантовохимических расчетов (предзащита). 2. <i>К.Я. Жеребкер.</i> Синтез и свойства ферроценилалкильных производных бензанилированных гетероциклов. 3. <i>Д.О. Понкратов.</i> Ионопроводящие полимеры на основе мономерных ионных жидкостей. 4. <i>В.А. Ларионов.</i> Хиральные положительно заряженные металлоактивированные органокатализаторы межфазных асимметрических реакций. <p>15:00 Секция «Высокомолекулярные соединения»</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <i>М.А. Бабушкина.</i> Синтез и спектральное исследование разветвленных полифениленов, содержащих фениленацетиленовые группы. 2. <i>Е.Ю. Юзик-Климова.</i> Синтез магнитных наночастиц оксида железа в присутствии пиридинсодержащих полифениленовых дендронов. 3. <i>С.А. Сорокина.</i> Синтез и исследование конъюгатов полипиридилфениленовых дендронов с белком. 4. <i>А.А. Анисимов.</i> Кремнийорганические ротаксаны на основе полидиметилсилоксана и стереорегулярных полиорганилсилсесквиоксановых макроциклов. 5. <i>И.А. Родионов.</i> Исследование адгезионных и механических свойств катехол-содержащих полимеров, а также адгезивов на их основе.
9 апреля вторник	<p>10:00 Секция «Физическая химия»</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <i>И.Е. Голуб.</i> Диводородные связи и активация ВН связи в боргидридных комплексах переходных металлов. 2. <i>А.А. Титов.</i> Комплексообразование тримерных макроциклических пиразолатов серебра (I) и меди (I) с основаниями, содержащими гидридные и галогенидные атомы. 3. <i>Г.А. Силантьев.</i> Спектральное и теоретическое исследование конформационных превращений с участием гидридных комплексов иридия с пинцетными PC(sp³)P дибензобарреленовыми лигандами. 4. <i>А.А. Павлов.</i> Электронная и пространственная структура парамагнитных клеточных комплексов кобальта(II) по данным спектроскопии ЯМР и ЭПР. 5. <i>А.М. Цедилин.</i> Реакционная способность молекулярного углерода C₂. Квантово-химические расчеты.

9 апреля вторник	<p>15:00 Секция «Высокомолекулярные соединения»</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <i>И.В. Эльманович.</i> Поиск новых подходов к созданию материалов для активных слоев электродов топливных элементов. 2. <i>С.А. Донецкая.</i> Синтез и свойства фенол-формальдегидных фталид- и фталимидин- содержащих соолигомеров новолачного типа и сшитых сополимеров на их основе. 3. <i>М.А. Николаева.</i> Синтез и свойства желатиновых криоструктуратов. 4. <i>Е.В. Лучкин.</i> Разработка методики исследования наполненных полимерных покрытий. 5. <i>К.И. Лубенцова.</i> Получение и физико-химические свойства полимер-неорганических нанокомпозитов на основе сверхсшитых полистиролов с магнитными оксидами железа.
10 апреля вторник	<p>10:00 Секция «Химия элементоорганических соединений»</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Д.А. Грибанев.</i> Новый перфторированный трёхртутный антикраун. Синтез, строение, реакции с галогенид-анионами. 2. <i>И.Д. Косенко.</i> Разработка методов синтеза новых функциональных производных бис(1,2-дикарболлид)кобальта (предзащита). 3. <i>С.А. Ануфриев.</i> Синтез борзамещенных производных <i>нидо</i>-карборанов и металлакарборанов. 4. <i>К.И. Галкин.</i> Синтез, реакции и каталитические свойства ациклических (-аллил)-клозо-рода- и иридакарборанов. 5. <i>А.П. Тюрин.</i> Синтез, строение и свойства металлакарборанов железа и кобальта с дифосфиновыми лигандами. <p>15:00 Секция «Физическая химия»</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <i>А.Н. Сергеева.</i> Фотохромные системы на основе 1,8-нафталимида. 2. <i>Д.Е. Архипов.</i> Комплексы на основе N-органосульфонилопролина, содержащие координационный узел OSiC₃F. 3. <i>А.Ф. Смольяков.</i> Влияние природы гетеро атома в пятичленном π-лиганде на предпочтительность ориентации M(CO)₃ фрагмента. Структурные исследования производных фосфацимантрена. 4. <i>А.О. Дмитриенко.</i> Получение высокоточных структурных данных для органических соединений методом порошковой рентгеновской дифракции – П.

11 апреля среда	<p>10:00 Секция «Химия элементоорганических соединений»</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <i>В.С. Богданов.</i> Взаимодействие цирконациклокумуленовых комплексов с ацетиленами. 2. <i>Е.М. Козинец.</i> Особенности кинетики стехиометрического гидрирования комплексов родия Rh(P,SR)(diene)X. 3. <i>А.С. Самарская.</i> N₆-Фосфорилированные производные сиднониминов. 4. <i>А.И. Ялымов.</i> «Градирия» - новый структурный тип органосилесесквиоксанов, содержащих ионы Cu(II). 5. <i>Е.А. Трифонова.</i> Синтез и реакции циклогексаденильного комплекса рутения $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$. <p>15:00 Секция «Органическая и биоорганическая химия»</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <i>П.Н. Колесников.</i> Восстановительные системы на основе монооксида углерода. 2. <i>Н.З. Ягафаров.</i> Новые реакции аминов и альдегидов в атмосфере монооксида углерода. 3. <i>Ю.В. Самойличенко.</i> Использование хиральных полиолов на основе структуры BINOL, как кислот Бренстеда, в асимметрическом катализе. 4. <i>Т.М. Алиев.</i> Синтез и фотохимические реакции стирилзамещенных азинов. 5. <i>И.Е. Цыцук.</i> Металлокарбеноидная C-H функционализация в синтезе CF₃-содержащих индолов. 6. <i>З.А. Михайлова.</i> Синтез фторакрилатов на основе третичных перфторированных спиртов.
12 апреля четверг	<p>10:00 Секция «Химия элементоорганических соединений»</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Е.Ю. Осипова.</i> Ферроценсодержащие порфирины. Синтез и свойства. 2. <i>В.Н. Куликов.</i> Синтез и свойства производных ферроценилпиразолкарбоновых кислот. 3. <i>Д.В. Озолин.</i> Катализ реакции гидроформилирования комплексами родия с гомо- и гетерокомбинациями двух монодентатных Р-лигандов. 4. <i>В.Ю. Алексенко.</i> Новые типы олигодентатных лигандов на основе <i>o</i>-(тио)фосфорилированных анилинов.

Секция
«Высокомолекулярные соединения»

**СИНТЕЗ ДИ-БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДОМ КОНТРОЛИРУЕМОЙ
РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ
ЦЕПИ ПО МЕХАНИЗМУ ПРИСОЕДИНЕНИЯ-ФРАГМЕНТАЦИИ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

АЛЕКСЕЕВА Мальвина Николаевна
выпускница РХТУ им. Д. И. Менделеева
лаборатория Физической химии полимеров

В настоящее время блок-сополимеры находят широкое применение при разработке новых материалов с уникальными свойствами. Это связано с возможностью образования в расплавах и растворах этих сополимеров периодических структур различной морфологии с периодом в нанодиапазоне.

Задачей настоящей работы является изучение зависимости типа морфологии блок-сополимеров от полидисперсности их макромолекул. Для решения этой задачи были синтезированы блок-сополимеры стирола (СТ) и метилметакрилата (ММА) с хорошо определенной структурой методом двухстадийной контролируемой радикальной сополимеризации по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ). На первой стадии реакции получали полиметилметакрилатный (ПММА) блок. Реакцию проводили в присутствии инициатора - динитрила азо-изомасляной кислоты (ДАК) и низкомолекулярного ОПЦ-агента. На второй стадии получали ди-блок-сополимер путем ОПЦ-полимеризации стирола в присутствии ДАК и полиметилметакрилатного ОПЦ-агента. Для исследования кинетики процесса использовали дилатометрический метод. Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии.

Для экспериментального исследования морфологии пленок синтезированных образцов ПММА-блок-ПСТ-сополимеров, использовали методы просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ РОТАКСАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА И СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИОРГАНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ МАКРОЦИКЛОВ

АНИСИМОВ Антон Александрович

аспирант 1-го года

лаборатория Кремнийорганических соединений

Создание полимеров с новой архитектурой макромолекул одна из основных движущих сил развития полимерной науки. Взаимосвязь структуры и свойств, лежащая в основе полимерной химии, является гарантом того, что полимер необычной архитектуры будет обладать необычным комплексом свойств. С этой точки зрения полимерные ротаксаны являются одной из самых необычных структур, существующих в данной области. Яркие успехи ротаксанов на основе циклодекстринов и полиэтиленоксидов служат одним из немногих, если ни единственным, примером, когда объекты такого типа были синтезированы и доведены до успешного практического применения.

Основная идея данной работы - распространить общую идеологию синтеза ротаксанов на область силоксановых полимеров. Нами синтезированы: уникальные 24-членные полиорганилсилсесквиоксановые макроциклы трис-цис-трис-транс-[RSi(O)OX]₁₂ (R = Ph, Me, Vi, Et) с гидроксильными или триметилсилильными группами (X = H, Si(Me)₃) у атомов кремния, монодисперсные диметилсилоксановые олигомеры с различными концевыми группами и 2-е объемные молекулы-стопперы трис-(п-триметилсилилфенил)силилэтан и α-трис-(п-триметилсилилфенил)-β-(диметилхлор)-дисилилэтан. Строение полученных соединений доказано современными методами анализа: ЯМР, РСА, ГПХ и элементный микроанализ.

Успешный синтез модельных силоксановых ротаксанов откроет огромные перспективы получения нового класса силоксановых полимерных систем различного строения, начиная с полимерных жидкостей с необычным реологическим поведением и заканчивая регулярными полимерными сетками со скользящими узлами.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНИЛЕНАЦЕТИЛЕНОВЫЕ ГРУППЫ

БАБУШКИНА Марина Александровна
аспирант 3-го года
группа Синтеза функциональных полимеров

Светоизлучающие диоды с полимерным активным слоем вызывают большой интерес благодаря их потенциальной высокой эффективности, работоспособности в пределах широкого интервала температур, легкости формирования пленок и большей долговечности по сравнению со светодиодами на основе низкомолекулярных соединений. В настоящее время достигнут значительный прогресс в разработке диодов красного и зеленого свечения на основе органических низкомолекулярных соединений и полимеров, однако до сих пор остается неразрешенной проблема получения эффективной электролюминесценции в области синего свечения.

В данной работе был синтезирован ряд разветвленных полифениленов с различными хромофорными группами. В качестве исходных мономеров взяты ариленовые звездообразные соединения с центром ветвления 1,3,5-замещенное бензольное кольцо. Так в условиях реакции Соногашира получен ряд полимеров с фениленацетиленовыми фрагментами в основной цепи (Рис. 1).

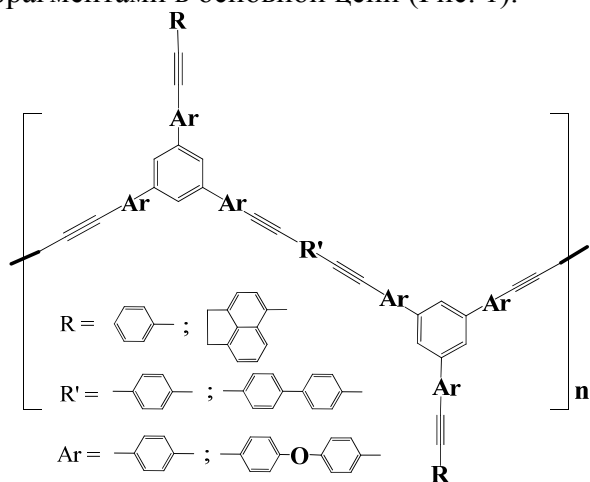


Рис. 1. Приближенная структура полифениленов.

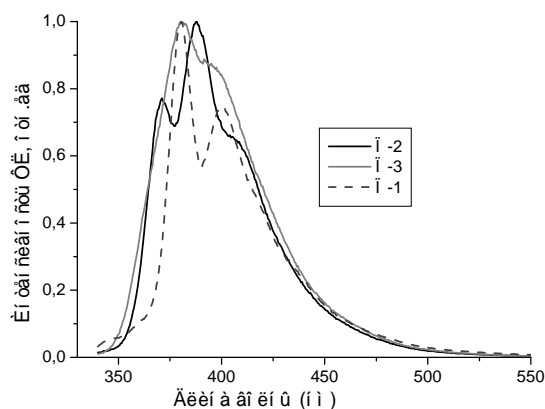


Рис. 2. Спектры флуоресценции растворов полифениленов в хлороформе при $\lambda_{\text{возбуждения}} = 330$ нм.

Важным преимуществом изучаемых полимеров является то, что они способны образовывать тонкие прозрачные пленки, обладающие сине-голубой флуоресценцией. Это позволяет изучать спектральные свойства не только в растворе, но и в твердом состоянии.

В ходе работы были исследованы спектральные и другие физико-химические характеристики полученных полифениленов в растворах (Рис. 2) и пленках. Квантовые выходы фотолуминесценции соединений в растворе хлороформа достигают 100% относительно водного раствора сульфата хинина.

Руководители:

Автор:

д.х.н. И.А. Хотина
к.х.н. А.И. Ковалев
М.А. Бабушкина

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ФТАЛИД- И ФТАЛИМИДИНСОДЕРЖАЩИХ СООЛИГОМЕРОВ НОВОЛАЧНОГО ТИПА И СШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

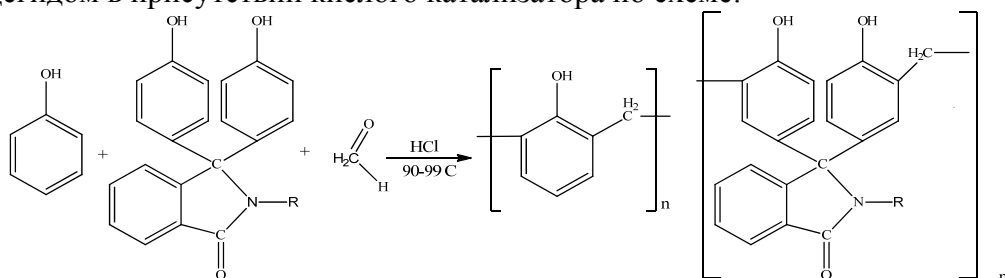
ДОНЕЦКАЯ Светлана Александровна

соискатель

лаборатория Полиариленов

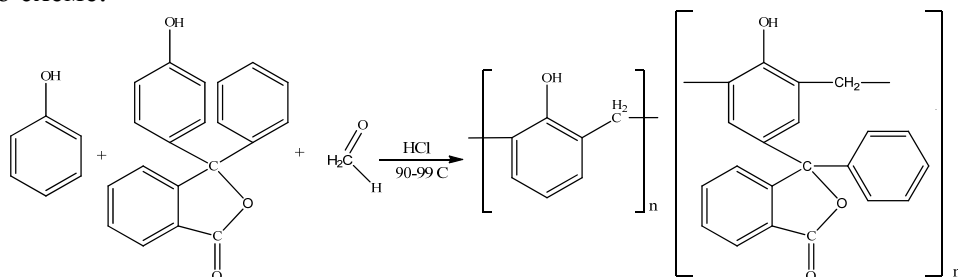
Фенолформальдегидные олигомеры, содержащие фталидные и фталимидиновые группы в силу своих структурных особенностей, обладают повышенной механической прочностью, термостойкостью, низким содержанием исходных мономеров, а так же проявляют эффект электронного переключения при внешних воздействиях. Известны фталид- и фталимидинсодержащие олигомеры резольного типа. Для нас больший интерес представляло получение и исследование свойств фталид- и фталимидинсодержащих новولاков в виду их повышенной стабильности.

В настоящей работе фталимидинсодержащие соолигомеры были получены в результате взаимодействия фенола с 2-фенил-3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталимидином (АФФ) или 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталимидином (ИФФ), взятых в различном соотношении, с формальдегидом в присутствии кислого катализатора по схеме:



где R= -Н(ИФФ) или -С₆Н₅(АФФ)

Фталидсодержащие соолигомеры были получены путём взаимодействия фенола и 3-фенил-3(4'-гидроксифенил)фталида, взятых в различном соотношении, в аналогичных условиях по схеме:



Путём отверждения полученных соолигомеров в сочетании с различными отвердителями при T=160-180°C получены сшитые сополимеры и исследовано влияние природы отвердителя на термические и термо-механические свойства полученных композиций.

Список публикаций:

1. Патент 2425064 РФ, заявка 2010106567, приор. 26.02.2010, опубл. 27.07.2011. Л.Н.Мачуленко, С.Н.Салазкин, С.А.Донецкая, А.И.Нечаев.
2. Л.Н.Мачуленко, А.И.Нечаев, С.Н.Салазкин, С.А.Донецкая, Л.И.Комарова, П.В.Петровский « Синтез ди(гидроксиформильного) производного 3-фенил-3-(4'-гидроксифенил)фталида и фенолформальдегидные композиции при его использовании в качестве отвердителя» Сборник статей III международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», Пермь, 15-19 октября 2012г.. секция «Полимеры и композиты» с. 244.

Руководители:

проф., д.х.н. С.Н. Салазкин
доц., к.х.н. Л.Н. Мачуленко

Автор:

С.А. Донецкая

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ С МАГНИТНЫМИ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

ЛУБЕНЦОВА Ксения Игоревна

аспирант 1-го года

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов

Сорбционные методы очистки воздуха и технологических жидкостей продолжают развиваться благодаря постоянному внедрению новых сорбентов. Придание сорбентам магнитных свойств может значительно повысить эффективность их использования за счет извлечения сорбентов из очищаемой среды методом магнитной сепарации.

В качестве полимерной пористой матрицы использовались промышленные сверхсшитые полистирольные сорбенты ("Purolite"): неионогенные сверхсшитые полистиролы микропористого типа MN-270, бипористого типа MN-200, MN202 и карбоксилсодержащий ионит MN-600, а также мезопористый полидивинилбензолный Amberlite XAD-4. Для придания сорбентам магнитных свойств в поры методом химического осаждения (реакция Элмора) импрегнировано от 13 до 32 масс.% магнитных оксидов железа:

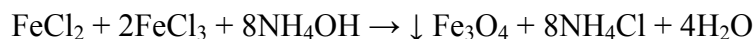


Таблица. Основные физические свойства магнитных композитных сорбентов

Сорбент	Fe, масс. %	Оксиды железа*		d, г/см ³	S _{in} , м ² /г	σ, Гс см ³ /г
		масс. %	об. %			
MN270	-	-	-	0.60	1300	-
MN270-I	10.6	14.1	1.9	0.70	1150	7.0
MN270-II	18.7	24.8	3.9	0.80	920	10.6
MN200	-	-	-	0.48	1100	-
MN200-I	11.9	16.2	1.8	0.58	915	10.6
MN200-II	20.2	30.3	4.2	0.70	870	13.0
MN202	-	-	-	0.52	670	-
MN202-I	12.1	16.4	2.1	0.64	530	13.8
MN202-II	19.6	32.1	4.8	0.77	500	14.9
MN600	-	-	-	0.54	700	-
MN600-I	10.8	16.8	2.2	0.66	530	11.0
MN600-II	18.8	30.3	4.6	0.78	560	7.8
XAD-4	-	-	-	0.52	860	-
XAD-4-I	9.6	13.1	1.6	0.61	670	5.6
XAD-4-II	17.0	25.6	3.6	0.72	600	10.7

* - удельная намагниченность в магнитном поле напряженностью 2.5 kGs

В результате проведенных исследований было установлено, что полученные композитные сорбенты, содержащие оксиды железа: а) отличаются низкой плотностью **d** и большой внутренней удельной поверхностью **S_{in}** (Табл.); б) имеют высокую сорбционную ёмкость по отношению к токсичным органическим соединениям (максимальное поглощение паров диоксана 0,6-0,9 мл/г, толуола 0,9-1,1 мл/г, дихлорэтана 0,9-1,0 мл/г).

Руководитель:
Автор:

доцент, д.х.н. А.В. Пастухов
К.И. Лубенцова

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

ЛУЧКИН Евгений Владимирович
аспирант 1-го года
группа Наполненных полимерных систем

Проведенное исследование является первым и необходимым этапом в создании и исследовании трибохимических свойств тонкослойных полимерных покрытий на стали с регулируемым коэффициентом трения. За истекший период была создана приборно-исследовательская база получения и исследования первых образцов тонкослойных покрытий. Подобное исследование является отдельным направлением работы в области антифрикционных полимерных материалов.

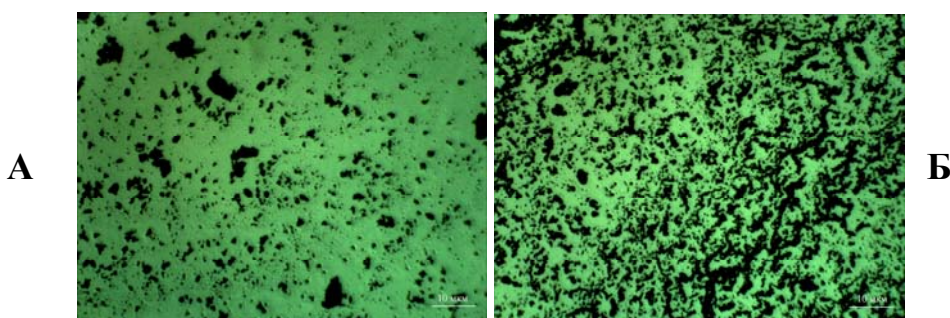
Лабораторная технологическая линия в группе наполненных полимерных систем помимо полимеров – связующих включает: вибрационную мельницу М-10, на которой удастся получить наполнители с дисперсностью до 5-20 мкм, лабораторный ультразвуковой диспергатор, уникальный лабораторный распылитель, микроскоп, приспособленный для задачи исследования.

Методика включает адаптированную к задачам исследования оригинальную программу анализа дисперсности, формы, цвета и др.

По разработанной методике проведены первые опыты исследования влияния природы антифрикционных наполнителей (дисульфида молибдена с дисперсностью 5-15 мкм, графита с дисперсностью ~ 1 мк).

Отрабатывается методика получения наполненных полимерных покрытий с заданными толщинами 5 – 30 мкм и различным количеством наполнителя. Особенности методики заключаются в возможности микроскопического контроля состояния наполнителя на каждом этапе получения покрытия и исследование влияния природы полимера и наполнителя на состояние покрытия.

Этап механической активации, осуществляемый в вибромельнице, оказывает существенное влияние, как на морфологию частиц, так и на гранулометрический состав полученных порошков. При этом природа наполнителя влияет на распределение частиц наполнителя в полимере, а в случае графита увеличивает общую площадь, занимаемую активированными частицами. Возможно, в этом случае активация проходит не только за счет хрупкого разрушения частиц, но так же и за счет расщепления слоев.



Влияние механической активации графита на распределение частиц (А - без активации 14% площади; Б - после мех. активации 38%)

Результаты были получены обработкой оптических снимков при помощи специального программного обеспечения (ПО) «Микростан». ПО позволяет получать данные о размере, форме, гранулометрическом составе и площади наполнителя.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЖЕЛАТИНОВЫХ КРИОСТРУКТУРАТОВ

НИКОЛАЕВА Мария Алексеевна

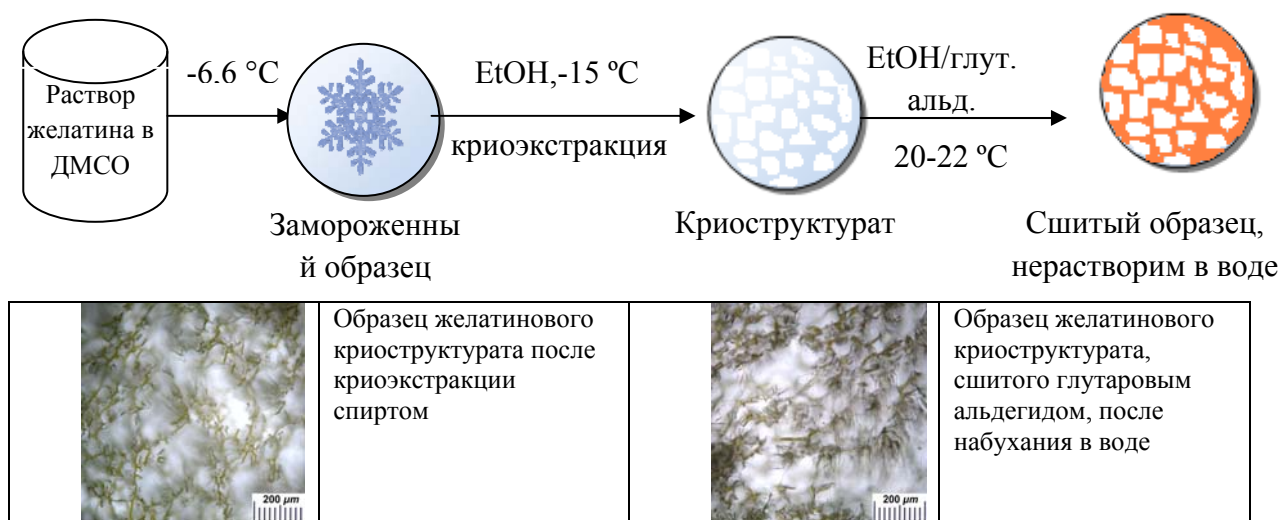
аспирант 1-го года

лаборатория Криохимии (био)полимеров

Полимерные криогели – гетерофазные гелевые системы, формирование которых осуществляется в неглубоко замороженной среде. Характерной морфологической особенностью криогелей является их макропористость, причем макропоры взаимосвязаны. В зависимости от свойств и концентрации предшественников, а также от режимов криотропного гелеобразования, можно получить криогели как разной химической природы, так и морфологии (пористости), в частности, макропористые криогели с сечением пор от десятых до примерно 10 мкм или сверхмакропористые (широкопористые) криогели с порами в десятки и сотни мкм.

В данной работе начато исследование различных подходов к получению новых криоструктуратов на основе биосовместимого, нетоксичного и допущенного к применению в медицинской практике биополимера – желатина с целью дальнейшего их использования в качестве широкопористых подложек для культивирования животных клеток и возможного применения полученных биоинженерных конструкций в системах *in vivo*.

Схема получения желатиновых криоструктуратов включала следующие стадии: 1) растворение желатина в диметилсульфоксиде (ДМСО) при 60°C; 2) замораживание раствора полимера при -6,6°C; 3) удаление кристаллов ДМСО криоэкстракцией этиловым спиртом при -15...-20°C; 4) обработку пористого полимерного материала сшивающим агентом – глутаровым альдегидом (ГА) для обеспечения нерастворимости криоструктурата в воде. Варьируемыми параметрами процесса являлись исходная концентрация желатина в замораживаемом ДМСО-растворе и концентрация ГА на стадии химической фиксации широкопористой структуры полученного материала. Морфологию сформированных таким образом желатиновых криоструктуратов исследовали с помощью световой микроскопии, а также определяли степень набухания полимерной фазы. Показано, что с повышением концентрации сшивающего агента степень набухания снижается. В настоящее время исследуется влияние температурного режима криогенной стадии на структуру и свойства подобных криоструктуратов.



Руководитель:
Автор:

проф., д.х.н. В.И. Лозинский
М.А. Николаева

ИОНОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

ПОНКРАТОВ Денис Олегович

аспирант 3-го года

лаборатория Высокомолекулярных соединений

Известно, что необходимым условием для использования твердого полимерного электролита в качестве сепаратора для электрохимических устройств является наличие у него ионной проводимости не ниже 10^{-4} См/см (25 °С) и приемлемых деформационно-прочностных свойств.

На предыдущих этапах работы были синтезированы различные ионные мономеры (МИЖ) и исследованы закономерности их полимеризации. Проводимость полученных полиэлектролитов составляет $2,5 \times 10^{-11} \div 6,1 \times 10^{-6}$ См/см (25 °С), температура стеклования - $8 \div 70$ °С, при комнатной температуре это – хрупкие или каучукоподобные материалы. С целью увеличения прочности плёнок синтезированы сшитые сополимеры МИЖ с полиэтиленгликольдиметакрилатом (ПЭГДМ). Изучена зависимость свойств сополимеров от состава. Установлено, что их σ_{DC} $9,6 \times 10^{-9} \div 3,2 \times 10^{-6}$ См/см (25 °С), разрывная прочность $180 \div 2200$ кПа, разрывное удлинение $15 \div 99\%$. Для дальнейшего повышения проводимости было предложено формирование тройного сшитого сополимера на основе МИЖ, ПЭГДМ и полиэтиленгликольметакрилата (ПЭГМ). Установлено, что вследствие уменьшения частоты полимерной сетки за счет введения в сополимер ПЭГМ звеньев T_c снижается до $-4,6 \div 6,8$ °С, проводимость возрастет до $4,6 \times 10^{-7} \div 6,1 \times 10^{-6}$ См/см (25 °С). Исследовано набухание тройных сетчатых сополимерных плёнок в растворе ионная жидкость (ИЖ)/Li соль. Найдено, что набухание плёнок приводит к быстрому неконтролируемому образованию гелей и ухудшению механических свойств.

Для создания ионных полимеров с высокой эластичностью и проводимостью предложены два подхода: формирование ионных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и ионных «полувзаимопроникающих сеток» (полу-ВПС). Получены плёнки ВПС и полу-ВПС с удовлетворительными деформационно-прочностными свойствами, в том числе с высокой эластичностью, и с проводимостью в интервале $1,3 \times 10^{-7} \div 2,1 \times 10^{-6}$ См/см (25 °С). Исследована возможность улучшения характеристик проводимости сетчатых ионных полимеров (ВПС и полу-ВПС) наполнением раствором соли лития в ИЖ. Наполнение проводили набуханием полимерных плёнок, либо на стадии их образования (*in situ*). Установлено, что при одинаковом содержании наполнителя электропроводность пленки, синтезированной *in situ*, на порядок выше. Наполненные полу-ВПС демонстрируют высокую ионную проводимость (10^{-4} См/см при 25 °С) и удовлетворительные деформационно-прочностные характеристики.

Список публикаций:

1. Ponkratov D.O., Shaplov A.S., Vlasov P.S., Lozinskaya E.I., Malyshkina I.A., Vidal F., Okatova O.V., Pavlov G.M., Wandrey C., Bhide A., Schönhoff M., Vygodskii Ya.S. // *Macromolecules* – 2011. – Vol. 44. – P. 9792-9803.
2. Ponkratov D.O., Shaplov A.S., Vlasov P.S., Lozinskaya E.I., Shishkan O.A., Malyshkina I.A., Vidal F., Wandrey C., Godovikov I.A., Vygodskii Ya.S. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 213. – P. 1359-1369.
3. Понкратов Д.О., Шаплов А.С., Власов П.С. Лозинская Е.И., Комарова Л.И., Малышкина И.А., Vidal F., Nguyen G. T. M., Armand M., Wandrey C., Выгодский Я. С. // *Высокомол. соед. Б.* – 2013. – Т. 33 – С. 336-353.

Руководители:

Автор:

доцент, к.х.н. А.С. Шаплов

Д.О. Понкратов

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТЕХОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ, А ТАКЖЕ АДГЕЗИВОВ НА ИХ ОСНОВЕ

РОДИОНОВ Илья Александрович
аспирант 1-го года
лаборатория Физической Химии Полимеров

3,4-дигидроксифениленовые (катехольные) функциональные группы являются эффективными промоторами адгезии, и в данный момент в мире активно исследуются адгезионные свойства катехол-содержащих ВМС. Катехольные группы образуют прочные обратимые связи с атомами материала субстрата, а также вносят значительный вклад в когезию за счет их самоассоциации. Согласно молекулярной теории прочности адгезионных соединений, чувствительная к давлению адгезия (ЧДА) возникает за счет сочетания двух противоположных свойств ВМС: сильной межмолекулярной когезии и значительного свободного объема. Целью данного этапа работы является исследование влияния 3,4-дигидроксифениленовых групп на каждый из вышеперечисленных факторов. Понимание механизма межмолекулярного взаимодействия в катехол-содержащих ВМС делает возможным дизайн новых высокопрочных ЧДА с заданными свойствами.

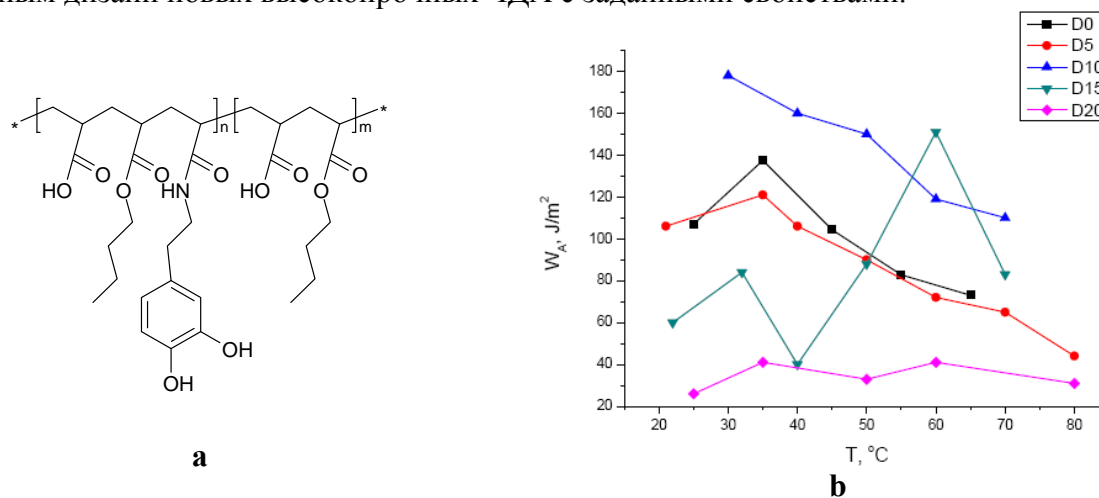


Рис. 1. Химическая структура исследованного статистического терполимера н-бутилакрилата и акриловой кислоты с 3,4-дигидроксифенэтил-2-акриламидом (а); температурная зависимость величины практической работы адгезии для ряда исследованных терполимеров с содержанием катехольных звеньев от 0 до 20 мол%.

В работе представлены результаты исследования механизма адгезии терполимера н-бутилакрилата и акриловой кислоты с катехол-содержащим мономером 3,4-дигидроксифенэтил-2-акриламидом (а) методом зондирования липкости (б). Было показано, что введение в состав сополимера до 15 мол% катехол-содержащего компонента приводит к изменению механизма разрушения адгезионного соединения. Установлена прямая зависимость между содержанием 3,4-дигидроксифенэтил-2-акриламида и величиной температуры, при которой проявляется наибольшая адгезия сополимера. Исследование фазового состояния сополимеров методом ДСК обнаружило снижение текучести сополимеров с увеличением содержания катехола в основной цепи сополимера, что согласно данным ИК-спектроскопии вызвано самоассоциацией катехольных фрагментов по гидроксильным группам. Исследование вязкоупругих свойств методом ДМА показало, что исследуемые акрилатные системы ведут себя как типичные чувствительные к давлению адгезивы.

Руководители:

д.х.н. М.М.Фельдштейн
д.х.н. М.Л.Кештов
И.А.Родионов

Автор:

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЬЮГАТОВ ПОЛИПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРОНОВ С БЕЛКОМ

СОРОКИНА Светлана Анатольевна
аспирант 1-го года
группа Макромолекулярной химии

Одно из активно развивающихся направлений полимерной науки связано с получением, изучением и применением дендримеров, представляющих собой индивидуальные высокоразветвленные макромолекулярные соединения с заданной структурой. С другой стороны, создание новых гибридных биологически активных материалов для применения в биокатализе, сенсорных устройствах и биомаркерном детектировании также является насущной задачей современной науки. Примером таких композитов могут быть новые ковалентные конъюгаты белок-дендример (дендрон), которые сочетают в себе биологическую активность белков с упорядоченной структурой и свойствами синтетических макромолекул. Целью работы является установление факторов, влияющих на структуру и свойства комплексов дендримеров и белков различных типов, в частности, вызывающих развитие заболеваний амилоидной природы (болезнь Альцгеймера, прионовые болезни и т.д.).

На данном этапе работы был синтезирован водорастворимый полипиридилфениленовый дендрон с фокальной карбоксильной группой и осуществлено его ковалентное связывание с белком глицеральдегид-3-фосфат дегидрогеназа (ГАФД) с использованием в качестве сшивающего агента N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодимид гидрохлорида.

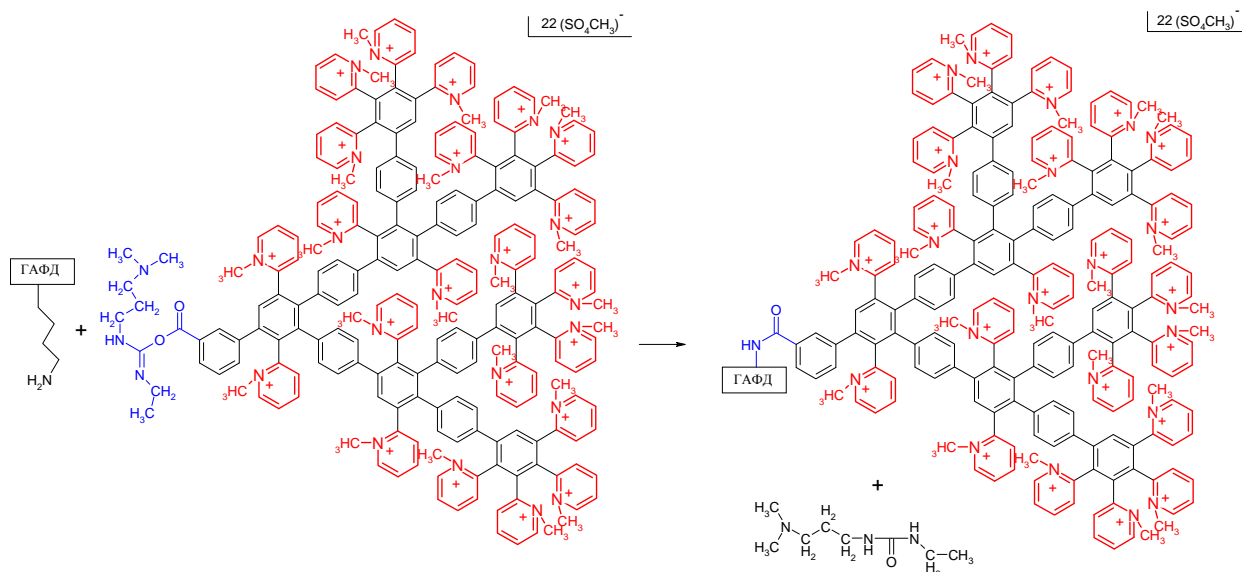


Схема синтеза конъюгата белок – дендрон

Полученный конъюгат охарактеризован методами динамического светорассеяния и УФ-спектроскопии. Увеличение размера частиц по сравнению с нативной молекулой белка и качественное изменение спектральных характеристик указывают на успешную конъюгацию белка с дендроном.

Руководитель:
Автор:

доц., к.х.н. З.Б. Шифрина
С.А. Сорокина

ПОИСК НОВЫХ ПОДХОДОВ К СОЗДАНИЮ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АКТИВНЫХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ЭЛЬМАНОВИЧ Игорь Владимирович

аспирант 2-го года

лаборатория Физической химии полимеров

Стандартные активные слои (АС) для электродов топливных элементов (ТЭ) представляют из себя частицы сажи с наночастицами платины, скрепленные полимерным связующим. Чаще всего в качестве связующего выступает политетрафторэтилен (ПТФЭ), вводимый в АС из водно-спиртовых дисперсий.

В нашей работе мы предлагаем новый подход к введению фторполимера в состав АС с использованием сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2) как растворителя. Ранее нами было показано, что отсутствие капиллярных сил на стадии ухода такого растворителя позволяет получать на поверхности углеродной подложки равномерно распределенные однородные тонкие пленки.

Были изготовлены материалы, содержащие 1, 3, 4 и 10 % фторполимера Teflon AF 2400, осажденного на стандартный каталитический материал для ТЭ HiSPEC 3000, содержащий 20% wt. Pt на саже, из растворов в СК CO_2 . Полученные материалы были охарактеризованы как в модельных электрохимических экспериментах, так и в электродах реальных ТЭ.

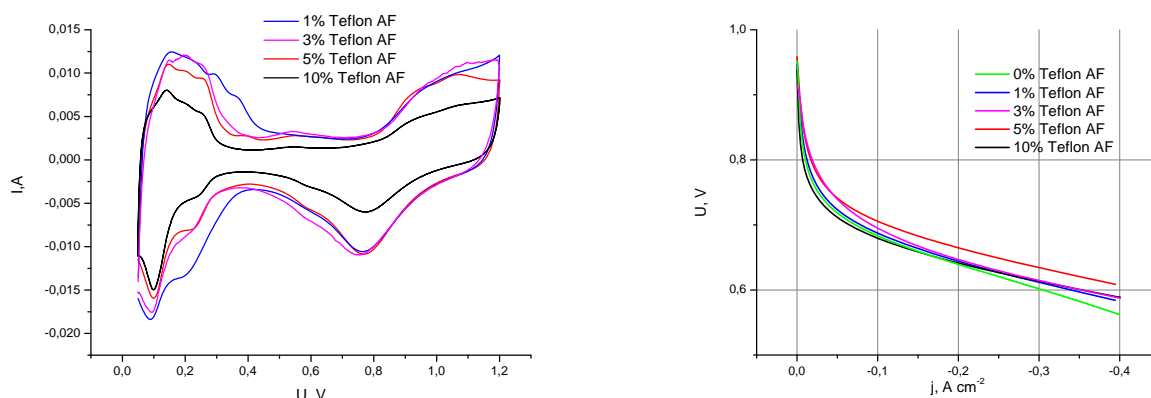


Рис. 1. Результаты производительности материалов, полученных осаждением Teflon AF на HiSPEC 3000 из СК CO_2 . Слева – циклические вольтамперограммы для модельных электродов, справа – поляризационные кривые для ТЭ

Циклические вольтамперограммы показывают, что пики адсорбции-десорбции кислорода и водорода хорошо разрешены для всех материалов. Поляризационные кривые позволяют нам судить о конкуренции процессов, происходящих в ТЭ. С одной стороны, повышение содержания полимера приводит к созданию более развитой сети хорошо перколированных газовых каналов. С другой стороны, увеличение количества фторполимера осложняет равномерное проникновение жидкого электролита по всей толщине АС. Данные выводы подтверждают и результаты импедансной спектроскопии.

Список публикаций:

1. Т.Е. Григорьев, Э.Е. Саид-Галиев, А.Ю. Николаев, М.С. Кондратенко, И.В. Эльманович, М.О. Галлямов, А.Р. Хохлов // Российские нанотехнологии, 2011, т. 6(5-6), сс. 69-78. <http://dx.doi.org/10.1134/S1995078011030062>
2. Igor V. Elmanovich, Alexander V. Naumkin, Marat O. Gallyamov, Alexei R. Khokhlov // J. Nanopart. Res. 2012, v. 14(3), 733. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-012-0733-8>

Руководители:

Автор:

в.н.с. М.О. Галлямов

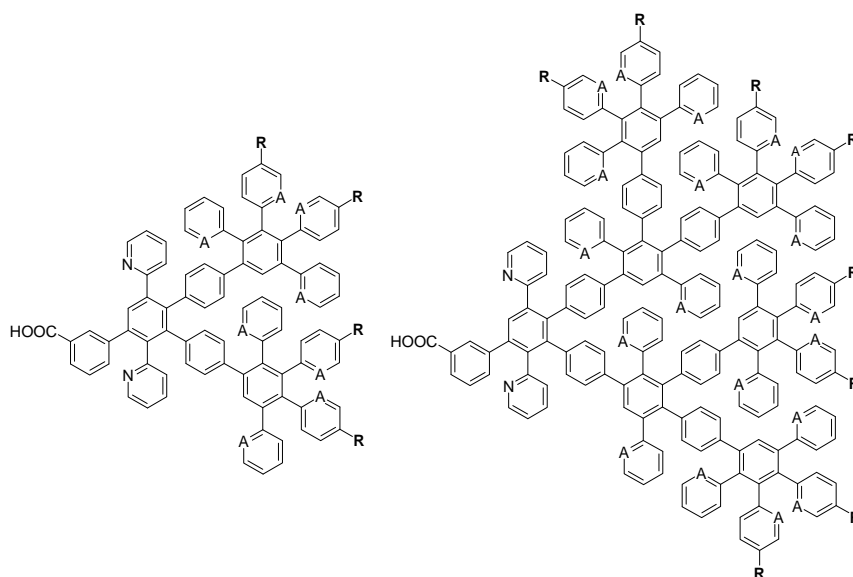
И.В.Эльманович

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРОНОВ

ЮЗИК-КЛИМОВА Екатерина Юрьевна
аспирант 2-го года
группа Макромолекулярной химии

Наночастицы (НЧ), обладающие магнитными свойствами, представляют значительный интерес для катализа различных реакций, в частности, реакций гидрирования, широко используемых в синтезе фармацевтической продукции. Создание магнитоотделяемых каталитических систем с наночастицами металлов обеспечит легкое отделение катализаторов от реакционной смеси при наложении внешнего магнитного поля, а также повторное их использование.

В настоящей работе методом высокотемпературного разложения ацетилацетоната железа(III) в присутствии пиридинсодержащих полифениленовых дендронов второй и третьей генераций в качестве стабилизаторов осуществлен синтез магнитных НЧ оксида железа. Высокая термическая стабильность ароматических дендронов, подтверждаемая данными динамического термогравиметрического анализа, позволяет провести синтез при температурах порядка 300°C.



A = CH, N;

R = H, -C₁₂H₂₅

Структурные формулы второй и третьей генераций пиридинсодержащих полифениленовых дендронов

Методом просвечивающей электронной микроскопии определены размеры и распределение по размерам полученных НЧ.

Список публикаций:

1. Gage S. H., Barry D. Stein B. D., Nikoshvili L. Zh., Matveeva V. G., Sulman M. G., Sulman E. M., Morgan D. G., Yuzik-Klimova E. Yu., Mahmoud W. E., Bronstein L. M. // *Langmuir*. – 2013. – Vol. 29. – P. 466-473.
2. Лезов А. В., Полушина Г. Е., Лезов А. А., Изумрудов В. А., Кучкина Н. В., Юзик-Климова Е. Ю., Шифрина З. Б. // *ВМС*. – 2013. Т. 55. № 2. С. 149.
3. Yuzik-Klimova, E. Yu.; Kuchkina, N. V.; Bronstein, L. M.; Shifrina, Z. B. // *XIV JCF-Frühjahrssymposium*. – Rostock, Germany. – 2012. – P. 203.

Руководитель:

Автор:

доцент, к.х.н. З.Б. Шифрина

Е.Ю. Юзик-Климова

*Секция
«Органическая и биоорганическая
химия»*

СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ СТИРИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЗИНОВ

АЛИЕВ Теймур Мовланович

аспирант 1-го года

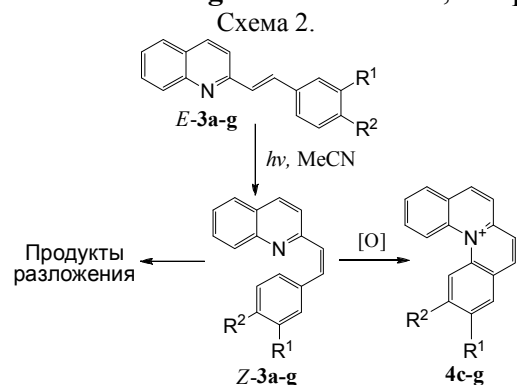
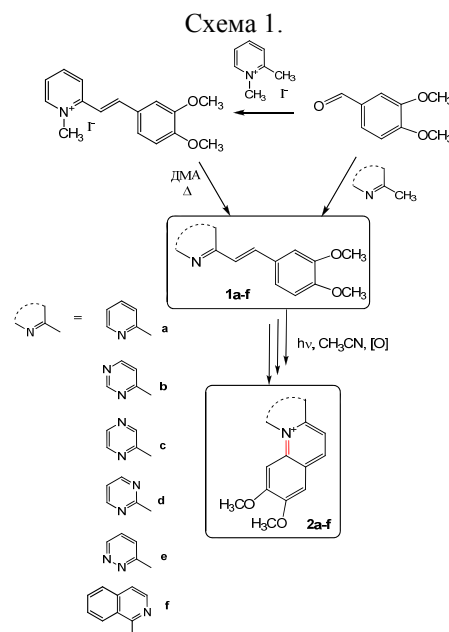
лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

π -Сопряженные органические соединения на основе гетероароматических систем привлекают существенное внимание в последнее время для потенциального использования в качестве полупроводников в органических полевых транзисторах (OFETs), органических светоизлучающих диодах (OLEDs) и фотогальванических элементах, а также в качестве биологически активных соединений, например, потенциальных противоопухолевых агентов и ДНК-направленных лекарств. Одним из путей получения таких соединений является фотоиндуцированная реакция электроциклизации стирильных производных гетероароматических соединений. В данной работе продемонстрирована возможность использования 2-стирилзамещенных азинов в качестве субстратов для получения заряженных поликонденсированных гетероциклов.

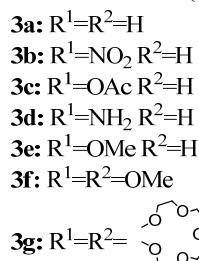
С целью изучения влияния строения гетероциклического фрагмента были синтезированы 3,4-диметоксистирилпроизводные пиридина, пиразина, пиридазина, пиридина и изохинолина **1a-f** конденсацией соответствующих 2-метилгетероциклов с вератровым альдегидом (Схема 1).

Методами оптической спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ было показано, что фотолиз как ацетонитрильных, так и водных растворов соединений **1a-f** полным светом приводит к образованию продукта электроциклизации. Несмотря на теоретическую возможность фотоциклизации с образованием С-С связи, во всех случаях было обнаружено образование связи С-Н.

Влияние заместителей в фенильном ядре было изучено на серии стирилзамещенных хинолинов **3a-g**. Было показано, что реакция



электроциклизации при фотолизе ацетонитрильных растворов протекает лишь для соединений, содержащих электронодонорные заместители (Схема 2).



Список публикаций:

- Т.М. Алиев, Е.Н. Гулакова, Д.В. Бердникова, Н.Э. Шепель, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова "Синтез и фотохимические трансформации стирильных производных диазинов" //Успехи в химии и химической технологии, Сборник научн.трудов, 2012, XXVI, 5 (134), 101-105.

Руководители:

Автор:

проф., д.х.н. О.А. Федорова

Т.М. Алиев

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

КОЛЕСНИКОВ Павел Николаевич

аспирант 2-го года

лаборатория Асимметрического катализа

На прошлогодней конференции-аттестации рассматривалось применение гомогенных катализаторов для реакции восстановительного аминирования. На основании полученных данных было выдвинуто предположение о возможности использования вместо аминов других нуклеофилов (рис.1).

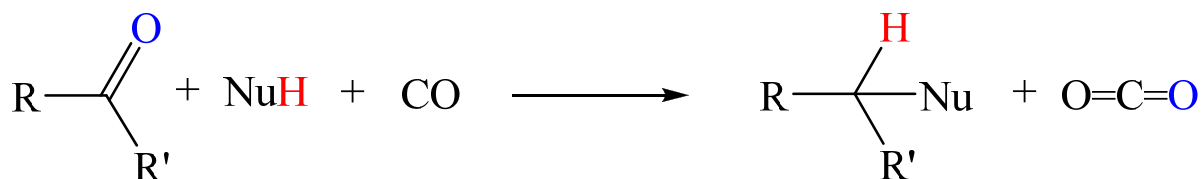


Рисунок 1. Схема реакции атом экономичного присоединения-восстановления в системе CO₂

В данной работе рассматривается расширение предложенного подхода для реакции взаимодействия альдегидов и кетонов с СН – кислотами. По сравнению с другими методами данный подход является удобным синтетическим методом реакции восстановительного Кнёвенагеля. Основными преимуществами которого являются: высокая селективность, использование эквимольных количеств реагентов, высокая атом экономичность процесса и отсутствие стехиометрического количества побочных продуктов, как в случае использования таких восстановителей как боргидрид натрия, эфир Ганча и т.д.

Отдельное внимание стоит уделить практическому применению данной реакции для получения лекарственных соединений. Так, для восстановительного аминирования в качестве примера был выбран синтез аналогов препарата Бромантан (рис.2), а для реакции восстановительного Кнёвенагеля - препарата Прегабалин (рис. 3).

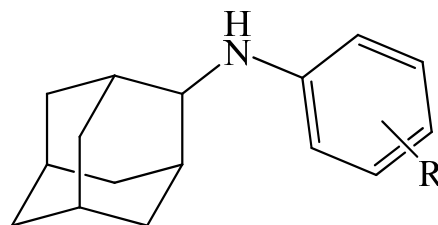


Рисунок 2. Бромантан

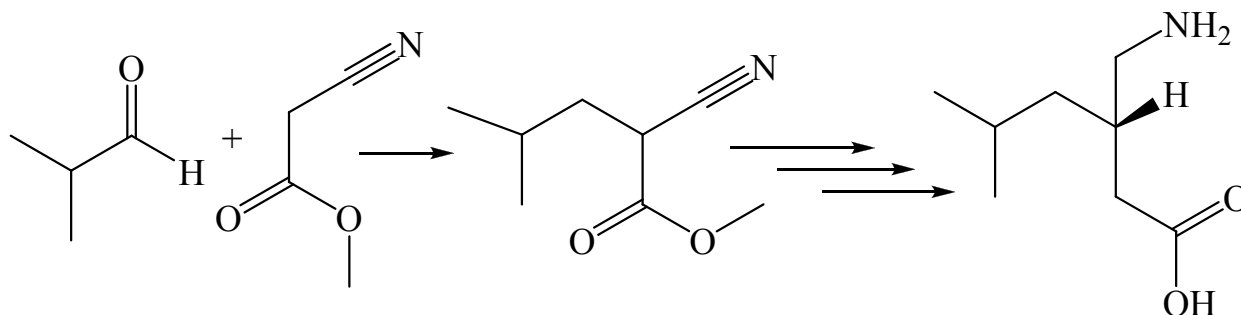


Рисунок 3. Сокращенная схема синтеза Прегабалина

Руководитель:
Автор:

к.х.н. Д.А. Чусов
П.Н. Колесников

ХИРАЛЬНЫЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫЕ МЕТАЛЛОАКТИВИРОВАННЫЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ МЕЖФАЗНЫХ АСИММЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ЛАРИОНОВ Владимир Анатольевич

аспирант 2-го года

лаборатория Асимметрического катализа

В настоящее время асимметрический межфазный катализ привлекает к себе все большее внимание. Этот метод продолжает оставаться одним из основных для получения хиральных соединений. В качестве межфазных катализаторов обычно используют хиральные четвертичные аммониевые соли. Но эти катализаторы имеют свои недостатки: это нестабильность и сложность их модифицирования. Данная работа посвящена созданию и исследованию новых металлокомплексных соединений, которые могут использоваться в качестве катализаторов в реакциях асимметрического образования С-С связи. Эти катализаторы первоначально тестировались в реакциях присоединения триметилсилилцианида к бензальдегиду¹, а также и в других реакциях². В ходе работы по оптимизации структуры катализаторов был получен целый ряд новых комплексов (см. рис 1).

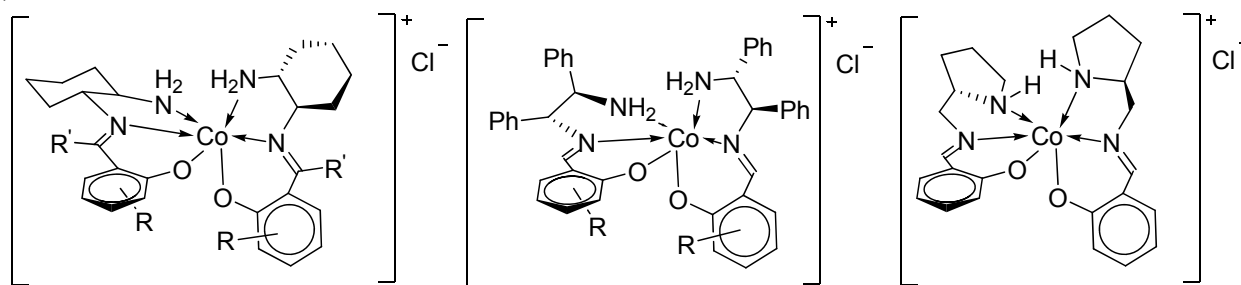


Рис. 1. Хиральные катионные комплексы Λ-конфигурации.

В качестве модельной реакции для оценки каталитической активности и стереодифференцирующей способности полученных комплексов использовалась реакция алкилирования субстрата О'Доннелла галоидными алкилами (Схема.1).

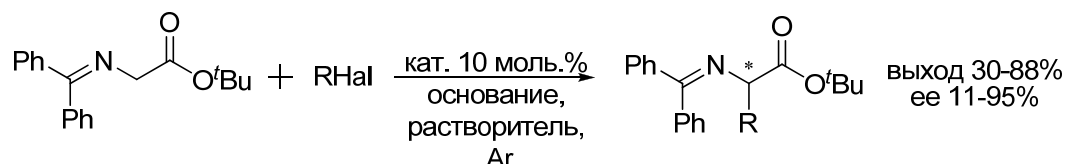


Схема. 1. Реакция алкилирования субстрата О'Доннелла.

Были получены продукты алкилирования с химическими выходами от 30 до 88% и энантиомерной частотой от 11 до 95%.

Список публикаций:

1. Ю.Н. Белоконь, В.А. Ларионов, А.Ф. Мкртчян, В.Н. Хрусталеv, А. Ниджланд, А.С. Сагиян, И.А. Годовиков, А.С. Перегудов, К.К. Бабиевский, Н.С. Иконников, В.И. Малеев // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2012. – №.12 – с. 2231- 2239.
2. V.A. Larionov, A. Nijland, V.I. Maleev, Y.N. Belokon, A.F. Mkrtychyn, A.S. Saghiyan, V.N. Khrustalev, A.S. Peregudov // *International Conference Catalysis in Organic Synthesis ICCOS-2012.* – Moscow, Russia. – 2012. – P. 239.

Руководитель:
Автор:

д.х.н. В.И. Малеев
В.А. Ларионов

СИНТЕЗ ФТОРАКРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ

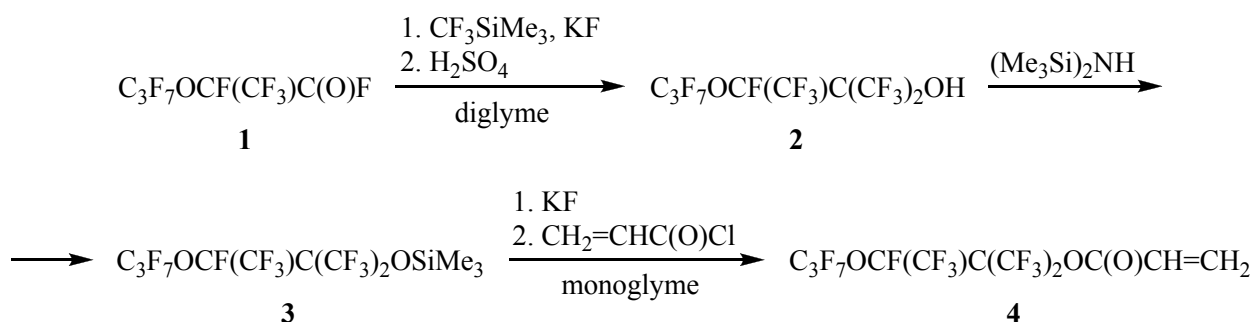
МИХАЙЛОВА Зоя Александровна
аспирант 1-го года
лаборатория Фторорганических соединений

Полимеры фторсодержащих эфиров акриловой кислоты, как правило, обладают высокой механической, термической, гидролитической стабильностью, а также гидро- и олиофобными свойствами, что делает их привлекательными материалами для использования в различных областях науки и техники. В частности, фторакрилатные полимеры успешно используются в оптоволоконной технике.

Материалы для изготовления волноводов должны отвечать следующим требованиям:

- 1) иметь минимальное поглощение в видимой и ближней ИК-областях, в которых осуществляется телекоммуникация.
- 2) для использования в качестве оболочки оптоволокну обладать более низким показателем преломления по сравнению с материалом оптоволокну.
- 3) обладать термостойкостью, гибкостью и адгезией к материалу оптоволокну.

Целью данной работы является создание полимеров, отвечающих вышеуказанным характеристикам. Для ее достижения нами был разработан метод синтеза фторакрилатов на основе третичных перфторированных спиртов, полученных из промышленно доступных олигомеров окиси гексафторпропилена. Разработанная схема синтеза представлена ниже на примере димера окиси гексафторпропилена.



На основе мономера **4** получен полимер, свойства которого исследуются.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИРАЛЬНЫХ ПОЛИОЛОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ BINOL, КАК КИСЛОТ БРЕНСТЕДА, В АСИММЕТРИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

САМОЙЛИЧЕНКО Юрий Владимирович
аспирант 2-го года
лаборатория Асимметрического катализа

Целью данной работы является исследование новых катализаторов-кислот Бренстеда и их сопряженных оснований на основе структуры BINOL. Для увеличения эффективности действия катализатора, количество сопряженных водородными связями гидроксильных групп увеличено до четырех.

В одной из последних наших работ ахиральный никелевый комплекс основания Шиффа глицина был алкилирован галоидными алкилами в условиях асимметрического межфазного катализа (см. рис.1). В качестве катализатора использовали хиральный тетраол - (R) или (S)-BIMBOL. Энантиомерная чистота продуктов алкилирования достигала 88%. В результате последующего разложения комплексов были выделены соответствующие α-аминокислоты.¹

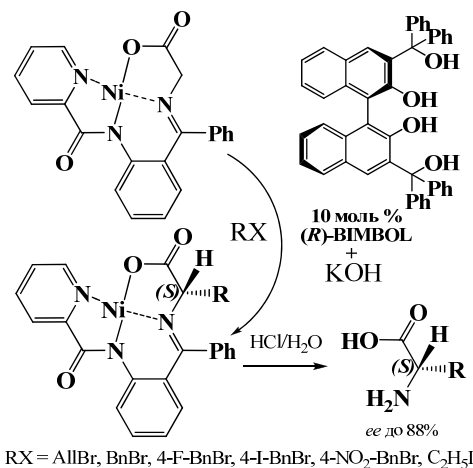


Рис. 1 Энантиоселективное алкилирование прохиральных комплексов никеля(II), катализируемое BIMBOL

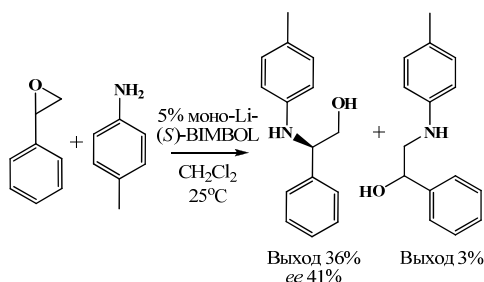


Рис. 2 Асимметрическое раскрытие окиси стирола пара-толуидином, катализируемое моно-литиевой солью BIMBOL

толуидином, при этом *ee* продукта достигал 90%.

Для дальнейшего исследования каталитической активности полиолов на основе BINOL будут получены новые структуры (см. рис.3).

Эффективность полиолов как катализаторов была также подтверждена в реакции раскрытия окиси стирола пара-толуидином. Удалось достичь высокой региоселективности процесса, и кинетического расщепления рацемической окиси стирола. Лучшие результаты были получены в случае использования моно-литиевой соли BIMBOL в качестве катализатора. Энантиомерная чистота основного региоизомера достигала 41% при 40% конверсии (см. рис.2).

Так же комплекс BIMBOL с ионами Ti катализировал реакцию раскрытия окиси стирола пара-

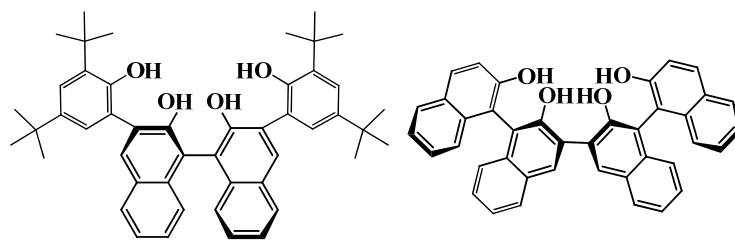


Рис. 3 Новые полиолы - объекты исследования

Список публикаций:

1. Белоконь Ю.Н., Малеев В.И., Самойличенко Ю.В., Москаленко М.А., Акопян К.В., Сагян А.С. // Изв. АН, Сер. Хим. – 2012. – Т. 12. – С. 2322 – 2327.
2. Samoilichenko Y.V., Gugkaeva Z.T., Maleev V.I., Moskalenko M.A., Tsaloev A.T., Khrustalev V.N., Hakobyan K.V., Saghyan A.S., Belokon Y.N. // Catalysis in Organic Synthesis. – Moscow. – 2012. – P. 230.

Руководитель:
Автор:

проф., д.х.н. Ю.Н.Белоконь
Ю.В. Самойличенко

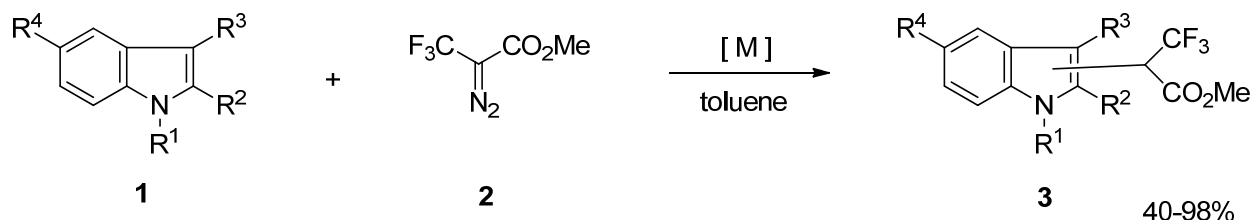
МЕТАЛЛОКАРБЕНОИДНАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ В СИНТЕЗЕ CF₃-СОДЕРЖАЩИХ ИНДОЛОВ

ЦЫЩУК Ирина Евгеньевна

выпускница РХТУ им. Д. И. Менделеева

лаборатория Экологической химии

В последнее время использование диазосоединений в реакциях С-Н функционализации органических молекул при катализе комплексами переходных металлов является эффективным синтетическим методом образования новых углерод-углеродных связей. Чаще всего для этих целей применяются комплексы двухвалентного родия и меди, что успешно продемонстрировано на карбеноидном внедрении в C_{sp³}-Н связи различных углеводородов; при этом аналогичная функционализация индольных субстратов остается малоизученной. Учитывая, что индольное ядро присутствует во многих природных алкалоидах и биоактивных соединениях, нами исследованы реакции C_{sp²}-Н функционализации разнообразных производных индола **1** CF₃-содержащими металлокарбеноидами, генерированными *in situ* из метил-3,3,3-трифтор-2-диазокарбоксилата **2** при катализе Rh₂(OAc)₄ и Cu(F₃-acac)₂ (Схема 1).



[M] = Rh₂(OAc)₄, Cu(F₃-acac)₂

R¹ = H, Me, Boc; R² = H, Me, Ph; R³ = H, Me, CO₂Me; R⁴ = H, OMe, CO₂Me, Br, NO₂

Схема 1

Установлено, что при свободном 2-м и 3-м положениях ароматического ядра функционализация происходит преимущественно по месту максимальной π-электронной плотности (в 3-е положение индола) при катализе трифторацетилата меди (1 mol%). Использование тетраацетата диродия в данных реакциях приводит к низкой селективности процесса С-Н функционализации. В случае производных индола направление функционализации можно контролировать положением заместителя в пиррольной части индольного ядра, региоселективно получая функционализированные индолы с фторсодержащим заместителем в 3-м или 2-м положении.

Полученные соединения **3** являются α-CF₃-замещенными производными биологически активной индолилуксусной кислоты и представляют интерес для исследования их фармакологических свойств, а также для модификации биоактивных алкалоидов и природных соединений на их основе.

Руководитель:
Автор:

к.х.н. Д.В. Воробьева
И.Е. Цыщук

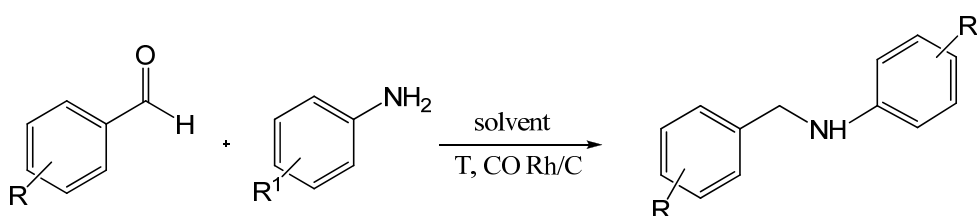
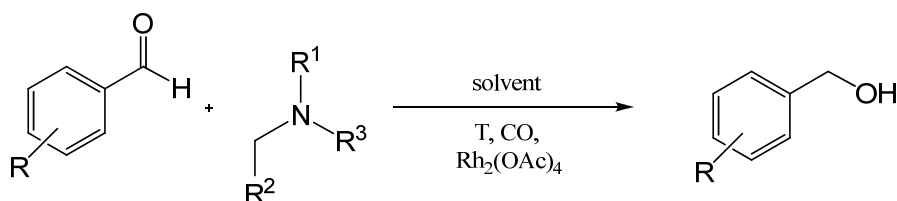
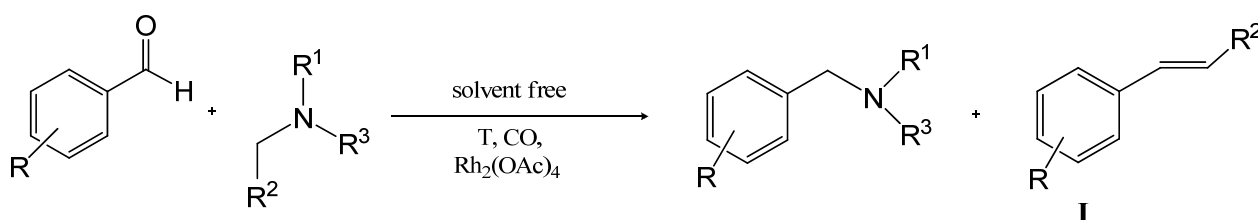
НОВЫЕ РЕАКЦИИ АМИНОВ И АЛЬДЕГИДОВ В АТМОСФЕРЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

ЯГАФАРОВ Нияз Закиевич

аспирант 1-го года

лаборатория Асимметрического катализа

Создание новых блок-синтонов играет особую роль в планировании полного органического синтеза. Дизайн таких систем предполагает рациональный, экономный и экологичный подход как в исследуемых нами новых реакциях переалкилирования и восстановительного аминирования в атмосфере монооксида углерода с различными катализаторами.



В настоящей работе проведены следующие исследования: 1) переалкилирование различных альдегидов третичными аминами и 2) восстановительное аминирование различных альдегидов на гетерогенных катализаторах.

При исследовании реакции переалкилирования было отмечено, что исходный ароматический альдегид восстанавливался до соответствующего спирта в среде растворителя с избытком триэтиламина (10 экв.) без внешнего источника водорода. В случае 3 экв. триэтиламина без растворителя реакция приводила в продуктам моно-переалкилирования с образованием побочного продукта – (E)-проп-1-енилбензола (I). В реакции восстановительного аминирования был проведен ряд оптимизаций, основанный на подборе катализатора, растворителя, концентрации растворителя, а также подбора со-катализатора, температуры, давления и субстратов.

Руководитель:

Автор:

к.х.н. Д.А. Чусов

Н.З. Ягафаров

Секция
«Физическая химия»

СТРУКТУРНАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

АНАНЬЕВ Иван Вячеславович
аспирант 3-го года
лаборатория Квантовой химии

К структурно нежестким (с.н.) относят системы, которые обнаруживают способность к быстрым и обратимым перестройкам, приводящим к динамическому равновесию нескольких изомерных (топомерных) пространственных конфигураций атомов. Соответствующие ППЭ имеют несколько минимумов с одинаковой или почти одинаковой глубиной, разделенных невысокими перевалами. Термин с.н. может быть распространен на кристаллическое состояние при рассмотрении кристалла как бесконечного связанного супрамолекулярного графа. Очевидно, что свойства с.н. системы нельзя описать, используя данные только о мгновенной структуре, отвечающей определенному энергетическому минимуму; напротив, необходимо учитывать статистическое распределение форм.

С этой точки зрения дифракционные методы, дающие усредненную картину не только по всем элементарным ячейкам кристалла, но и по всем типам смещений, являются уникальным инструментом изучения с.н. в твердом теле. Указанное преимущество этих методов одновременно является и их недостатком при интерпретации получаемых данных. В этой связи для изучения характера динамического равновесия и типа устойчивых структур целесообразно использовать квантовохимические расчеты, в случае молекулярных кристаллов зачастую предоставляющие удобную модель протекающего процесса. Для оценки применимости комбинации указанных методов исследования к различным типам с.н. рассмотрен широкий круг соединений, подверженных различным перегруппировкам в кристалле. Причем, поскольку рентгеновская дифракция не позволяет получить достаточно точные позиционные параметры и параметры атомных смещений (ПАС) для атома водорода, отдельной задачей являлась разработка подхода, позволяющего описывать с.н. водородосодержащих функциональных групп на основе рентгенодифракционных данных.

Так, на примере amino- и нитросодержащих соединений изучены политопные перегруппировки трикоординированных структур и нежесткость, связанная с внутренним вращением нитрогруппы [1]. Поскольку обе функциональные группы весьма часто участвуют в сопряжении с π -системой, представлялось интересным оценить влияние с.н. на подобные особенности электронного строения и детально проанализировать вклады сопряжения в стабилизацию определенной формы. В частности, показано, что плоская (или сильно уплощенная) аминогруппа в кристалле может быть разупорядоченной, что отвечает суперпозиции двух пирамидализованных форм. При этом степень ее сопряжения с π -системой в плоском состоянии является недостаточной для стабилизации, хотя вклад атома азота аминогруппы в общую энергию системы при уплощении всегда увеличивается. Для нитрогруппы также была продемонстрирована возможность разупорядочения вместе со всегда проявляющейся энергетической конкуренцией ее внутреннего сопряжения и сопряжения с заместителями.

В качестве примера таутомерных перегруппировок в кристалле рассмотрены системы с прочными Н-связями, в которых нередко наблюдается перенос атома водорода [2]. Наиболее интересным аспектом вопроса, безусловно, являлось определение движущей силы динамического процесса и его зависимости от степени асимметрии потенциала Н-связи. Так, в случае кристаллов ониевого солей фосфорных кислот обнаружено, что перенос атома водорода зависит от кооперативных эффектов Н-связывания. При этом изменение изотопа атома водорода не только влияет на прочность Н-связей (т.е. на величину энергетического барьера), но и может приводить к существенным различиям на макроскопическом уровне, например, к реализации фазового перехода. Для солей карбоновых кислот установлено, что

природа и прочность катион-анионных взаимодействий определяют степень асимметрии потенциала Н-связей и, тем самым, играют значительную роль в процессе переноса атома водорода между анионами кислот. Наконец, была проанализирована природа разупорядочения атома водорода, неотъемлемо проявляющегося при реализации процесса переноса между двумя энергетическими минимумами. В частности, многотемпературное исследование кристаллов изотопологов показало существенный вклад туннелирования и «надбарьерного» движения протона в получаемые уточнением координаты и ПАС. В то же время, возможность уточнения только изотропного температурного фактора для атома водорода из рентгенодифракционных данных не позволяет корректно разделить статические и динамические вклады в матрицу атомных смещений. Существенный вклад в среднеквадратическую амплитуду вносят любые нормальные колебания вдоль пологого энергетического минимума, характеризующиеся достаточно большими амплитудами, что затрудняет однозначное отнесение аномально высоких значений ПАС атома водорода к возможному разупорядочению.

Фазовые переходы (ф.п.) типа порядок-беспорядок в кристаллах также можно рассматривать как своеобразные сложные политопные перегруппировки, проходящие через переходное состояние. Очевидно, что упорядоченная фаза характеризуется наличием некоторой мягкой колебательной моды с действительной и достаточно малой частотой. При заселении определенных колебательных уровней (при увеличении амплитуды смещения) такое колебание отвечает переходу между двумя энергетическими минимумами, а его частота становится мнимой. В этом смысле совместный анализ ПАС и топологии функции электронной плотности для упорядоченной фазы дает уникальную возможность определения движущей силы и направления ф.п. В качестве объектов исследования в данном случае выбраны комплексы переходных металлов, для которых наличие ф.п. должно определять специфику физико-химических свойств (оптических и магнитных). В качестве дополнительной задачи возникла необходимость отработки методологии оценки влияния кристаллического окружения на устойчивость наблюдаемой структуры комплекса [3]. В частности, для определения направления ф.п. представлялось важным выявить наиболее прочные и наиболее слабые межмолекулярные взаимодействия. Так, для комплекса нитрата европия с фенантролином анализ энергетики структурообразующих взаимодействий позволил определить вектор колебательного смещения молекулы как целого, направленный в сторону псевдооси C_2 . При ф.п. ($\sim 175\text{K}$) центрировка элементарной ячейки кристалла меняется ($P2_1/n \rightarrow C2/c$), и нитрат-анион оказывается разупорядоченным вокруг элемента симметрии, что связано с особенностями его межмолекулярных взаимодействий. В случае спин-кроссовера в клатрохелате кобальта (II) удалось выявить невалентные взаимодействия, ответственные за реализацию определенной низкоспиновой формы комплекса в кристалле. Выше 100K анализ ПАС и прочности взаимодействий металл-лиганд позволил оценить долю высокоспиновой формы в кристалле, причем результаты на полуколичественном уровне воспроизводят данные магнетохимии.

Список публикаций:

1. Ананьев И.В., Нелюбина Ю.В., Корлюков А.А., Барзилович П.Ю., Антипин М.Ю., Алдошин С.М., Лысенко К.А. // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2011. – Т. 11. – С. 2120 – 2132.
2. Ananyev I.V., Barzilovich P.Yu., Lyssenko K.A. // *Mendeleev Commun.* – 2012. – V. 22. – P. 1 – 3.
3. Ananyev I.V., Nefedov S.E., Lyssenko K.A. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – DOI: 10.1002/ejic.201201363.

Руководитель:

проф., д.х.н. К.А. Лысенко

Автор:

И.В. Ананьев

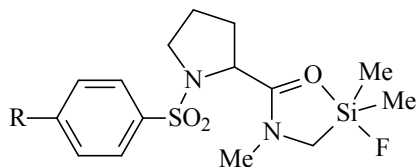
КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ N-ОРГАНОСУЛЬФОНИЛПРОЛИНА, СОДЕРЖАЩИЕ КООРДИНАЦИОННЫЙ УЗЕЛ OSiC₃F

АРХИПОВ Дмитрий Евгеньевич

аспирант 3-го года

лаборатория Рентгеноструктурных исследований

Пентакоординационные силилфториды на основе N-органосульфонила пролина содержат в своей структуре фармакофорные фрагменты, а также обладают высокой гидролитической стабильностью. В данной работе изучены кристаллические структуры пяти пентакоординационных силилфторидов, содержащих координационный полиэдр OSiC₃F.

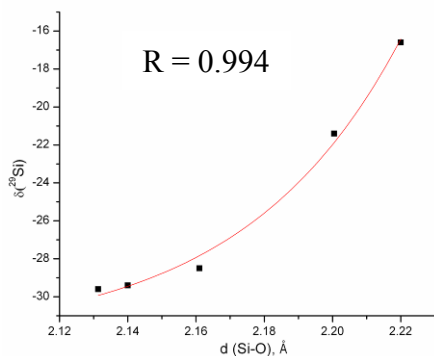


a-e, R = H, CH₃, Cl, Br, NO₂

Соединения **a-e** содержат объемный арилсульфамидный фрагмент. Показано, что в растворе данных соединений возможно свободное вращение вокруг связей C(O)-C, N-S и S-C. Действительно, в кристаллах исследованных соединений обнаружено различное взаимное расположение арилсульфонового фрагмента и (O-Si)-хелатного цикла. Возможно два варианта такого расположения: *анти*

(структуры **b-d**) и *син* (структуры **a, e**). Наиболее длинные связи Si-O наблюдаются для комплексов с *син*-конформацией. Таким образом, конформационная гибкость арилсульфамидного фрагмента в соединениях **a-e** приводит к различиям в его электронном влиянии на хелатный цикл.

Показано, что твердотельные и жидкофазные химические сдвиги ²⁹Si ($\delta^{29}\text{Si}$) данных соединений коррелируют с донорно-акцепторными свойствами заместителей в *пара*-положении арильного фрагмента и, соответственно, с длиной связи Si-O. Чтобы изучить влияние конформации заместителя на величину $\delta^{29}\text{Si}$ проведены квантовохимические расчеты **a-e** (PBE0/6-311G(d,p)). Выполнена полная оптимизация геометрии изолированных молекул **a-e** с *син*- и *анти*-конформацией. Влияние неспецифической сольватации учитывалось в рамках модели РСМ для трех растворителей: хлороформ, ацетон и пиридин. Для учета специфической сольватации проведен расчет ряда моделей, содержащих молекулу комплекса и молекулу растворителя.



Показано, что для молекул **a-e** энергии их *син*- и *анти*-конфигураций различаются на 1-6 ккал/моль. Таким образом, неудивительно, что в кристалле могут быть реализованы обе конфигурации, стабилизированные межмолекулярными взаимодействиями. Расчетные величины $\delta^{29}\text{Si}$ для *анти*-конфигурации смещены в сильное поле по сравнению с *син*-конфигурацией.

Обнаружена корреляция $\delta^{29}\text{Si}$ с длиной связи Si-O как для экспериментальных, так и для расчетных данных. Это позволяет предсказывать длину связи Si-O в растворах соединений с однотипным координационным

узлом по величине $\delta^{29}\text{Si}$.

Список публикаций:

1. Nikolín A.A., Kramarova E.P., Shipov A.G., Baukov Y.I., Negrebetsky V.V., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Bowden A., Bylikin S.Y., Bassindale A.R., Taylor P.G. Synthesis, Structures, and Stereodynamic Behavior of Novel Pentacoordinate Fluorosilanes: Fluorosilyl Derivatives of Proline // *Organometallics*. 2012. Vol. 31, № 14. P. 4988–4997.

Руководители:

д.х.н. А.А. Корлюков

Автор:

Д.Е. Архипов

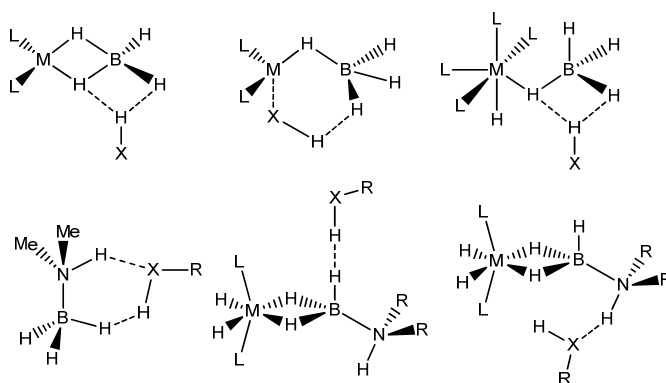
ДИВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И АКТИВАЦИЯ ВН СВЯЗИ В БОРГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

ГОЛУБ Игорь Евгеньевич

аспирант 2-го года Химического факультета МГУ
лаборатория Гидридов металлов

Активация E-H (E = H, C, Si, B) связи является предметом изучения в последние десятилетия [1,2]. Две главные причины, которые вызывают подобный интерес и заставляют многих исследователей работать в данном направлении – это поиск необычных видов координации связи и их отношение к основным каталитическим процессам, а также для создания систем хранения водорода, обладающих обратимостью, на основе гидридов бора.

В этой связи активация B-H связи в настоящее время это активно развивающаяся область металлоорганической и каталитической химии, простирающаяся за пределы известной металл-катализируемой реакции гидроборирования.



Для исследования гидридных комплексов бора был применен комплексный подход с сопряжением экспериментальных (ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия) и теоретических методов (DFT/M06, DFT/B97D) [3]. Произведена оценка протоноакцепторных способностей гидридов бора из энтальпий водородной связи, полученных экспериментально и теоретически, на основании правила факторов Иогансена. Были установлены и охарактеризованы спектрально активные интермедиаты кислотно-инициируемых реакций (переноса протона, димеризации, сольволиза и дегидросочетания). Установлена ключевая роль межмолекулярных взаимодействий в данных процессах. Определено влияние температуры, растворителя, силы протонодоноров и их природы на протекающие процессы. Предложены механизмы реакций и построены энергетические профили реакций.

Список публикаций:

1. R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, vol. 46 (15), p. 2578–2592..
2. L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, v. 134 (7), p. 3598–3610.
3. I. E. Golub, O. A. Filippov, E. I. Gutsul, N. V. Belkova, L. M. Epstein, A. Rossin, M. Peruzzini, E. S. Shubina, *Inorg. Chem.* 2012, v. 51 (12), p. 6486-6497.

Руководители:

доцент, д.х.н., В.П. Дядченко
к.х.н., О.А. Филиппов

Автор:

И.Е. Голуб

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТОЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ - II

ДМИТРИЕНКО Артем Олегович

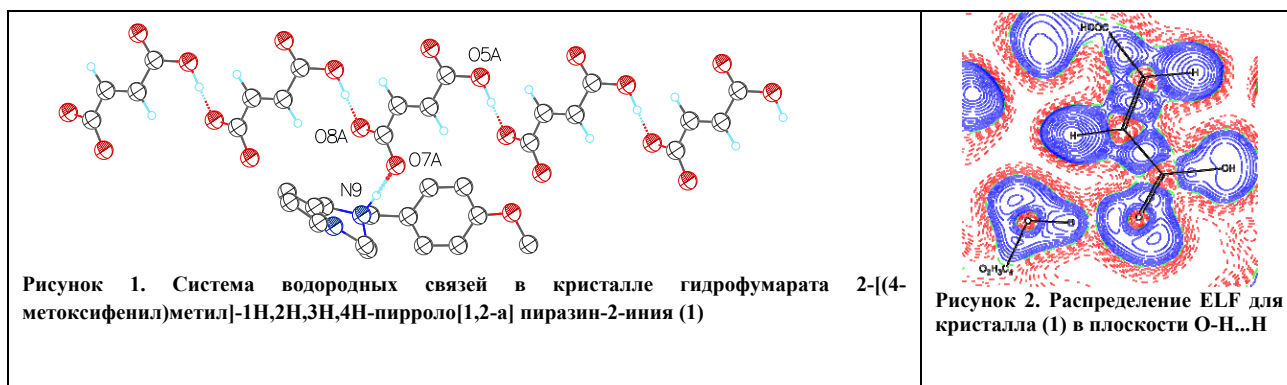
аспирант 2-го года

лаборатория Рентгеноструктурных исследований

Разработанный нами ранее подход к уточнению и верификации структур по порошковым данным позволил значительно сократить путь от съемки дифрактограммы до готовой к публикации структурной модели. Применение подхода позволило нам установить строение ряда ранее неизученных веществ по данным лабораторного порошкового дифрактометра, в том числе перспективного антиаритмика кардиоциклида с большим числом степеней свободы и более чем с 30 неводородными атомами, а также фосфорсодержащего сиднонимина.

Так как проблема верификации теперь стоит менее остро, следующей нашей целью стало извлечение информации из готовых структурных моделей. Ошибка в определении длин связей в структурах, уточненных методом Ритвельда по данным лабораторного дифрактометра может достигать 0.1 Å, что делает такие модели непригодными для кристаллографического исследования. В то же время, расчет PW-PBE *in crystal* позволяет получить приемлемую геометрию для органических структур. Также DFT расчеты позволяют получить распределение электронной плотности в кристалле, что в свою очередь позволяет провести анализ в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» для исследования топологических и энергетических характеристик системы.

Данный подход был применен к исследованию системы анион-анионных и катион-анионных водородных связей в двух органических фумаратах. Получены разумные геометрические, топологические и энергетические характеристики водородных связей в обеих системах.



Как уточнение методом Ритвельда, так и оптимизация геометрии методом PW-PBE показали интересную особенность обеих структур: заметное отклонение торсионного угла в углеродном скелете фумарат-аниона от 180°. Для проверки возможности такого отклонения нами был проведен монокристалльный эксперимент для фумарата калия, который согласно литературным данным из КБСД (полученным в 60-е годы фотометодом) образует сходную систему водородных связей и характеризуется схожим искажением. Отклонение было обнаружено, что показывает принципиальную возможность обнаружения даже таких тонких структурных особенностей с помощью предложенного комбинированного подхода.

Руководитель:
Автор:

к.х.н. И.С. Бушмаринов
А.О. Дмитриенко

ЭЛЕКТРОННАЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА ПАРАМАГНИТНЫХ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР И ЭПР

ПАВЛОВ Александр Александрович

аспирант 1-го года

лаборатория Ядерного магнитного резонанса

Клатрохелаты кобальта(II) — соединения, обладающие рядом практически важных уникальных свойств. Например, ион металла полностью изолирован химически, но не магнитно, что обуславливает их перспективность в различных областях (структурная биология, молекулярная электроника и др.). В настоящей работе были исследованы электронная и пространственная структуры нескольких представителей клатрохелатов в обоих спиновых состояниях методами спектроскопии ЯМР и ЭПР.

Анализ спектров ЭПР раствора и монокристалла позволил определить характеристики магнитных тензоров в молекуле $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{Vn-C}_{16}\text{H}_{33})_2$ в низкоспиновом состоянии. Сопоставление полученных данных с магнитными характеристиками других представителей данного класса позволило сделать вывод об общности полученных результатов для всего класса гексахлорсодержащих клатрохелатов кобальта(II).

Быстрая электронная релаксация иона кобальта(II) в высокоспиновом состоянии делает ЯМР удобным методом изучения его электронной структуры. Поскольку парамагнитные сдвиги ядер зависят от их расположения относительно тензора магнитной восприимчивости, ядра каждой CH_2 -группы гексадецильного заместителя демонстрируют различные химические сдвиги (рис. 1). Однако, для объяснения полученных результатов необходимо учитывать конформационную подвижность алифатического заместителя в растворе.

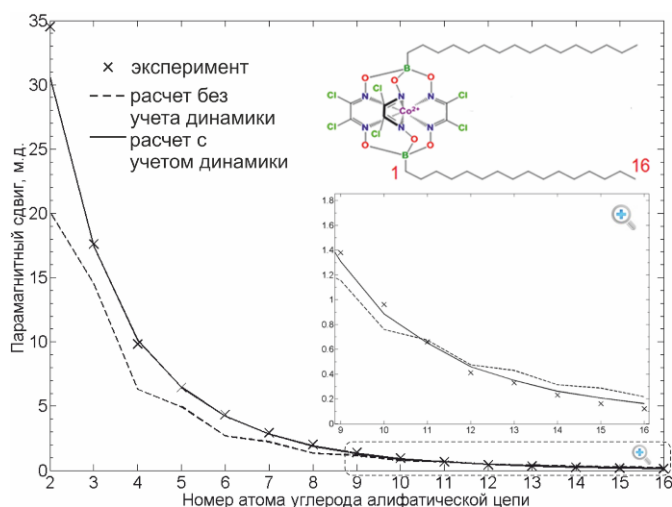


Рис. 1. Зависимость парамагнитных сдвигов в спектре ^{13}C ЯМР от номера атома алифатической цепи.

Поскольку расчет методом молекулярной динамики подобных структур, имеющих столь большое число возможных конформаций, не может быть проведен за разумное время, была использована упрощенная модель, сокращающая время расчета. Главным допущением модели является постоянство разницы в энергиях *транс*- и *гауз*-конформаций при вращении вокруг всех С-С связей алифатического фрагмента. Справедливость этого допущения подтверждается литературными источниками и значительно уменьшает время расчета. В результате получены данные, хорошо согласующиеся с экспериментом (рис.1).

Таким образом, была обнаружена и исследована анизотропия магнитных тензоров клатрохелатов кобальта(II) и показана возможность их применения для исследования пространственных структур в растворе.

Список публикаций:

1. Y.Z.Voloshin, A.Y.Lebedev, V.V.Novikov, A.V.Dolganov, A.V.Vologzhanina, E.G.Lebed, A.A.Pavlov, Z.A.Starikova, M.I.Buzin, Y.N.Bubnov // *Inorg. Chim. Acta* – 2013. DOI: 10.1016/j.ica.2012.12.042

Руководители:

к.х.н. В.В. Новиков
проф., д.х.н. Я.З. Волошин

Автор:

А.А. Павлов

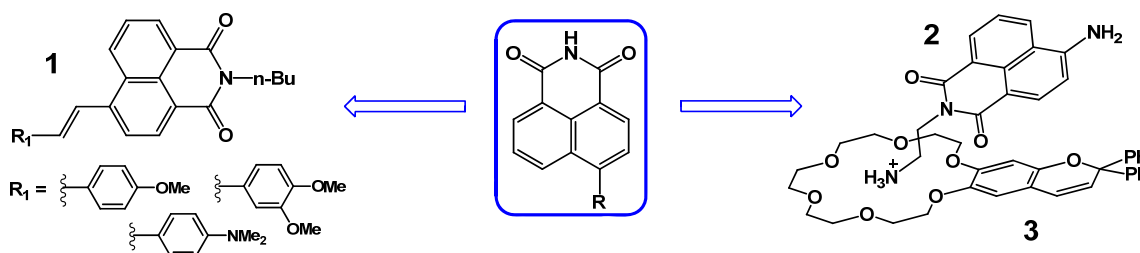
ФОТОХРОМНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА

СЕРГЕЕВА Антонина Николаевна

аспирант 3-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Как известно, производные имида нафталевой кислоты (1,8-нафталимида) являются эффективными органическими люминофорами и обладают уникальным комплексом фотофизических и фотохимических свойств, благодаря чему достаточно часто выступают в роли активных компонентов оптических молекулярных устройств.



В настоящей работе предложен синтез производных нафталимида, содержащих фрагменты 4-метоксистирола, 3,4-диметоксистирола и 4-(*N,N*-диметиламино)стирола в 4-ом положении нафталимидного ядра (1), а также остаток этилендиамина при имидном атоме азота (2). Стирилпроизводные (1) представляют интерес, так как сочетают в своей структуре два фотоактивных элемента: нафталимидный хромофор и фотохромный этиленовый фрагмент. Такое сочетание предполагает возможность управления флуоресценцией при помощи фотохромной реакции *транс-цис*-изомеризации, что немаловажно при разработке различных оптических устройств.

С целью получения систем с фотоуправляемой флуоресценцией нами были синтезированы 4-аминонафталимид (2) и краунсодержащий бензопиран (3). Предполагается, что в кислой среде будет наблюдаться образование супрамолекулярного комплекса, в котором фотохромные переходы в бензопиране могут оказывать влияние на флуоресцентные свойства ассоциированного нафталимида.

Ранее нами был синтезирован замещенный 4-метоксинафталимид с целью получения сенсбилизатора для фотодинамической терапии рака на основе бактериохлорофилла *a*. Стирилнафталимиды (1) обладают более длинноволновым поглощением и флуоресценцией, чем метоксипроизводное, и поэтому, как мы предполагаем, будут способны обеспечивать эффективную флуоресцентную диагностику опухоли.

Список публикаций:

1. Сергеева А. Н., Панченко П. А., Федоров Ю. В., Федорова О. А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48. - № 5. – С. 440 – 449.
2. Федорова О. А., Федоров Ю. В., Панченко П. А., Сергеева А. Н., Ощепков М. С., Ощепков А. С. // Заявка на патент РФ № 2012157498 (ИНЭОС РАН).

Руководитель:
Автор:

проф., д.х.н. О.А. Федорова
А.Н. Сергеева

СПЕКТРАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С УЧАСТИЕМ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ С ПИНЦЕТНЫМИ $PC(sp^3)P$ ДИБЕНЗОБАРРЕЛЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

СИЛАНТЬЕВ Глеб Александрович

аспирант 2-го года

лаборатория Гидридов металлов

В последнее время значительно возрос интерес к изучению каталитических систем с кооперативными лигандами, активно участвующими в обратимых трансформациях металлокомплекса в ходе каталитического цикла. Одним из примеров таких систем является описанный в литературе комплекс **1** (Рисунок 1), проявляющий каталитическую активность в реакциях дегидрирования спиртов до альдегидов/кетонов. Механизм действия такого катализатора ранее не изучался, а его установление представляет интерес с точки зрения разработки более эффективных катализаторов.

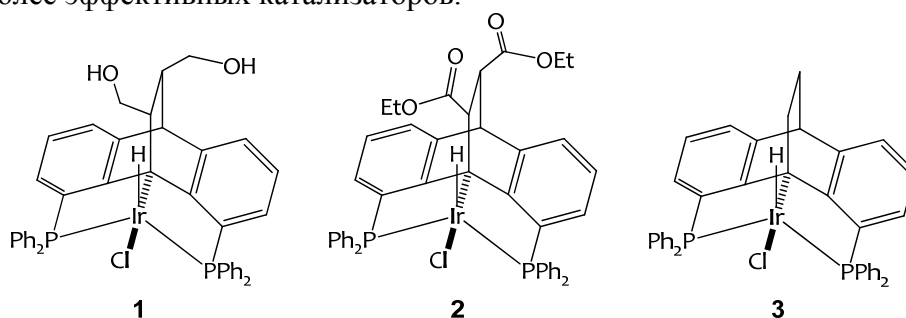


Рисунок 1. Исследуемые комплексы.

В настоящей работе представлены результаты детального экспериментального и теоретического исследования семейства гидридных комплексов иридия с пинцетными $PC(sp^3)P$ дибензобарреленовыми лигандами **1-3** (Рисунок 1). Квантово-химический расчет, проведенный на примере комплексов **1** и **3**, показал возможность существования ряда базовых структур (изомеров), отличающихся взаимным расположением лигандов в первой координационной сфере атома металла. Подвижность заместителей в пинцетном лиганде и наличие кислотных и основных центров обуславливают образование серии конформеров для каждого изомера комплекса **1** с различными внутримолекулярными взаимодействиями. ИК и ЯМР спектральные данные подтверждают предсказанную теоретически структурную нежесткость комплексов **1-2** и свидетельствуют о трансформациях изомеров в присутствии субстратов, обладающих различными основными свойствами и координирующей способностью. Взаимодействие комплекса **1** с пиридином, ацетонитрилом, ДМСО и триэтиламинном изучено методами молекулярной спектроскопии в широком диапазоне температур (200-360 К) в хлористом метиле и толуоле; получены активационные и термодинамические параметры этих трансформаций.

Список публикаций:

1. Silant'ev, G. A.; Filippov, O. A.; Tolstoy, P. M.; Belkova, N. V.; Epstein, L. M.; Weisz, K.; Shubina, E. S. // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 1787-1797.
2. Silant'ev, G. A.; Filippov, O. A.; Musa, S.; Gelman, D.; Belkova, N. V.; Epstein, L. M.; Weisz, K.; Shubina, E. S. // *International Conference "Catalysis in Organic Synthesis"*. – Moscow, Russia. – 2012. – P. 331.

Руководители:

д.х.н. Н.В. Белкова
проф., д.х.н. Е.С. Шубина

Автор:

Г.А. Силантьев

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГЕТЕРО АТОМА В ПЯТИЧЛЕННОМ π -ЛИГАНДЕ НА ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОСТЬ ОРИЕНТАЦИИ $M(CO)_3$ ФРАГМЕНТА. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФАЦИМАНТРЕНА.

СМОЛЬЯКОВ Александр Фёдорович

аспирант 3-го года

лаборатория Рентгеноструктурных исследований

Продолжено изучение взаимного влияния лигандов на предпочтительность ориентации $M(CO)_3$ фрагмента в полусэндвичевых соединениях, содержащих пятичленный гетероциклический π -лиганд. Проведённые ранее исследования показали, что донорно-акцепторная природа заместителей в 2,5 положениях гетероцикла (на примере производных фосфацимантрена и феррола) определяет строение π -лиганда, под которое «подстраивается» $M(CO)_3$ фрагмент. В продолжение работы изучено влияние природы гетероатома на строение π -лиганда и на ориентацию $M(CO)_3$ фрагмента. Для решения поставленной задачи была проведена серия DFT расчетов незамещённых полусэндвичевых комплексов содержащих различные по своей природе гетероатомы (P, S, N, B-R), а также отрицательно заряженных некоординированных с $M(CO)_3$ фрагментом π -лигандов. Полученные результаты демонстрируют закономерности в предпочтительности ориентации $M(CO)_3$ фрагмента, аналогичные установленным ранее для 2,5 замещённых комплексов. В частности, природа гетероатома определяет строение π -лиганда, под которое при образовании комплекса «подстраивается» $M(CO)_3$ фрагмент. В дополнение к данному факту стоит отметить, что природа гетероатома заметно влияет на ΔE между конформерами с различной ориентацией карбонильных групп. Представляет также интерес выявить зависимость предпочтительности той или иной ориентации $M(CO)_3$ фрагмента от изменений в распределении зарядов (по Р. Бейдеру) атомов углерода π -лиганда, вызываемых различной природой гетероатома.

Во второй части работы проведены структурные исследования, а также анализ литературных данных для ряда производных фосфацимантрена, в которых фосфацимантренильный фрагмент координирован с Pd_2Hal_2 фрагментом (см. схему 1а). В работе мы оценили влияние природы заместителя (R_5) при атоме фосфора на геометрию и конформацию Pd_2Hal_2 цикла и на геометрические характеристики хелатирующего фосфацимантренильного фрагмента. Рассмотрено влияние донорной PPh_3 группы на взаимодействие $Mn...Pd$ (см. схему 1б). Для более детального понимания природы $Mn...P$ взаимодействия проведен топологический анализ функции распределения электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в Молекулах» (по данным PBE0/dgdzvp расчета).

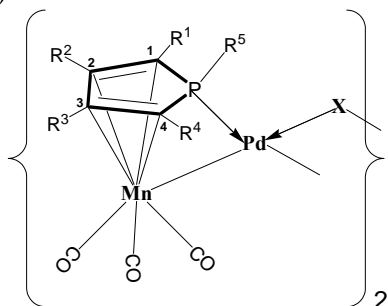


Схема 1а.

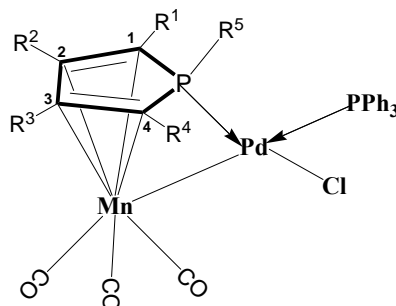


Схема 1б.

Руководители:
Автор:

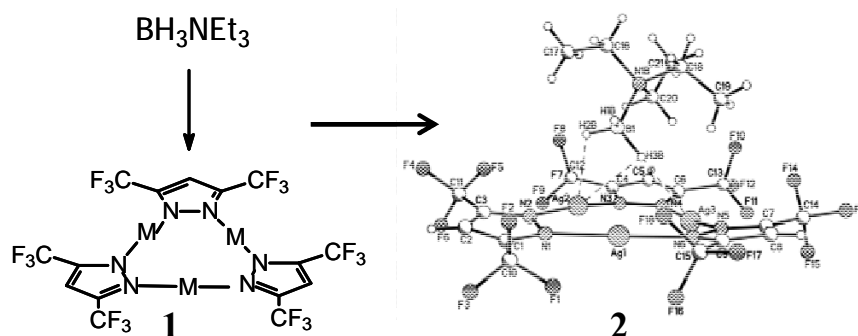
к.х.н. Ф.М. Долгушин
А.Ф. Смольяков

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТРИМЕРНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРАЗОЛАТОВ СЕРЕБРА (I) И МЕДИ (I) С С ОСНОВАНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГИДРИДНЫЕ И ГАЛОГЕНИДНЫЕ АТОМЫ

ТИТОВ Алексей Александрович
аспирант 2-го года
лаборатория Гидридов металлов

Макроциклические пиразолаты металлов 11 группы (см. 1) являются перспективным классом координационных соединений для создания супрамолекулярных ансамблей, систем гость-хозяин и эксимерных комплексов со специфическими фотофизическими свойствами. В рамках систематического исследования взаимодействия макроциклических пиразолатов меди (I) и серебра (I) с основаниями,¹⁻³ ранее нами было изучено взаимодействие с анионными гидридами бора.

В этом году круг оснований расширен за счет нейтрального гидроксида бора - триэтиламин-борана. Комплексообразование с BH_3NEt_3 исследовано методами ИК-, ЯМР-спектроскопии в растворах гексана и хлористого метилена. Установлено, что в растворе гексана образуются комплексы двух составов: $\{[(\text{ML})_3][\text{BH}_3\text{NEt}_3]_2\}$ и $\{[(\text{ML})_3][\text{BH}_3\text{NEt}_3]\}$, в зависимости от соотношений реагентов. В растворе хлористого метилена найден только один комплекс $\{[(\text{ML})_3][\text{BH}_3\text{NEt}_3]\}$. Получены термодинамические характеристики (ΔH° , ΔS°). Комплекс $\{[(\text{AgL})_3][\text{BH}_3\text{NEt}_3]\}$ выделен в твердом состоянии, строение комплекса установлено методом РСА (см. 2). Показано влияние заместителей в пиразольном кольце на кислотные свойства металлоцентров макроцикла.



На примере π -аллильных комплексов железа $(\text{R-C}_3\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}$; $\text{R}=\text{H}$, Me, Ph, $\text{X}=\text{Cl}$, Br) впервые показано обратимое образование комплексов макроциклическими пиразолатами меди и серебра с галогенсодержащими основаниями. Для всех исследованных комплексов определены условия образования, центр координации, состав и термодинамические характеристики (ΔH° , ΔS°) в растворе.

Список публикаций:

1. 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. Organometallic. Chem.* – 2009. – Vol. 694. – P. 1704–1707.
2. V.N. Tsupreva, A.A. Titov, O.A. Filippov, A.N. Bilyachenko, A.F. Smol'yakov, F.M. Dolgushin, I.A. Godovikov, D.V. Agapkin, L.M. Epstein, E.S. Shubina // *Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 50. – P. 3325–3331.
3. A.A. Titov, O.A. Filippov, A.N. Bilyachenko, A.F. Smol'yakov, F.M. Dolgushin, V.K. Belsky, I.A. Godovikov, L.M. Epstein, E.S. Shubina // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – P. 5554–5561

Руководители:

к.х.н. О.А. Филиппов
проф., д.х.н. Е.С. Шубина
А.А. Титов

Автор:

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА C_2 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

ЦЕДИЛИН Андрей Михайлович
аспирант 2-го года
лаборатория Механизмов реакций

Молекулярный углерод C_2 образуется в электрической дуге и при горении углеводородов (где детектируется спектрально по характерным линиям Свана), а потому представляет большой интерес при изучении процессов горения. Кроме того, реакции с участием молекулярного углерода C_2 широко распространены в межзвездном пространстве.

Методом теории возмущений Меллера-Плессе MP2 выполнены квантово-химические расчеты механизма реакции дикарбена C_2 ($X^1\Sigma_{G^+}$) с молекулой азота при различной ориентации реагирующих молекул в комплексе столкновения. Рассчитанные величины хорошо соотносятся с экспериментальными данными.

Методом теории возмущений Меллера-Плессе MP2 выполнены квантово-химические расчеты кинетики и механизма реакций дикарбена молекулярного углерода в основном электронном состоянии C_2 ($X^1\Sigma_{G^+}$) с молекулами CO в газовой фазе. Впервые установлено, что оксид углерода C_3O имеет свойства карбена и способен димеризоваться с образованием ранее неизвестного цепного оксида C_6O_2 , а также присоединять вторую молекулу оксида углерода CO с образованием ранее неизвестного цепного оксида C_4O_2 . Цепные оксиды C_6O_2 и C_4O_2 имеют две изомерные структуры – линейную и нелинейную, причем нелинейная структура является энергетически более выгодной для обоих оксидов. Этот первый случай, когда кумулированные $C=C$ связи не лежат на одной прямой, можно объяснить влиянием концевых атомов кислорода, вызывающих специфическое альтернирование зарядов на атомах углеродной цепи.

Список публикаций:

1. Ю.А.Колбановский, А.М. Цедиллин, Ю.А.Борисов, Кинетика и механизм образования цепных оксидов углерода при газофазных реакциях CO с молекулярным углеродом C_2 // направлено в печать в Доклады Академии Наук

Руководитель:
Автор:

проф., д.х.н. Ю.А.Борисов
А.М.Цедиллин

***Секция
«Химия элементоорганических
соединений»***

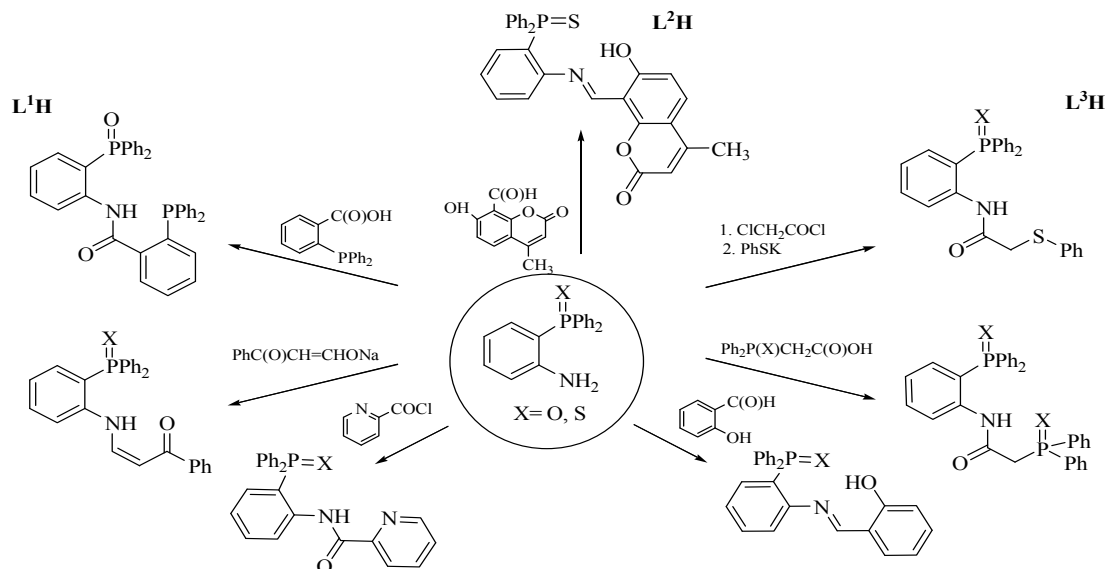
НОВЫЕ ТИПЫ ОЛИГОДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ *o*-(ТИО)ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АНИЛИНОВ

АЛЕКСЕНКО Валентина Юрьевна

аспирант 3-го года

лаборатория Тиофосфорорганических соединений

В качестве альтернативы традиционным многостадийным и трудоемким методам синтеза олигодентатных фосфорорганических лигандов, занимающих важное место в металлоорганической и координационной химии, предложен эффективный подход, основанный на модульной сборке легкодоступных базовых *o*-(тио)фосфорилированных анилинов с широким рядом карбонильных производных, открывающий путь к целой библиотеке лигандов. Так, ранее нами были получены олигодентатные фосфорорганические пиколинилиамиды, салицилальдимины, енаминокетоны и функционализированные карбамоилметилфосфиноксиды и их фосфинсульфидные аналоги и исследованы их комплексообразующие свойства. В продолжение этих исследований за отчетный период конденсацией ключевых анилинов с дифенилфосфинобензойной кислотой, *o*-гидроксизамещенным гетероароматическим альдегидом и реакцией хлорацетильных производных *o*-(тио)фосфорилированных анилинов с PhSK были синтезированы олигодентатные лиганды с дополнительными фосфинилбензамидным L^1H , *o*-гидроксиальдиминным L^2H и фенилмеркапто-ацетамидным L^3H фрагментами соответственно.



Комплексообразующие свойства полученных лигандов были исследованы на примере взаимодействия с солями переходных металлов ($M = Pd, Ni, Cu, Re$) или их комплексами с лабильными лигандами ($PhCN, CO$). В зависимости от природы и взаимного расположения донорных центров, а также природы ионов металла и условий реакций были получены комплексы с κ^3-X,N,Y , X,N,N ($X, Y = O, S, P$) координацией депротонированной формы лиганда или молекулярные комплексы κ^2-X,N типа. При этом в ряде случаев удалось осуществить темплатный синтез металлокомплексов.

Список публикаций:

1. V.Yu. Aleksenko, E.V. Sharova, O.I. Artyushin, D.V. Aleksanyan. *Polyhedron* 51 (2013) 168–179.
2. V. A. Kozlov, V.Yu. Aleksenko. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, принята к печати.
3. D.V. Aleksanyan, V.Yu. Aleksenko. *Inorganica Chimica Acta*, направлена в печать.

Руководитель:

Автор:

и.о. зав.лаб., д.х.н. В.А. Козлов

В.Ю. Алексенко

СИНТЕЗ БОРЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИДО-КАРБОРАНОВ И МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВ

АНУФРИЕВ Сергей Александрович

выпускник РХТУ им. Д.И.Менделеева, ВХК РАН

лаборатория Аллюминий- и борорганических соединений

Борзамещенные арильные и алкильные производные *нидо*-карборанов и металлакарборанов являются сравнительно малоизученной областью химии полиэдрических гидридов бора. Нами был проведен синтез 9,12-замещенных производных *орто*-карборана **2** через Pd-катализируемое кросс-сочетание 9,12-дииодокарборана **1** с реактивами Гриньяра. Полученные производные *орто*-карборана **2** были подвергнуты частичной деградации борного остова с получением ранее неизвестных борзамещенных производных *нидо*-карборана **3** (схема 1).

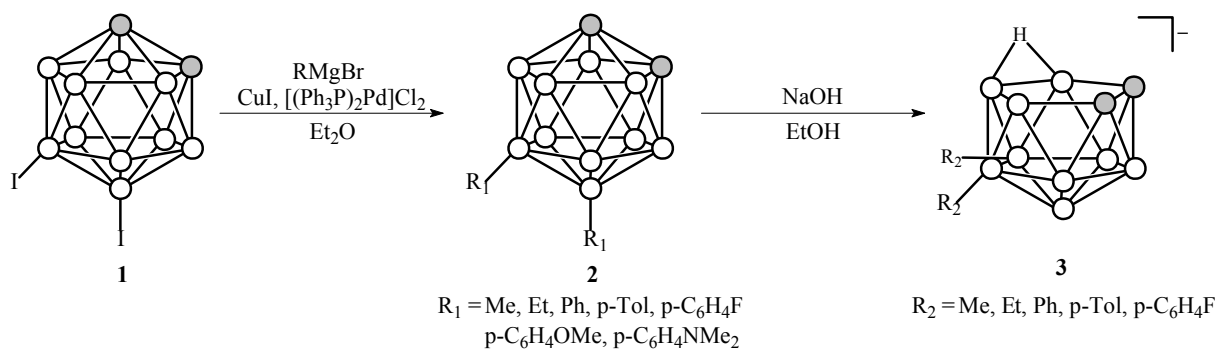


Схема 1.

Полученные соединения были введены в реакцию комплексообразования с хлоридом кобальта (II), в результате чего были получены соответствующие борзамещенные производные бис(дикарболлида) кобальта (схема 2).

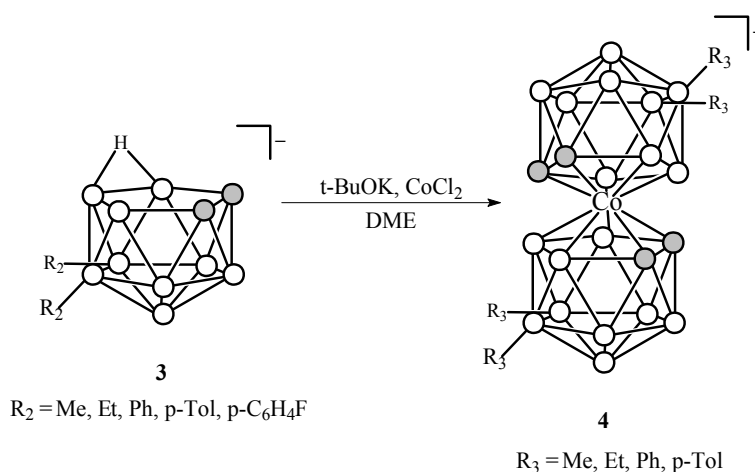


Схема 2.

Руководитель:
Автор:

к.х.н., И.Б. Сиваев
С.А. Ануфриев

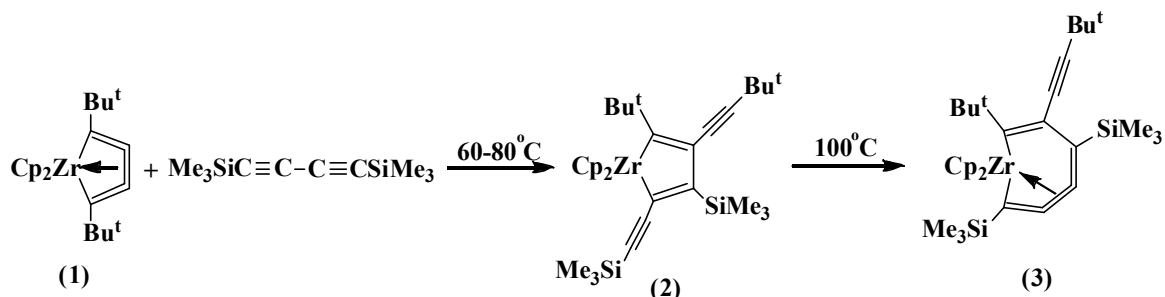
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИРКОНАЦИКЛОКУМУЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С АЦЕТИЛЕНАМИ

БОГДАНОВ Вячеслав Сергеевич

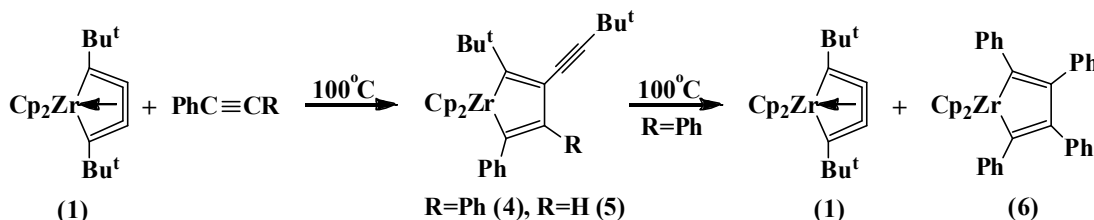
аспирант 3-го года

лаборатория Металлокомплексной активации малых молекул

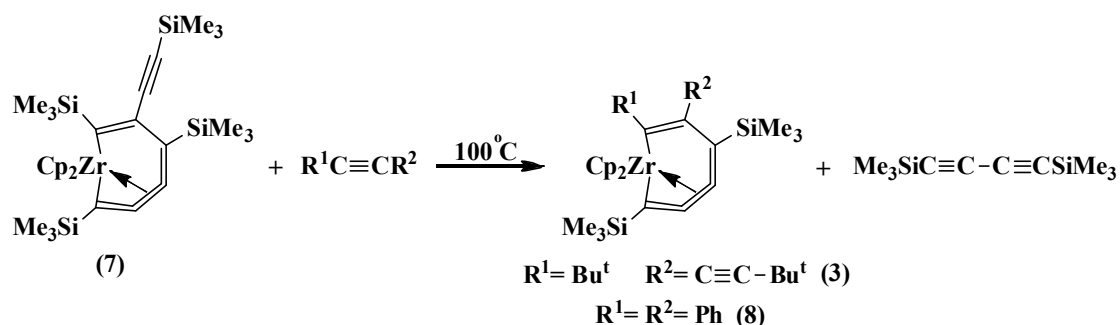
При взаимодействии пятичленного цирконациклокумулена $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-Bu}^t\text{C}_4\text{Bu}^t)$ (**1**) с 1,4-бис(триметилсилил)бутадиеном образуются два изомерных цирконациклопентадиеновых комплекса, один из которых (**2**) был выделен в индивидуальном состоянии. Длительное нагревание комплекса **2** при 100°C приводит к образованию семичленного цирконациклокумулена (**3**) в качестве основного продукта.



Нагревание комплекса **1** с толаном и фенилацетиленом также дает соответствующие цирконациклопентадиеновые металлациклы (**4**) и (**5**), а при длительном нагревании комплекса **4** получается исходный комплекс **1** и цирконациклопентадиен (**6**).



Взаимодействие семичленного цирконациклокумулена (**7**) с 1,4-бис(триметилсилил)бутадиеном и толаном приводит к образованию новых семичленных кумуленовых цирконациклов **3** и (**8**).



Структуры комплексов **2**, **3**, **4**, **5**, **8** подтверждены методом РСА.

Руководители:
Автор:

д.х.н. В.В. Бурлаков
В.С. Богданов

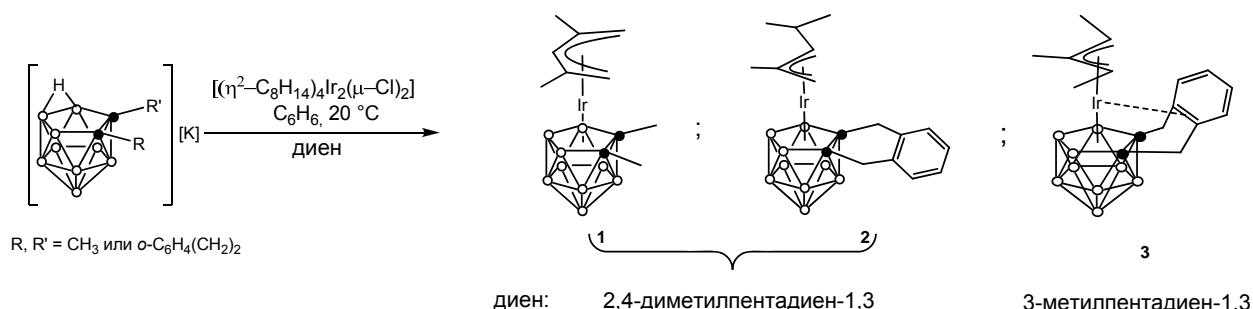
СИНТЕЗ, РЕАКЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦИКЛИЧЕСКИХ (π -АЛЛИЛ)-КЛОЗО-РОДА- И ИРИДАКАРБОРАНОВ

ГАЛКИН Константин Игоревич

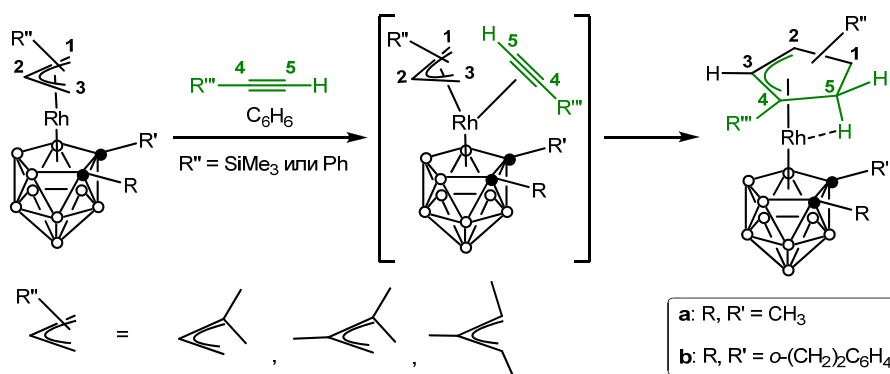
аспирант 3-го года

лаборатория Металлакарборанов переходных металлов

Разработан новый одностадийный метод синтеза ациклических (π -аллил)-клозо-рода-и иридакарборановых комплексов и исследованы их некоторые химические и каталитические свойства. По данным РСА и мультядерного ЯМР в родиевых комплексах реализуется редкий тип агостической С-Н...Rh связи, в котором участвует атом водорода *изопропильной* или одной из *метильных* групп лиганда. При проведении *one-pot* реакции замещенных дикарбаундекаборатов с $[(\text{COE})_4\text{Ir}_2\text{Cl}_2]$, в присутствии 1,3-пентадиенов были получены 18-электронные комплексы **1**, **3** и 16-электронный аллильный комплекс **2**:



При исследовании химических свойств агостических (π -аллил)-клозо-родакарборанов найдено, что они легко и региоселективно реагируют с замещенными алкинами RC≡CH по схеме [3+2] циклоприсоединения с образованием агостических (η^3 -циклопентенил)-клозо-родакарборанов:



Некоторые ациклические (π -аллил)-клозо-родакарбораны исследованы в качестве катализаторов гидроформилирования алкенов в суперкритическом CO₂, где они под действием син-газа в отсутствии фосфорсодержащих со-катализаторов показали высокую активность и региоселективность в образовании соответствующих альдегидов.

Список публикаций:

1. K.I. Galkin, S.E. Lubimov, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, V.A. Davankov, I.A. Godovikov, E. A. Sergeeva, I.T. Chizhevsky. *Organometallics*, **2012**, 31, 6080–6084.
2. K.I. Galkin, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, I.A. Godovikov, E. A. Sergeeva, I.T. Chizhevsky, *Mendeleev Commun.*, **2013**, submitted in publication.

Руководитель:
Автор:

д.х.н., проф. И.Т. Чижевский
К.И. Галкин

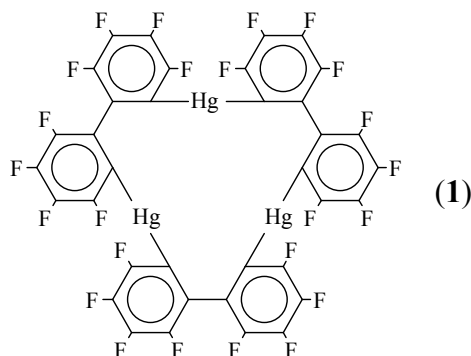
НОВЫЙ ПЕРФТОРИРОВАННЫЙ ТРЁХРТУТНЫЙ АНТИКРАУН. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИИ С ГАЛОГЕНИД-АНИОНАМИ

ГРИБАНЕВ Дмитрий Андреевич

аспирант 2-го года

лаборатория Металлокомплексной активации малых молекул

Синтезирован и структурно охарактеризован в виде комплекса с двумя молекулами *o*-ксилола новый ртутный антикраун – циклическая тримерная перфтор-*o,o'*-бифенилен-ртуть (*o,o'*-C₆F₄C₆F₄Hg)₃ (**1**), содержащая три атома ртути в неплоском 15-членном цикле.



Синтез *o*-ксилольного комплекса **1**·2(*o*-C₆H₄Me₂) (**2**) осуществляли реакцией *o,o'*-перфторбифенилендилития с хлоридом ртути (II) с последующей перекристаллизацией полученного продукта из *o*-ксилола. По данным РСА, в синтезированном комплексе **2** один из двух ареновых лигандов дополнительно координирован в кристалле со свободным Hg-центром соседней молекулы аддукта, в результате чего все три атома ртути каждой молекулы антикрауна в комплексе оказываются вовлеченными в связывание с молекулами *o*-ксилола.

Обнаружено, что при взаимодействии макроцикла **1** с хлорид- и бромид-анионами в этаноле протекает необычная реакция, в ходе которой исходный трёхртутный антикраун превращается в соответствующий 1:1 комплекс галогенид-аниона с четырёхртутным антикрауном (*o,o'*-C₆F₄C₆F₄Hg)₄. По данным РСА, галогенид-ион в полученных комплексах {[(*o,o'*-C₆F₄C₆F₄Hg)₄]X}⁻ (X=Cl, Br) располагается в центре плоскости, образованной четырьмя атомами ртути, и кооперативно координирован всеми этими льюисовокислотными центрами. При взаимодействии **1** с бромид-анионом в продуктах реакции обнаружен также 1:1 комплекс Br⁻ с исходным трёхртутным антикрауном. Этот комплекс, {[(*o,o'*-C₆F₄C₆F₄Hg)₃]Br}⁻, образует в кристалле бесконечные цепи, в которых каждый бромид-анион является мостиком между двумя атомами ртути, принадлежащими разным молекулам антикрауна. Обсуждается механизм найденных реакций.

Список публикаций:

1. K.I. Tugashov, D.A. Gribanov, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, A.S. Peregudov, M.Kh. Minacheva, B.N. Strunin, I.A. Tikhonova, V.B. Shur. *J. Organomet. Chem.*, 2013, in press
2. I.A. Tikhonova, D.A. Gribanov, K.I. Tugashov, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, A.S. Peregudov, Z.S. Klemenkova, V.B. Shur. *ARKIVOC*, № 8 (2011) 172-184.

Руководители:

к.х.н. К.И. Тугашов
к.х.н. И.А. Тихонова
Д.А. Грибанев

Автор:

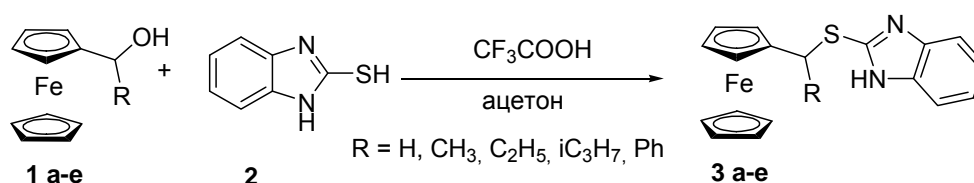
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАНИЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

ЖЕРЕБКЕР Кира Яковлевна
аспирант 3-го года
лаборатория Механизмов реакций

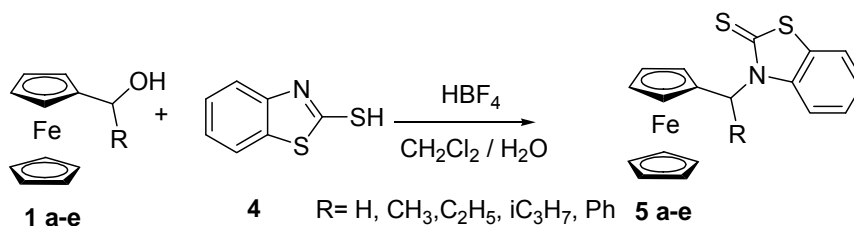
Разработка новых противораковых средств является актуальной проблемой современности. В процессе поиска противораковых агентов был обнаружен широкий спектр биологической активности различных бензанилированных гетероциклов, таких как меркаптобензотиазол и меркаптобензимидазол, включающий противораковую, противомикробную, противовирусную активности [1]. Основными недостатками подобных соединений являются такие побочные эффекты, как гемато- и гепатотоксичность. Известно, что введение ферроценового фрагмента в различные органические молекулы и лекарства приводит к понижению их токсичности [2]. В экспериментах *in vivo* показано, что использование ферроценилмодифицированных тиопиримидинов приводит к значительному торможению роста опухоли в сочетании с низкой токсичностью [3].

Целью работы является получение ряда новых ферроценилалкильных производных бензанилированных гетероциклов.

Была изучена региоселективность реакции ферроценилалкилирования меркаптобензотиазола и меркаптобензимидазола при кислотном катализе. *S*-Ферроценилалкилтиобензимидазолы **3 a-e** были получены с выходами 55-74% при взаимодействии ферроценилкарбинолов **1 a-e** с тиобензимидазолом при катализе TFA.



При взаимодействии **1 a-e** с меркаптобензотиазолом **4** в двухфазной водноорганической среде CH₂Cl₂/H₂O были получены исключительно продукты алкилирования по *N*-положению **5 a-e**, что в случае **5a**, **5b**, **5d** подтверждено данными РСА.



Полученные соединения были охарактеризованы стандартными спектральными методами (ИК, ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия) и данными элементного микроанализа.

Список литературы:

- Sharma, D.; Narasimhan, B.; Kumar, P.; Judge, V.; Narang, R.; Clercq, E.D.; Balzarini, J.J. *J. Enzy. Inhibi. Med. Chem.* – 2009, – 24, – P. 1161
- A.A. Simenel, S.V. Samarina, L.V. Snegur, Z.A. Starikova, L.A. Ostrovskaya, N.V. Bluchterova, M.M. Fomina. *Appl. Organomet. Chem.* – 2008, – 22, – P. 276
- A.A. Simenel, G.A. Dokuchaeva, L.V. Snegur, A.N. Rodionov, M.M. Plyin, S.I. Zykova, L.A. Ostrovskaya, N.V. Bluchterova, M.M. Fomina and V.A. Rikova. *Appl. Organometal. Chem.* – 2011, – 25, –P. 70–75.

Руководители

к.х.н. А.А. Сименел
д.х.н. Ю.А. Белоусов
К.Я. Жеребкер

Автор:

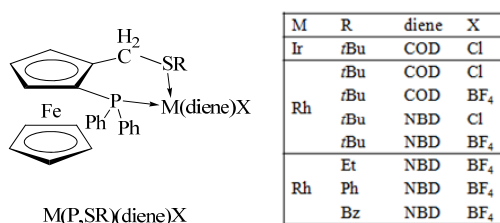
ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ Rh(P,SR)(DIENE)X

КОЗИНЕЦ Екатерина Михайловна

аспирант 3-го года

лаборатория Гидридов металлов

Комплексы иридия с планарно-хиральными дифенилфосфино-ферроценил-тиоэфирными лигандами, Ir(P,SR)(diene)X (**1**) являются высокоэффективными прекатализаторами гидрирования ацетофенона (Схема 1). Некоторые особенности этой каталитической системы (необходимость одновременного присутствия основания и давления водорода) вызывают вопрос о механизме данной реакции. Нами показано, что родиевые комплексы Rh(P,SR)(diene)X являются структурными и функциональными аналогами соответствующих иридиевых катализаторов, и поэтому представляется перспективным их использование для исследования механизма гидрирования кетонов.



1

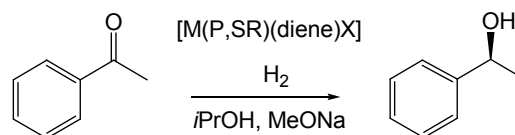


Схема 1

Установлено, что присоединение водорода к комплексу родия в растворе изопропанола протекает с высвобождением диенового лиганда в виде циклоалкена, при этом наблюдается падение полосы поглощения исходного комплекса около 420 нм (Рисунок 1). Анализ полученных кинетических данных показывает, что скорость реакции зависит от строения комплексов родия (заместителя у атома серы, диенового лиганда и противоиона), растворителя, а также присутствия основания (OR⁻, пиридин).

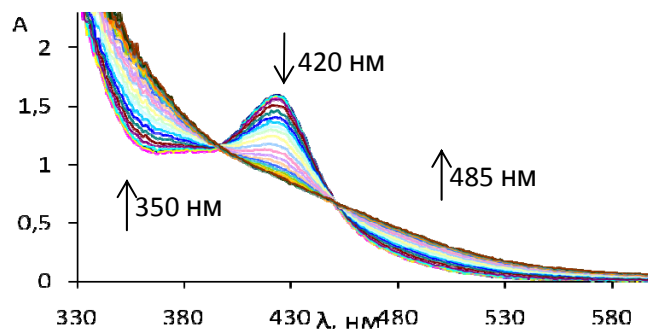


Рис. 1. УФ спектры **1** (COD, X = BF₄) в растворе смеси *i*PrOH: мониторинг стехиометрического гидрирования

Получены данные о каталитической активности комплексов родия в гидрировании различных кетонов, иминов и других соединений с ненасыщенными двойными связями.

Список публикаций:

1. Kozinets E.M., Koniev O., Filippov O.A., Daran J.-C., Poli R., Shubina E.S., Belkova N.V., Manoury E. *Dalton Trans.* – 2012. – Vol. 41. - P. 11849-11859.
2. Козинец Е.М., Силантьев Г.А., Белкова Н.В., Шубина Е.С., Поли Р., Манури Э. // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2013. Направлена в печать.

Руководители:
Автор:

д.х.н. Н.В. Белкова
Е.М. Козинец

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИС(1,2-ДИКАРБОЛЛИД)КОБАЛЬТА

КОСЕНКО Ирина Дмитриевна

соискатель

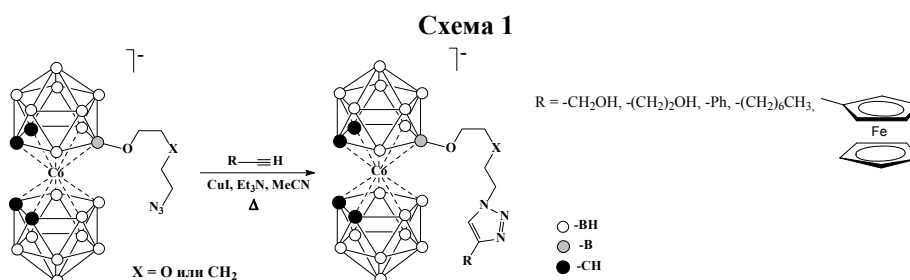
лаборатория Аллюминий- и борорганических соединений

Одним из наиболее интересных сэндвичевых металлокарборанов является бис(1,2-дикарболлид)кобальта $[3,3'-\text{Co}(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ (**1**), который также как и его производные характеризуются высокой термической и химической стабильностью, делокализованным отрицательным зарядом и низкой нуклеофильностью.

Бифункциональные производные бис(1,2-дикарболлид)кобальта приобретают особую важность, так как обладают разнообразными свойствами вследствие различия карборановых лигандов. В случае бифункциональных производных бис(1,2-дикарболлид)кобальта имеется возможность модифицировать карборановые лиганды различным образом, что позволяет получить широкий спектр соединений.

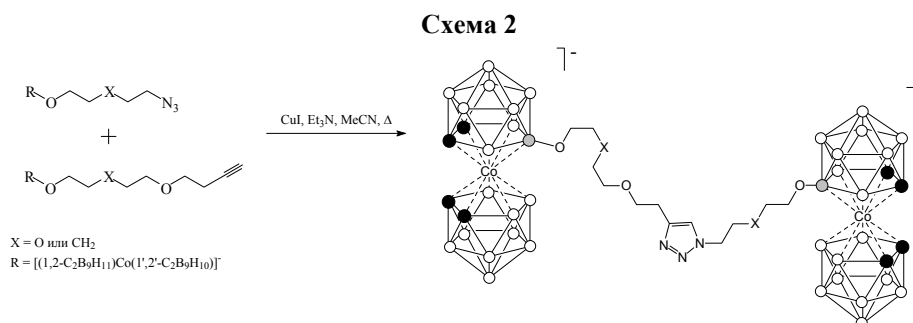
Целью нашей работы был поиск путей синтеза новых функциональных производных бис(1,2-дикарболлида)кобальта.

Для этого были изучены реакции медь(I)-катализируемого [3+2]-циклоприсоединения азидов к терминальным алкинам на основе производных **1**. Подобраны оптимальные условия получения различных 1,2,3-триазолов с металлокарборановыми заместителями в положении 1 с моноокса- и диокса-алкановыми спейсерами и с разнообразными органическими заместителями (в том числе ферроценом) в положении 4. Также впервые синтезированы 1,2,3-триазолы с карбметоксиацетиленом как заместителем в положении 1 и с заместителем, содержащим металлокарборановый фрагмент в положении 4.

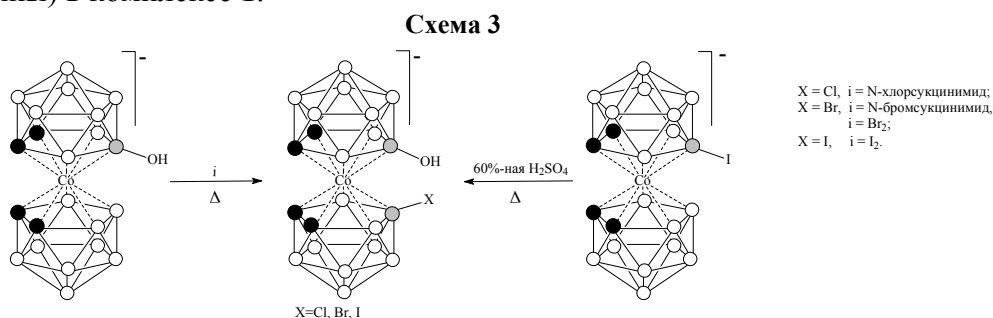


Соединение, содержащее в триазоле ферроценильный лиганд, обладает антивирусной активностью.

Нами отработана методология 1,3-диполярного [2+3]-циклоприсоединения азидов к алкинам для получения комплексов, содержащих 36 атомов бора, где 1,2,3-триазолы содержат в положениях 1 и 4 кобальт бис(1,2-дикарболлид)ные заместители. Показана возможность введения второго заместителя в свободный карборановый остов галогенированием металлокарборановых фрагментов, связанных с 1,2,3-триазолами.

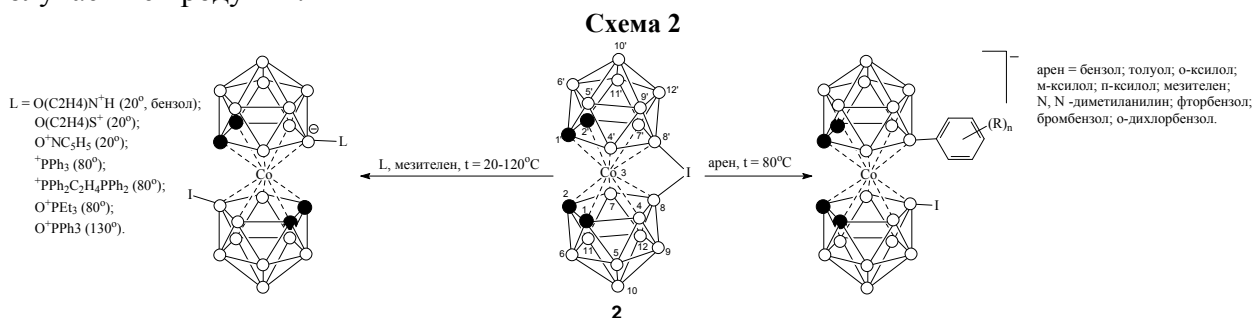


На следующем этапе было проведено прямое замещение (галогенирование и введение гидроксигруппы) в комплексе **1**.



В дальнейшем мы изучили взаимодействие 8,8'-μ-иодо-3-коммо-3-кобальта-бис(1,2-дикарба-κ-озо-додекаборана) (**2**) с галогенсодержащими алканами, алифатическими спиртами и водой. Для некоторых катион радикальных солей фульваленов с анионами на основе полученных производных **1** была изучена электропроводность.

Завершающим этапом нашей работы было изучение влияния условий реакций «мостикового» производного **2** с основаниями Льюиса и аренами на ход реакций и получаемые продукты:



Кроме того, взаимодействие комплекса **2** с анизолом при нагревании протекает более сложно с образованием пяти продуктов (три региоизомера со связью В-С; простой эфир и соединение с ароматическим «мостиком» со связями В-С и В-О).

Интересно отметить, что активные арены взаимодействуют с производным **2** в отсутствие оснований Льюиса, а менее активные или стерически затрудненные арены вступают в реакцию только в присутствии некоторых оснований Льюиса.

Таким образом, в результате работы разработаны подходы к синтезу новых моно- и бифункциональных производных **1**, содержащих связи В-С, В-О, В-Н, В-Р, В-S, В-Hal.

Список публикаций:

1. V.I. Bregadze, I.D. Kosenko, I.A. Lobanova, Z.A. Starikova, I.A. Godovikov, I.B. Sivaev. *Organometallics* 2010, 29, 5366–5372.
2. O.N. Kazheva, G.G. Alexandrov, A.V. Kravchenko, I.D. Kosenko, I.A. Lobanova, I.B. Sivaev, O.A. Filippov, E.S. Shubina, V.I. Bregadze, V.A. Starodub, L.V. Titov, L.I. Buravov, O.A. Dyachenko. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 444–450.
3. И.Д. Косенко, И.А. Лобанова, И.Б. Сиваев, П.В. Петровский, В.И. Брегадзе. *Изв. АН, сер. хим.*, 2011, 11, 2308-2311.
4. I.D. Kosenko, I.A. Lobanova, I.A. Godovikov, Z.A. Starikova, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012, 721-722, p. 70-77.
5. И.Д. Косенко, И.А. Лобанова, Л.А. Чекулаева, И.А. Годовиков, В.И. Брегадзе, *Изв. АН, сер. хим.*, 2013, №2, принято в печать.

Руководители:

к.х.н. И.А. Лобанова
профессор, д.х.н. В.И. Брегадзе
И.Д. Косенко

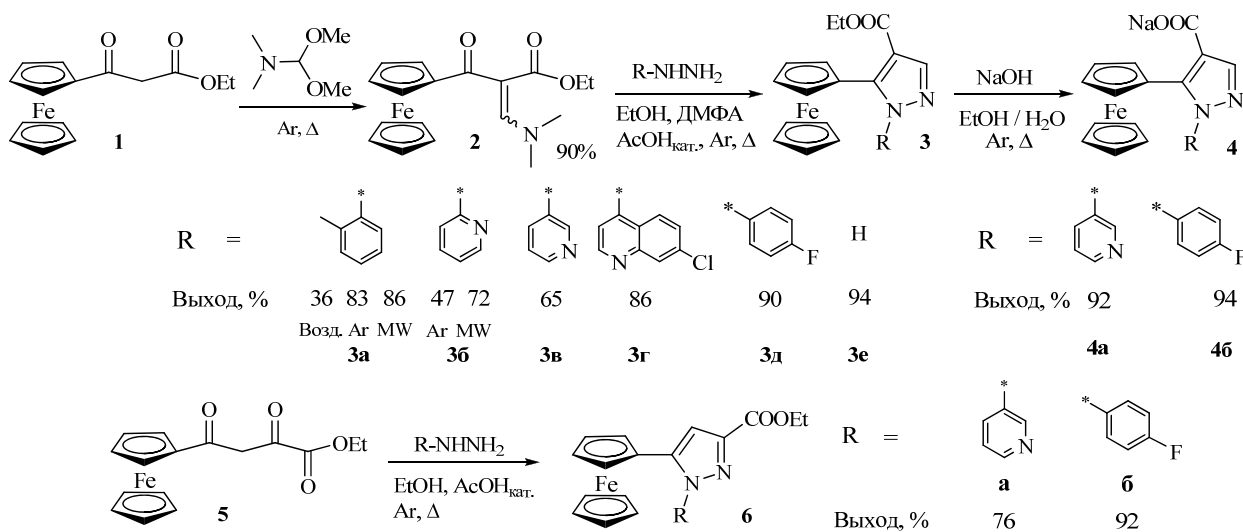
Автор:

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНИЛПИРАЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

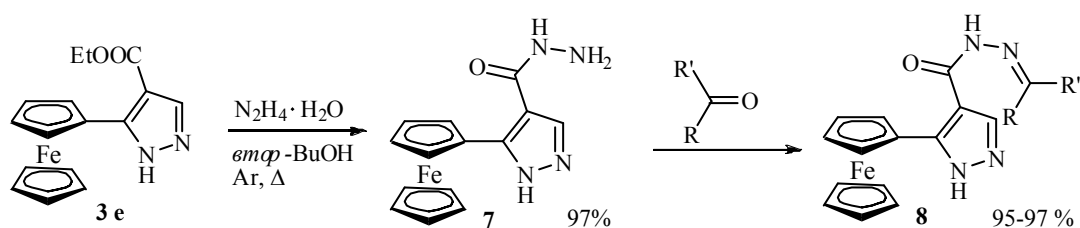
КУЛИКОВ Виктор Николаевич
выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева
лаборатория Механизмов реакций

Производные пиразолов проявляют бактерицидную, фунгицидную [1] и антимикобактериальную активность [2]. Описаны случаи введения ферроценового фрагмента в молекулу, приводящего к усилению биологической активности [3]. Поэтому синтез гетарилзамещённых ферроценосодержащих пиразолов и изучение их биологической активности является актуальным направлением исследования.

Синтез производных 1-(гет)арил-5-ферроценил-1Н-пиразолкарбоновых кислот осуществлён по следующим схемам:



Также на примере соединения **3е** предложен способ дальнейшей модификации полученных эфиров:



Список литературы:

1. Катрицкий А., Лаговская Дж. Химия гетероциклических соединений (пер. с англ.). М.: Издательство иностранной литературы. - 1963.
2. M. Shaharyar *et al.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2006. – Vol.16 – P. 3947–3949.
3. Жауэн Ж. Биометаллоорганическая химия (пер. с англ.). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2010. - 494 с.

Руководители:

и.о. зав.лаб., д.х.н. Ю.А. Белоусов
к.х.н. А.Н. Родионов
В.Н. Куликов

Автор:

КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСАМИ РОДИЯ С ГОМО- И ГЕТЕРОКОМБИНАЦИЯМИ ДВУХ МОНОДЕНТАТНЫХ P-ЛИГАНДОВ

ОЗОЛИН Дмитрий Владимирович

аспирант 1-го года

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов

Впервые осуществлено тестирование комплекса, содержащего в координационной сфере родия одновременно фосфиновый и амидофосфитных лиганды (**3**, схема 1), в гидроформилировании стирола и окт-1-ена (схема 2) в сверхкритическом диоксиде углерода и бензоле. Показано, что данный катализатор способен проявлять большую активность в гидроформилировании в scCO_2 по сравнению с комплексами (**2,5,6**, схема 1, таблица 1), обладающими гомокомбинацией фосфинового или амидофосфитного лигандов.

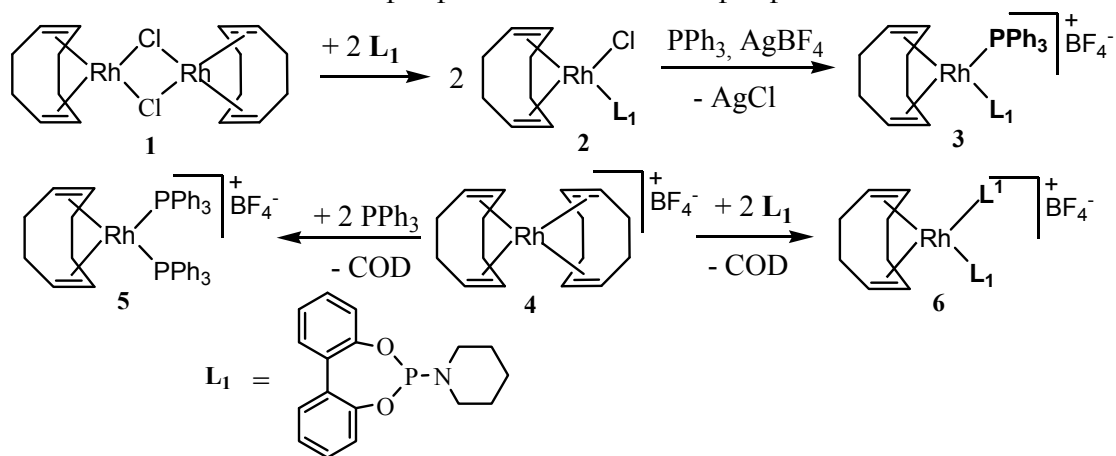


Схема 1.

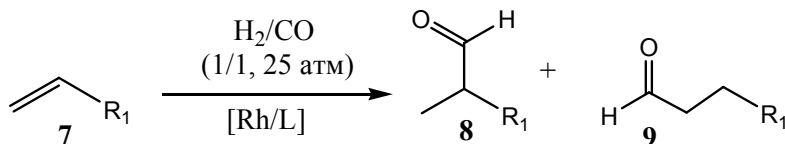


Схема 2.

Таблица 1. Гидроформилирование стирола и окт-1-ена.

Катализатор	Среда	Субстрат	Конверсия, %	Региоселективность 8/9
3	бензол	стирол	89	87/13
5	бензол	стирол	5	91/9
2	scCO_2	стирол	62	88/12
3	scCO_2^a	стирол	100	88/12
5	scCO_2^a	стирол	21	92/8
6	scCO_2^a	стирол	52	91/9
2	scCO_2^a	окт-1-ен	100	29/71
3	scCO_2^a	окт-1-ен	100	42/58
5	scCO_2^a	окт-1-ен	0	-
6	scCO_2^a	окт-1-ен	0	-

^a200 атм общ. давление.

Список публикаций:

1. Любимов С.Е., Расторгуев Е.А., Озолин Д.В., Даванков В.А. *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2013, в печати.

Руководитель:

Автор:

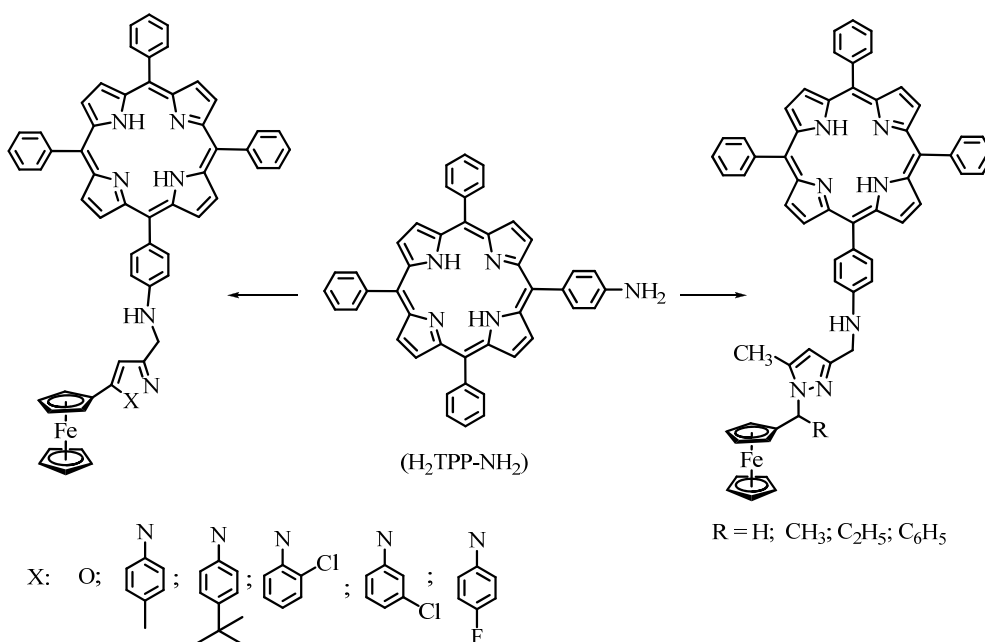
д.х.н. С.Е. Любимов

Д.В. Озолин

ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОРФИРИНЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

ОСИПОВА Елена Юрьевна
аспирант 3-го года
лаборатория Механизмов реакций

Проблема онкологических заболеваний занимает одно из лидирующих мест в научных исследованиях. Модификация порфиринов соединениями ферроцена позволяет получать системы, обладающие уникальными по своей природе свойствами. Успешное применение порфиринов в фотодинамической терапии и тот факт, что соединения ферроцена с гетероциклами проявляют различную биологическую, в том числе противоопухолевую, активность, явились предпосылками для синтеза ферроценсодержащих порфиринов, в которых ферроцен связан с порфирином через гетероциклический фрагмент.



В настоящей работе предложены методы синтеза ферроценилпорфиринов, содержащих 2 типа связывания «ферроцен-пиразол»: C-C и C-N.

Список публикаций:

1. E. Osipova, A. Rodionov, A. Simenel, N. Konovalova, V. Kachala, *Macroheterocycles*, **2011**, 4 (2), 124 – 126.
2. Elena Yu. Osipova, Alexey N. Rodionov, Alexander A. Simenel, Oleg M. Nikitin Vadim V. Kachala, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2012**, 16, 1225 – 1232.
3. Е. Ю. Осипова, А. А. Сименел, А. Н. Родионов, В. В. Качала, *ЖОрХ*, **2012**, Т. 48, Вып. 11, 1449 - 1454.

Руководители:

д.х.н. Ю.А.Белоусов
к.х.н. А.А.Сименел
Е.Ю. Осипова

Автор:

N₆-ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СИДНОНИМИНОВ

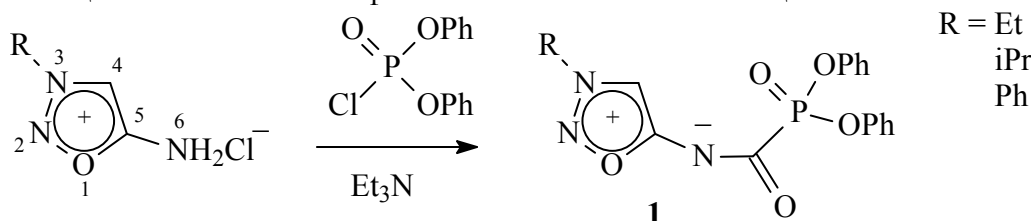
САМАРСКАЯ Алина Сергеевна

аспирант 2-го года

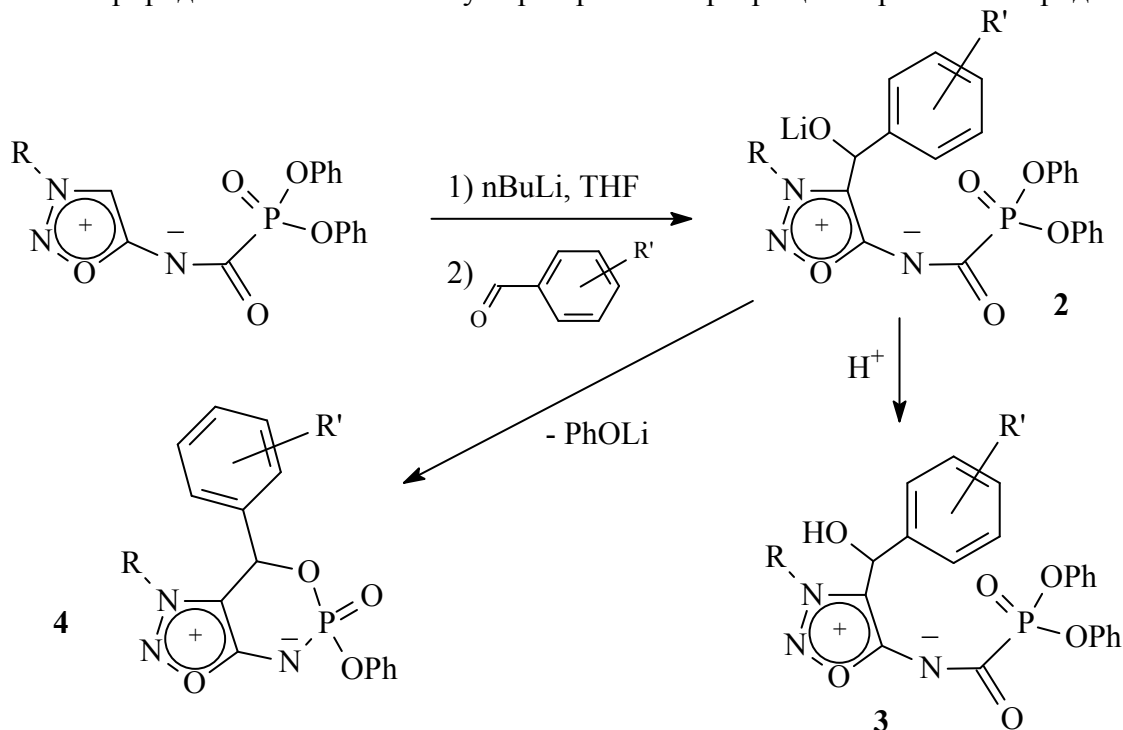
лаборатория Тонкого органического синтеза

Сиднонимины являются одними из наиболее изученных представителей класса мезоионных гетероциклических соединений. Несмотря на то, что сиднонимины не обнаружены в природе и не имеют природных аналогов, они проявляют широкий спектр фармакологической активности. Недавние исследования показали, что сиднонимины являются эффективными экзогенными донорами NO – уникального внутриклеточного регулятора метаболизма в живом организме.

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 получены новые представители ранее малоизученного класса N₆-фосфорилированных производных сиднониминов **1**, а также было показано, что данные производные гладко металлируются по положению С4 сиднониминового кольца с образованием 4-Li-производных. Обработка реакционной смеси различными ароматическими альдегидами дает соответствующие алокоголяты лития **2**., которые в зависимости от природы заместителей могут претерпевать превращения различного рода.



Руководители:

Автор:

проф., д.х.н. В.Н. Калинин
к.х.н. И.А. Черепанов
А.С. Самарская

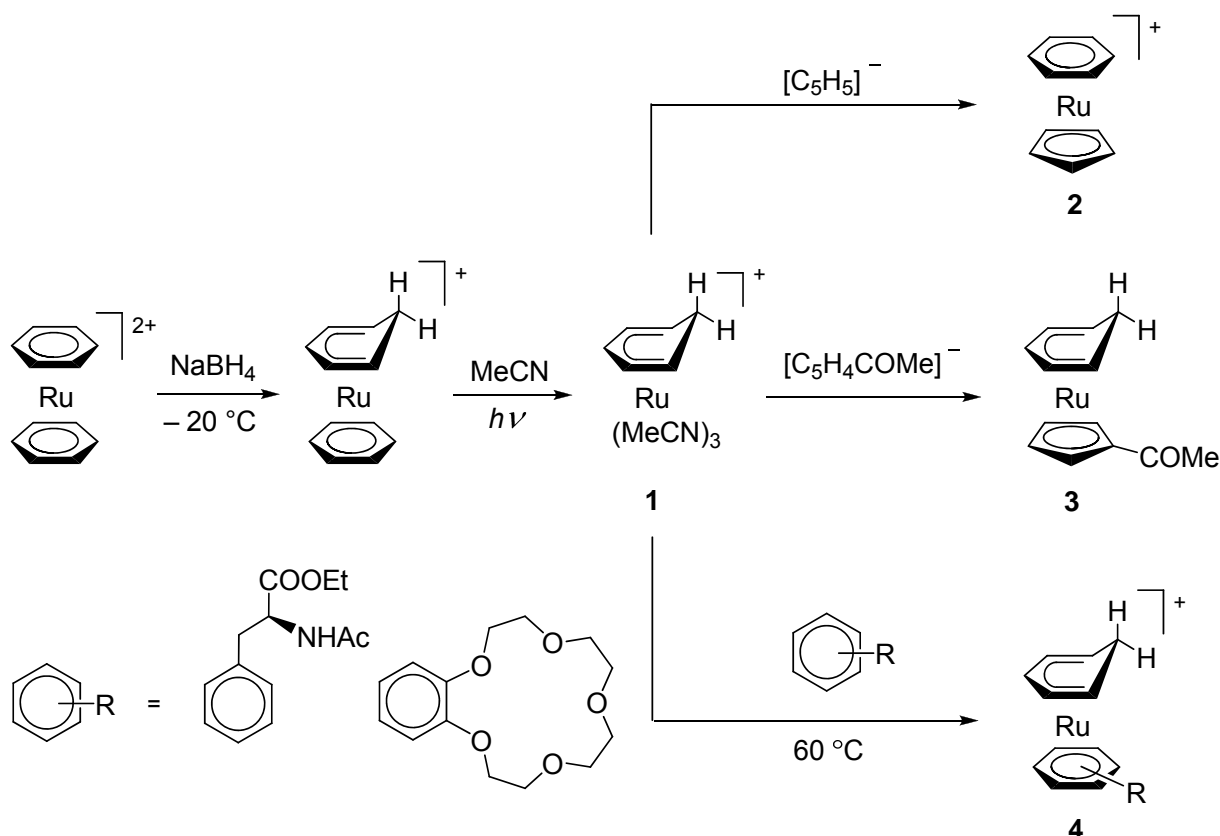
СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА РУТЕНИЯ $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$

ТРИФОНОВА Евгения Александровна

аспирант 1-го года

лаборатория π -комплексов переходных металлов

В настоящее время в металлоорганическом синтезе и катализе широко используются циклопентадиенильные рутениевые комплексы $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) с лабильными ацетонитрильными лигандами. В то же время, химия аналогичных циклогексадиенильных комплексов остается практически не изученной. Нами был синтезирован родоначальный комплекс этого типа $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$ (**1**) и исследованы его реакции с π -лигандами.



Взаимодействие комплекса **1** с циклопентадиенид-анионом неожиданно приводит к образованию бензольного комплекса **2**. В то же время, реакция с ацетилциклопентадиенидом дает ожидаемый циклогексадиенильный комплекс **3**.

По реакции комплекса **1** с электроноакцепторными аренами (1,2-дихлорбензол, бензойная кислота) получить целевые ареновые комплексы не удастся, однако при взаимодействии с электронодонорными аренами были получены соответствующие ареновые комплексы **4** с выходами 53–93%.

На данный момент мы исследуем аналогичные метилзамещенные циклогексадиенильные комплексы рутения.

Руководитель:
Автор:

к.х.н. Д.С. Перекалин
Е.А. Трифонова

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА С ДИФОСФИНЫМИ ЛИГАНДАМИ

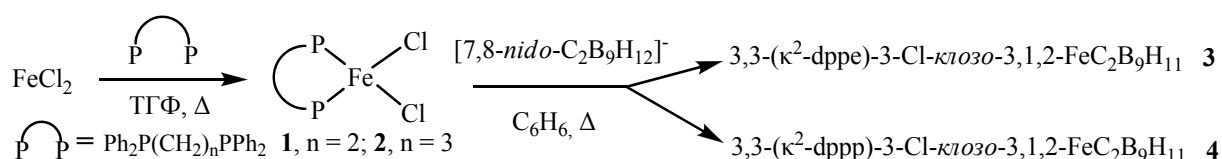
ТЮРИН Антон Павлович

аспирант 2-го года

лаборатория Металлакарборанов переходных металлов

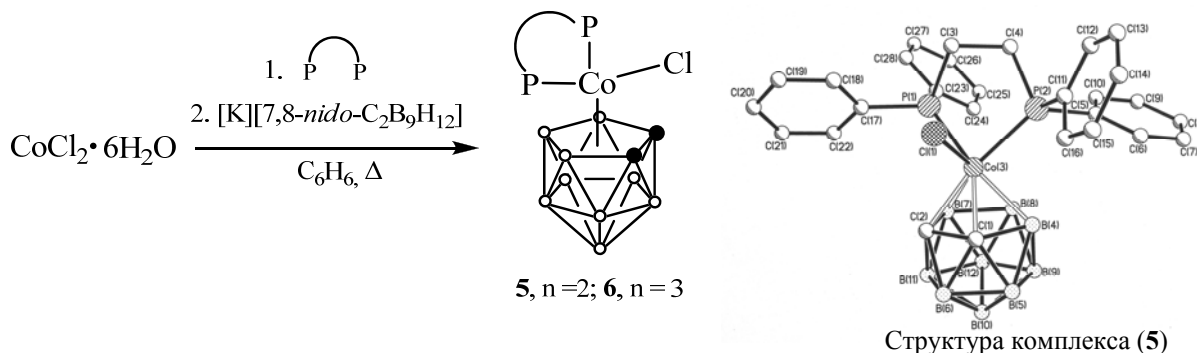
В ряду 12-вершинных *клозо*-рутенакарборанов большинство диамагнитных (18-е) и парамагнитных (17-е) комплексов с дифосфиновыми лигандами являются эффективными катализаторами контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров. Учитывая это, нами была предпринята попытка синтеза их железных и кобальтовых аналогов с дифосфинами, которые, в отличие от широко изученных *коммо*-металлакарборановых кластеров, представлены в литературе лишь единичными примерами. На предыдущем этапе исследования была апробирована методика, представленная на схеме 1.

Схема 1



За отчетный период была изучена каталитическая активность синтезированных соединений (**4**, **5**) в радикальной полимеризации виниловых мономеров (ММА и стирол). Показано, что в отличие от парамагнитных *клозо*-рутенакарборанов парамагнитные комплексы железа **4** и **5** образуют полимерные продукты с высокой молекулярной массой, полидисперсность которых варьировалась от 1,8 до 3,9, что свидетельствовало о неконтролируемом характере процесса. Столь заметное отличие в поведении комплексов аналогичного строения железа и рутения согласуется с данными электрохимического исследования.

Схема 2



Структура комплекса (5)

Методику синтеза ферракарборанов удалось распространить на близкие по строению диамагнитные соединения кобальта. Процесс может быть реализован и без выделения промежуточных комплексов типа 1-2. Строение выделенных комплексов (выход от 16 до 35 %) установлено совокупностью физико-химических методов (ИК, ЯМР, РСА).

Список публикаций:

1. Tyurin A.P., Dolgushin F.M., Smol'yakov A.F., Grishin I.D., Grishin D.F., D'yachihin D.I., Turmina E.S., Chizhevsky I.T. // J. Organomet. Chem. – 2013. – in press.

Руководители:
Автор:

проф., д.х.н. И.Т. Чижевский
А.П. Тюрин

«ГРАДИРНЯ» - НОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ТИП ОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ Cu(II).

ЯЛЫМОВ Алексей Игоревич
аспирант 1-го года
лаборатория Гидридов металлов

Каркасные металлоорганосилоксаны привлекают значительное внимание научных групп по всему миру ввиду необычной молекулярной архитектуры таких соединений, а также различных возможностей их практического использования. В частности, немалое количество работ описывает перспективы использования таких систем в качестве катализаторов различных превращений [1]. К преимуществам использования металлосилоксанов как катализаторов относятся возможности реализации гомо- и гетерогенного механизма катализа, а также высокая стабильность катализаторов. Дополнительно, в состав каркасов легко могут быть введены ионы каталитически активных, но при этом сравнительно недорогих металлов, например, меди. При исследовании каталитических свойств медь-содержащих органосилсесквioxанов мы были заинтересованы в расширении круга изучаемых катализаторов (для установления взаимосвязи «структура-активность»). При этом было известно, что одним из способов получения разнообразных структур каркасных медь-содержащих органосилсесквioxанов является синтез биметаллических (медь/натрий) производных, так, ранее были описаны соединения «глобулярного» [2] и «сэндвичевого» [3] строения.

При проведении широкого цикла работ по исследованию нуклеофильного расщепления полимерного медьсодержащего силоксана органосиланолятом натрия нам удалось выделить ранее неизвестный Cu,Na-содержащий фенолсилсесквioxан. Это соединение получило название «градирня», в связи с характерной молекулярной архитектурой в форме усеченного конуса (рис.1).

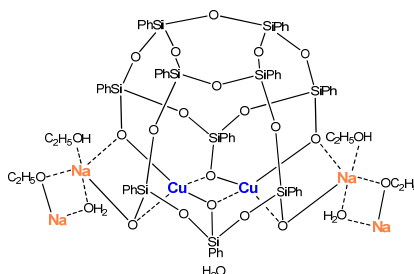


Рисунок 1. Строение медьнатрийфенилсилсесквioxана с каркасом в форме «градирни».

Особенности синтеза, структуры, а также каталитические и магнитные свойства синтезированного соединения будут предметом обсуждения в докладе.

Список литературы:

1. Abbenhuis H.C.L. // Chem. Eur. J. – 2000. – 6. – 1. – 25-32.
2. Игонин В.И., Линдеман С.В., Стручков Ю.Т., Щеголихина О.И., Жданов А.А., Молодцова Ю.А., Разумовская И.В. // Металлоорганическая химия. – 1991. – Т.6. – 1355-1362.
3. Игонин В.А., Линдеман С.В., Стручков Ю.Т., Молодцова Ю.А., Щеголихина О.И., Жданов А.А. Известия Академии наук. Серия химическая. // 1993. - №4. - 752-755.

Руководитель:
Автор:

к.х.н. А.Н. Биляченко
А.И. Ялымов

Сведения об участниках конференции

Авторский указатель

<i>Фамилия, имя, отчество, статус</i>	<i>Лаборатория/группа</i>	<i>Руководитель</i>	<i>Стр.</i>
<i>Алексеева</i> Мальвина Николаевна выпускник 2013г. РХТУ	Физической химии полимеров	к.х.н. А.И. Барабанова	2
<i>Алексенко</i> Валентина Юрьевна аспирант 3-го года	Тиофосфорорганических соединений	д.х.н. В.А. Козлов	35
<i>Алиев</i> Теймур Мовланович аспирант 1-го года	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н., проф. О.А. Фёдорова	15
<i>Ананьев</i> Иван Вячеславович аспирант 3-го года	Квантовой химии	д.х.н., проф. К.А. Лысенко	23
<i>Анисимов</i> Антон Александрович аспирант 1-го года	Кремнийорганических соединений	к.х.н. О.И. Щеголихина	3
<i>Ануфриев</i> Сергей Александрович выпускник 2013г. ВХК РАН	Алюминий- и борорганических соединений	к.х.н. И.Б. Сиваев	36
<i>Архипов</i> Дмитрий Евгеньевич аспирант 3-го года	Рентгеноструктурных исследований	д.х.н. А.А. Корлюков	25
<i>Бабушкина</i> Марина Александровна аспирант 3-го года	Функциональных полимеров	д.х.н. И.А. Хотина к.х.н. А.И. Ковалев	4
<i>Богданов</i> Вячеслав Сергеевич аспирант 3-го года	Металлокомплексной активации малых молекул	к.х.н. В.В. Бурлаков	37
<i>Галкин</i> Константин Игоревич аспирант 3-го года	Химии металакарборанов переходных металлов	д.х.н., проф. И.Т. Чижевский	38
<i>Голуб</i> Игорь Евгеньевич аспирант 2-го года МГУ	Гидридов металлов	д.х.н., доцент В.П. Дядченко к.х.н. О.А. Филиппов	26
<i>Грибанёв</i> Дмитрий Андреевич аспирант 2-го года	Металлокомплексной активации малых молекул	к.х.н. И.А. Тихонова; к.х.н. К.И. Тугашов	39
<i>Дмитриенко</i> Артём Олегович аспирант 2-го года	Рентгеноструктурных исследований	к.х.н. И.С. Бушмаринов	27
<i>Донецкая</i> Светлана Александровна соискатель	Полиариленов	д.х.н., проф. С.Н. Салазкин к.х.н., доцент Л.Н. Мачуленко	5
<i>Жеребкер</i> Кира Яковлевна аспирант 3-го года	Механизмов реакций	к.х.н. А.А. Сименел; д.х.н. Ю.А. Белоусов	48
<i>Козинец</i> Екатерина Михайловна аспирант 3-го года	Гидридов металлов	к.х.н., с.н.с. Н.В. Белкова	41

<i>Колесников</i> Павел Николаевич аспирант 2-го года	Асимметрического катализа	к.х.н. Д.А. Чусов	16
<i>Косенко</i> Ирина Дмитриевна соискатель	Алюминий- и борорганических соединений	к.х.н. И.А. Лобанова д.х.н., проф. В.И. Брегадзе	42
<i>Куликов</i> Виктор Николаевич выпускник 2013г. РХТУ	Механизмов реакций	д.х.н. Ю.А. Белоусов; к.х.н. А.Н. Родионов	44
<i>Ларионов</i> Владимир Анатольевич аспирант 2-го года	Асимметрического катализа	д.х.н. В.И. Малеев	17
<i>Лубенцова</i> Ксения Игоревна аспирант 1-го года	Стереохимии сорбционных процессов	д.х.н., доцент А.В. Пастухов	6
<i>Лучкин</i> Евгений Владимирович аспирант 1-го года	Наполненных полимерных систем	д.х.н., проф. А.П. Краснов	7
<i>Михайлова</i> Зоя Александровна аспирант 1-го года	Фторорганических соединений	д.х.н. С.М. Игумнов	18
<i>Николаева</i> Марина Алексеевна аспирант 1-го года	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н., проф. О.А. Федорова	29
<i>Озолин</i> Дмитрий Владимирович аспирант 1-го года	Стереохимии сорбционных процессов	д.х.н. С.Е. Любимов	45
<i>Осипова</i> Елена Юрьевна аспирант 3-го года	Механизмов реакций	к.х.н. А.А. Сименел; д.х.н. Ю.А. Белоусов	46
<i>Павлов</i> Александр Александрович аспирант 1-го года	Ядерного магнитного резонанса	к.х.н. В.В. Новиков д.х.н., проф. Я.З. Волошин	28
<i>Понкратов</i> Денис Олегович аспирант 3-го года	Высокомолекулярных соединений	к.х.н., доцент А.С. Шаплов;	9
<i>Родионов</i> Илья Александрович аспирант 1-го года	Физической Химии Полимеров	д.х.н. М.М.Фельдштейн д.х.н. М.Л.Кештов	10
<i>Самарская</i> Алина Сергеевна аспирант 2-го года	Тонкого органического синтеза	д.х.н., проф. В.Н. Калинин к.х.н., с.н.с. И.А. Черепанов	47
<i>Самойличенко</i> Юрий Владимирович аспирант 2-го года	Асимметрического катализа	д.х.н., проф. Ю.Н. Белоконь	19
<i>Сергеева</i> Антонина Николаевна аспирант 3-го года	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н., проф О.А. Фёдорова;	29
<i>Силантьев</i> Глеб Александрович аспирант 2-го года	Гидридов металлов	д.х.н., проф Е.С. Шубина; д.х.н. Н.В. Белкова	30
<i>Смольяков</i> Александр Фёдорович аспирант 3-го года	Рентгеноструктурных исследований	к.х.н. Ф.М. Долгушин	31

<i>Сорокина</i> Светлана Анатольевна аспирант 1-го года	Макромолекулярной химии	к.х.н., доцент З.Б. Шифрина	11
<i>Титов</i> Алексей Александрович аспирант 2-го года	гидридов металлов	д.х.н., проф. Е.С. Шубина; к.х.н. О.А. Филиппов	32
<i>Трифонов</i> Евгения Александровна аспирант 1-го года	π -Комплексов переходных металлов	к.х.н. Д.С. Перекалин	48
<i>Тюрин</i> Антон Павлович аспирант 2-го года	Химии металакарборанов переходных металлов	д.х.н., проф. И.Т. Чижевский	49
<i>Цедилин</i> Андрей Михайлович аспирант 2-го года	Механизмов реакций	д.х.н., проф. Ю.А. Борисов; к.х.н. С.С. Киселёв	33
<i>Цыцук</i> Ирина Евгеньевна выпускник 2013г. РХТУ	Экологической химии	к.х.н. Д.В. Воробьева	20
<i>Эльманович</i> Игорь Владимирович аспирант 2-го года	Физической химии полимеров	д.ф.-м.н. М.О. Галлямов	12
<i>Юзик-Климова</i> Екатерина Юрьевна аспирант 2-го года	Макромолекулярной химии	к.х.н., доц. З.Б. Шифрина	13
<i>Ягафаров</i> Нияз Закиевич аспирант 1-го года	Асимметрического катализа	к.х.н. Д.А. Чусов	21
<i>Яльмов</i> Алексей Игоревич аспирант 1-го года	Гидридов металлов	к.х.н. А.Н. Биляченко	50