

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

ВЕСНЯНКА-2014

7-11 апреля

Сборник тезисов докладов
и содокладов



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

Содержание

Расписание конференции..... iv

Тезисы докладов участников

Секция «Химия элементоорганических соединений»

<i>С.А. Ануфриев. Синтез новых функциональных производных нидо-карборана.....</i>	<i>02</i>
<i>С.И. Бобровский. Синтез биядерных металлокарборанов переходных металлов.....</i>	<i>04</i>
<i>А.И. Возняк. Метод синтеза и реакционная способность фторароматических производных цинка.....</i>	<i>06</i>
<i>Д.А. Грибанев. Комплексообразование трёхртутного антикрауна (o-C₆F₄Hg)₃ с азакраунами и сульфат-анионом.....</i>	<i>08</i>
<i>К.Я. Жеребкер. Синтез гетероциклических производных ферроцена.....</i>	<i>10</i>
<i>З.А. Михайлова. Клатрохелаты железа (II) с реберными функционализирующими заместителями.....</i>	<i>12</i>
<i>Д.В. Озолин. Асимметрическое металлокомплексное гидрирование гетероциклических соединений и фосфонатов с участием лигандов фосфитного типа.....</i>	<i>14</i>
<i>Е.С. Осипова. Диводородные связи с участием пинцерных гидридов металлов 10 группы (PCP)MН (M=Ni, Pd) и перенос протона при взаимодействии с ХН- и МН-кислотами...</i>	<i>16</i>
<i>Е.Ю. Осипова. Ферроценсодержащие порфирины. Синтез и свойства. (предзащита)...</i>	<i>18</i>
<i>А.С. Самарская. Элементоорганические производные сиднониминов (предзащита).....</i>	<i>20</i>
<i>Е.А. Трифонова. Синтез сэндвичевых комплексов рутения с диенильными лигандами.....</i>	<i>22</i>
<i>А.П. Тюрин. Фосфиновые комплексы кобальта и никеля на основе нидо-5,6-дикарбадекаборана: синтез, строение и свойства.....</i>	<i>24</i>
<i>Н.В. Швыдкий. Замещение нафталина в комплексе рутения [Cp*Ru(C₁₀H₈)]PF₆.....</i>	<i>26</i>
<i>А.И. Ялымов. Особенности синтеза, структуры и свойств каркасных силсесквиоксанов, содержащих ионы Си(II), Ni(II), Со(II)</i>	<i>28</i>

Секция «Органическая и биоорганическая химия»

<i>Т.М. Алиев. Фотохимические реакции краунсодержащих стирилазинов и их комплексов с катионами металлов.....</i>	<i>31</i>
<i>Е.В. Беляева. Синтез порфиринов с полифторированными заместителями в мезо-положении.....</i>	<i>33</i>
<i>А.Н. Бурдина. Биологически активные пептиды, выделенные из укропа пахучего Anethum graveolens L.</i>	<i>35</i>
<i>М.А. Захарко. Синтез бис(хромофорных) систем на основе производных 1,8-нафталимида.....</i>	<i>37</i>
<i>П.Н. Колесников. Новая атом-экономичная реакция восстановительного присоединения.....</i>	<i>39</i>
<i>В.А. Ларионов. Хиральные положительно заряженные металлокомплексы как катализаторы асимметрических превращений (предзащита)</i>	<i>41</i>

<i>А.Ю. Лебедева. Синтез, комплексообразование и исследование переноса энергии в комплексах моно- и бисстириловых красителей.....</i>	43
<i>Е.В. Прохорова. Ферроценилалкилкарбонаты в реакциях ферроценилалкилирования.....</i>	45
<i>Ю.А. Рулев. Полимерные сетки на основе хиральных металлокомплексов.....</i>	47
<i>Ю.В. Самойличенко. Синтез новых хиральных полиолов на основе структуры BINOL и их использование в асимметрическом катализе.....</i>	49
<i>Р.М. Тихов. Получение новых фармакологически значимых 1-адамантилпиперидинов.....</i>	51
<i>И.Е. Цыцук. Металлокарбеноидная C-H функционализация в синтезе CF₃-содержащих ароматических и гетероароматических соединений.....</i>	53
<i>Н.З. Ягафаров. Реакции восстановительного аминирования на основе монооксида углерода.....</i>	55

Секция «Высокомолекулярные соединения»

<i>А.А. Анисимов. Синтез компонентов для кремнийорганических ротаксанов.....</i>	58
<i>М.А. Бабушкина. Разветвленные полифенилены: синтез и спектральные исследования (предзащита)</i>	60
<i>К.Е. Бовальдинова. Адгезионные свойства стехиометрического комплекса поли-(N-винилкапролактама) с олигомерным полиэтиленгликолем.....</i>	62
<i>А.С. Горская. Люминесцентные полимеры с центром ветвления 1,3,5-трифенилзамещённое бензольное кольцо.....</i>	64
<i>С.А. Донецкая. Фенолформальдегидные новолаки, содержащие одновременно фталидные и фталимидиновые группы, в качестве соолигомеров для получения шишитых фталидфталимидинсодержащих сополимеров с улучшенными характеристиками.....</i>	66
<i>К.И. Лубенцова. Композитные сорбенты на основе сверхшишитых полистиролов и стирол-дивинилбензольных анионитов с нанодисперсными оксигидроксидами железа. Сорбция фосфатов, арсенатов и ионов тяжелых металлов.....</i>	68
<i>С.М. Морозова. Ионные конденсационные полимеры.....</i>	70
<i>С.А. Сорокина. Изучение способности катионных пиридилфениленовых дендримеров разрушать белковые агрегаты.....</i>	72
<i>И.В. Эльманович. Развитие подходов к оптимизации состава и структуры активного слоя электрода фосфорнокислотного топливного элемента с полимерной матрицей (предзащита)</i>	74
<i>Е.Ю. Юзик-Климова. Магнитоотделяемые каталитические системы на основе ароматических дендронов и наночастиц оксида железа.....</i>	76

Секция «Физическая химия»

<i>И.С. Арзуманян. Сканирующая зондовая микроскопия конститутивной кислотой фосфатазы при различных концентрациях.....</i>	79
<i>А.Г. Белецкий. Получение и обработка АСМ-изображений на примере пиролитического графита.....</i>	81
<i>И.Е. Голуб. Диводородные связи с участием гидридных комплексов бора: спектральное и теоретическое исследование (предзащита)</i>	83

<i>А.О. Дмитриенко. Получение высокоточных структурных данных методом порошковой рентгеновской дифракции (предзащита)</i>	<i>85</i>
<i>А.А. Павлов. Парамагнитные клатрохелаты кобальта(II) — зонды для исследования структур макромолекул.....</i>	<i>87</i>
<i>А.Н. Сергеева. Флуоресцентные и фотохромные системы на основе 1,8-нафталимида (предзащита)</i>	<i>89</i>
<i>Г.А. Силантьев. Исследование внутри- и межмолекулярных взаимодействий с участием гидридов переходных металлов и их влияния на структуру и реакционную способность (предзащита)</i>	<i>91</i>
<i>А.А. Титов. Комплексообразование тримерных макроциклических пиразолов серебра (I) и меди (I) с органическими и металлоорганическими основаниями (предзащита)</i>	<i>93</i>
<i>Сведения об участниках конференции. Авторский указатель.....</i>	<i>95</i>

Расписание конференции

7 апреля понедельник	<p>10:00 Открытие конференции</p> <p><i>В.А. Ларионов. Хиральные положительно заряженные металлокомплексы как катализаторы асимметрических превращений (предзащита)</i></p> <p><i>Е.Ю. Осипова. Ферроценсодержащие порфирины. Синтез и свойства. (предзащита)</i></p> <p><i>М.А. Бабушкина. Разветвленные полифенилены: синтез и спектральные исследования (предзащита)</i></p> <p><i>А.Н. Сергеева. Флуоресцентные и фотохромные системы на основе 1,8-нафталимида (предзащита)</i></p> <p>Секция «Органическая и биоорганическая химия»</p> <p><i>Ю.А. Рулев. Полимерные сетки на основе хиральных металлокомплексов Содоклад – К.А. Бовальдинова</i></p> <p><i>А.Ю. Лебедева. Синтез, комплексообразование и исследование переноса энергии в комплексах моно- и бисстириловых красителей Содоклад – А.В. Бурдина</i></p> <p>15:00 Секция «Физическая химия»</p> <p><i>И.Е. Голуб. Диводородные связи с участием гидридных комплексов бора: спектральное и теоретическое исследование (предзащита)</i></p> <p><i>Г.А. Силантьев. Исследование внутри- и межмолекулярных взаимодействий с участием гидридов переходных металлов и их влияния на структуру и реакционную способность (предзащита)</i></p> <p><i>А.А. Титов. Комплексообразование тримерных макроциклических пиразолатов серебра (I) и меди (I) с органическими и металлоорганическими основаниями (предзащита)</i></p>
8 апреля вторник	<p>10:00 Секция «Высокомолекулярные соединения»</p> <p><i>А.С. Горская. Люминесцентные полимеры с центром ветвления 1,3,5-трифенилзамещённое бензольное кольцо Содоклад – Е.В. Прохорова</i></p> <p><i>К.Е. Бовальдинова. Адгезионные свойства стехиометрического комплекса поли(N-винилкапролактама) с олигомерным полиэтиленгликолем Содоклад – Н.В. Швыдкий</i></p> <p><i>С.М. Морозова. Ионные конденсационные полимеры Содоклад – И.Е. Цыщук</i></p> <p><i>С.А. Сорокина. Изучение способности катионных пиридилфениленовых дендримеров разрушать белковые агрегаты Содоклад – А.И. Яльмов</i></p> <p><i>С.А. Донецкая. Фенолформальдегидные новолаки, содержащие одновременно фталидные и фталимидиновые группы, в качестве соолигомеров для получения сшитых фталидфталимидинсодержащих сополимеров с улучшенными характеристиками Содоклад – З.А. Михайлова</i></p>

8 апреля вторник	<p>15:00 Секция «Физическая химия»</p> <p><i>А.О. Дмитриенко. Получение высокоточных структурных данных методом порошковой рентгеновской дифракции (предзащита)</i></p> <p><i>И.С. Арзуманян. Сканирующая зондовая микроскопия конститутивной кислот фосфатазы при различных концентрациях</i> Содоклад – К.И. Лубенцова</p> <p><i>А.Г. Белецкий. Получение и обработка АСМ-изображений на примере пиролитического графита</i> Содоклад – С.И. Бобровский</p> <p><i>А.А. Павлов. Парамагнитные клатрохелаты кобальта(II) — зонды для исследования структур макромолекул</i> Содоклад – Т.М. Алиев</p>
9 апреля среда	<p>10:00 Секция «Высокомолекулярные соединения»</p> <p><i>А.А. Анисимов. Синтез компонентов для кремнийорганических ротаксанов</i> Содоклад – Е.А. Трифонова</p> <p><i>К.И. Лубенцова. Композитные сорбенты на основе сверхсшитых полистиролов и стирол-дивинилбензолных анионитов с нанодисперсными оксигидроксидами железа. Сорбция фосфатов, арсенатов и ионов тяжелых металлов</i> Содоклад – Ю.А. Рулев</p> <p><i>И.В. Эльманович. Развитие подходов к оптимизации состава и структуры активного слоя электрода фосфорнокислотного топливного элемента с полимерной матрицей (предзащита)</i></p> <p><i>Е.Ю. Юзик-Климова. Магнитоотделяемые каталитические системы на основе ароматических дендронов и наночастиц оксида железа</i> Содоклад – П.Н. Колесников</p> <p>15:00 Секция «Органическая и биоорганическая химия»</p> <p><i>Т.М. Алиев. Фотохимические реакции краунсодержащих стирилазинов и их комплексов с катионами металлов</i> Содоклад – С.А. Сорокина</p> <p><i>Н.З. Ягафаров. Реакции восстановительного аминирования на основе монооксида углерода</i> Содоклад – А.И. Возняк</p> <p><i>Е.В. Беляева. Синтез порфиринов с полифторированными заместителями в мезо-положении</i> Содоклад – С.А. Донецкая</p> <p><i>Р.М. Тихов. Получение новых фармакологически значимых 1-адамантилпиперидинов</i> Содоклад – А.Ю. Лебедева</p> <p><i>Е.В. Прохорова. Ферроценилалкилкарбонаты в реакциях ферроценилалкилирования</i> Содоклад – Е.С. Осипова</p>

10 апреля
четверг**10:00 Секция «Химия элементоорганических соединений»**

А.П. Тюрин. Фосфиновые комплексы кобальта и никеля на основе нидо-5,6-дикарбадекаборана: синтез, строение и свойства

Содоклад – Е.Ю. Юзик-Климова

С.И. Бобровский. Синтез биядерных металлокарборанов переходных металлов

Содоклад – Е.В. Беляева

Е.А. Трифонова. Синтез сэндвичевых комплексов рутения с диенильными лигандами

Содоклад – К.Я. Жеребкер

*Н.В. Швыдкий. Замещение нафталина в комплексе рутения $[Cp^*Ru(C_{10}H_8)]PF_6$*

Содоклад – А.А. Павлов

Д.А. Грибанев. Комплексообразование трёхртутного антикрауна $(o-C_6F_4Hg)_3$ с азакраунами и сульфат-анионом

Содоклад – И.С. Армазумян

15:00 Секция «Органическая и биоорганическая химия»

П.Н. Колесников. Новая атом-экономичная реакция восстановительного присоединения

Содоклад – Д.В. Озолин

Ю.В. Самойличенко. Синтез новых хиральных полиолов на основе структуры BINOL и их использование в асимметрическом катализе

Содоклад – А.А. Анисимов

И.Е. Цыцук. Металлокарбеноидная C-H функционализация в синтезе CF_3 -содержащих ароматических и гетероароматических соединений.

Содоклад – С.А. Ануфриев

*А.Н. Бурдина. Биологически активные пептиды, выделенные из укропа пахучего *Anethum graveolens* L.*

Содоклад – А.С. Горская

М.А. Захарко. Синтез бис(хромофорных) систем на основе производных 1,8-нафталимида

Содоклад – Р.М. Тихов

11 апреля пятница	<p>10:00 Секция «Химия элементоорганических соединений»</p> <p><i>З.А. Михайлова. Кластрохелаты железа (II) с реберными функционализирующими заместителями</i> Содоклад – Н.З. Ягафаров</p> <p><i>А.И. Ялымов. Особенности синтеза, структуры и свойств каркасных силсесквиоксидов, содержащих ионы Си(II), Ni(II), Со(II)</i> Содоклад – Ю.В. Самойличенко</p> <p><i>Е.С. Осипова. Диводородные связи с участием пинцерных гидридов металлов 10 группы (PCP)MH (M=Ni, Pd) и перенос протона при взаимодействии с ХН- и МН-кислотами</i> Содоклад – М.А. Захарко</p> <p><i>А.И. Возняк. Метод синтеза и реакционная способность фторароматических производных цинка</i> Содоклад – А.Г. Белецкий</p> <p><i>С.А. Ануфриев. Синтез новых функциональных производных нидо-карборана</i> Содоклад – С.М. Морозова</p> <p>15:00 Секция «Химия элементоорганических соединений»</p> <p><i>К.Я. Жеребкер. Синтез гетероциклических производных ферроцена</i> Содоклад – А.П. Тюрин</p> <p><i>Д.В. Озолин. Асимметрическое металлокомплексное гидрирование гетероциклических соединений и фосфонатов с участием лигандов фосфитного типа</i> Содоклад – Д.В. Грибанев</p> <p><i>А.С. Самарская. Элементоорганические производные сиднониминов (предзащита)</i></p>
----------------------	--

Секция
«Химия элементоорганических
соединений»

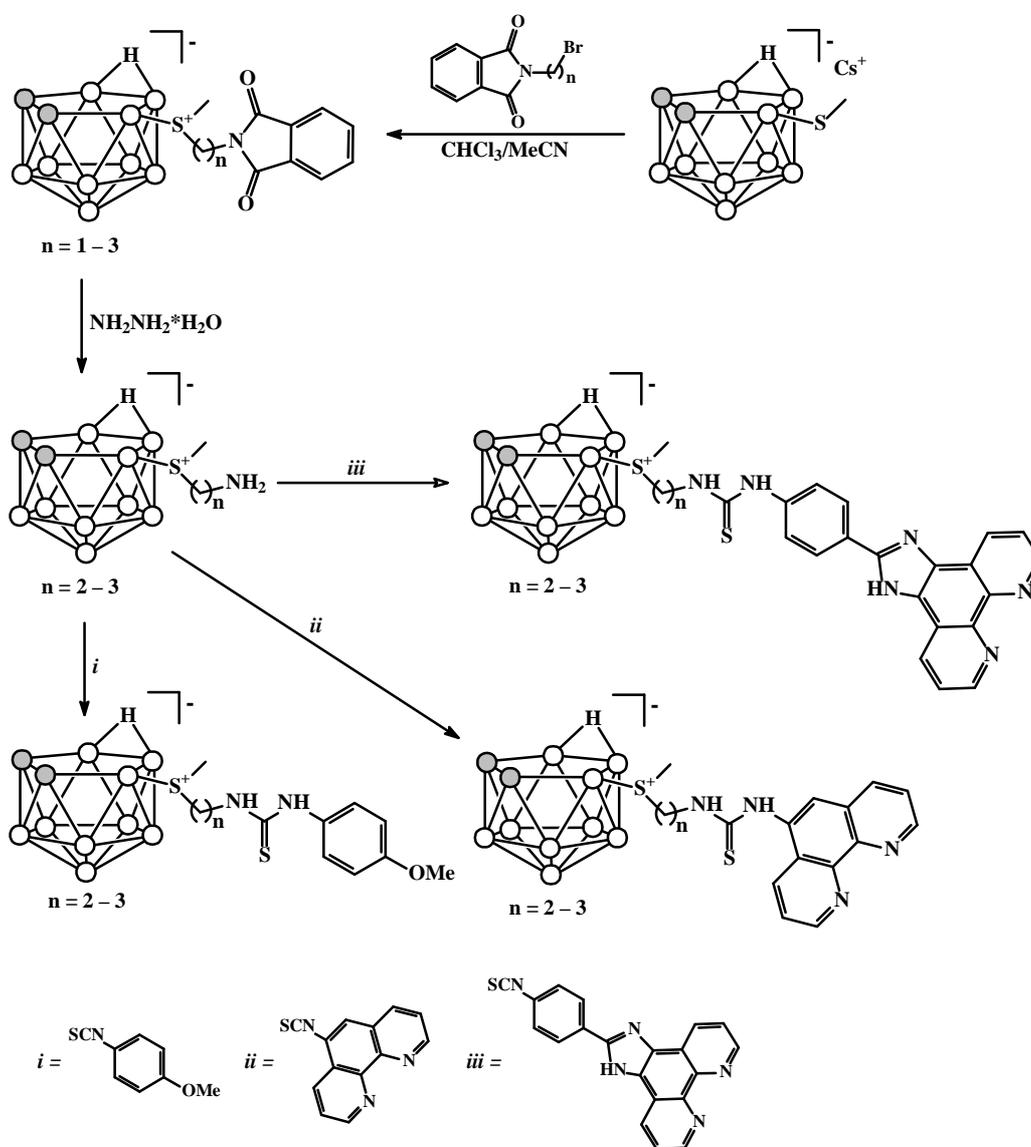
СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИДО-КАРБОРАНА

АНУФРИЕВ Сергей Александрович

аспирант 1-го года

лаборатория Аллюминий- и борганических соединений

Соединения на основе гидридов бора представляют интерес в различных областях, от фармацевтики до полупроводниковых материалов. Для этого требуется функционализация борного остова. В настоящей работе предложен синтез аминов на основе *нидо*-карборана путем алкилирования $[9\text{-SMe-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ рядом *N*-замещенных производных фталимида с различной длиной алкильной цепи. Полученные амины были введены в реакции с изотиоцианатами производных фенантролина для получения соответствующих замещенных тиомочевин, которые являются потенциальными интеркаляторами ДНК.



Руководитель:

Автор:

к.х.н. И.Б.Сиваев

С.А.Ануфриев

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ НИДО-КАРБОРАНОВ

МОРОЗОВА Софья Михайловна

аспирантка 1-го года

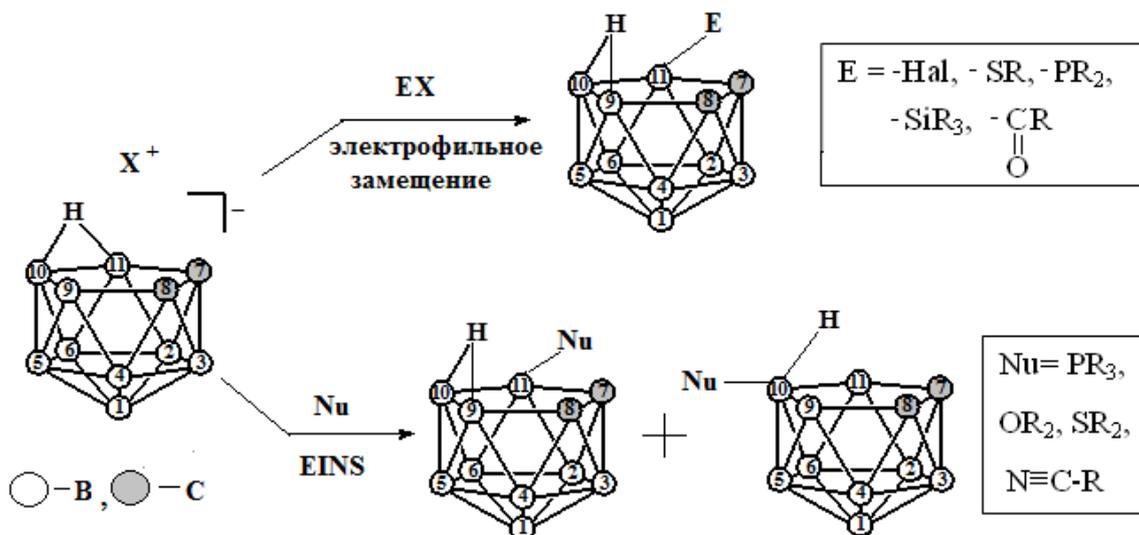
02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Ануфриева Сергея Александровича

Карбораны представляют собой полиэдрические структуры, состоящие из атомов бора и углерода. Благодаря наличию многоцентровых электронно-дефицитных скелетных связей с высокой степенью делокализации электронной плотности, карбораны обладают необычными свойствами, такими как высокая химическая и термическая устойчивость, кинетическая стабильность боранового кластера, ярко выраженная тенденция к реакциям ароматического замещения [1]. В настоящее время, производные карборанов имеют широкий спектр использования: медицина, катализ, композиционные материалы и др. [2]

Производные *нидо*-карборанов представляют больший интерес для медицины в виду их повышенной водорастворимости относительно производных *клозо*-карборана. В связи с этим, возникает необходимость поиска путей функционализации карборанового остова. Существует два основных способа получения производных *нидо*-карборана: функционализация *клозо*-структуры с последующим переводом ее в *нидо*-форму или модификация непосредственно самого *нидо*-карборана. Первый путь является хорошо изученным и приводит к производным карборана с заместителем при атоме углерода или атомах бора в положениях 5, 6 [1]. Второй путь интересен тем, что позволяет синтезировать производные *нидо*-карборана с заместителями при других атомах бора, с возможностью контроля положения заместителя (9/11 или 10).

В данном литературном исследовании рассмотрены характерные для *нидо*-карборана реакции: электрофильное замещение, схожее по механизму с ароматическим [4], и электрофильно-индуцированное нуклеофильное замещение (EINS - electrophile-induced nucleophilic substitution) [2,3]. На рисунке представлены схемы этих реакций.



Список литературы:

1. Граймс Р., Карбораны, пер. с англ., Захарова В. В., Жигач А. Ф. // М. – 1974. – С. 22-23, 81, 150.
2. Stogniy M. Yu., Abramova E. N. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2007. – Vol. 72 – P. 1676-1688.
3. Frank R., Adhikari A. K. et al. // Chem. Eur. J. – 2014. – Vol. 20. – P. 1440-1446.
4. Захаркин Л.И., Грандберг Н.В., Антонович В.А. // Изв. Акад. Наук СССР, Сер. хим. – 1976 – Том 8. – С. 1830-1833.

Содокладчик:

Основной докладчик:

С.М.Морозова

С.А.Ануфриев

КОМПЛЕКСЫ КЛОЗО-РОДАКАРБОРАНОВ

БЕЛЯЕВА Елизавета Викторовна

аспирант 1-го года

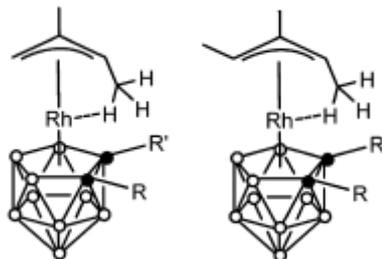
02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Бобровского Сергея Игоревича

Комплексы клозо-родакарборанов представляют интерес в качестве прекурсоров для получения различных катализаторов. Металлокарбораны применяют в реакциях каталитического гидрирования, гидроформилирования, циклопропанирования и др.. Однако изучение их структуры и свойств интересно не только с точки зрения каталитической химии, но также и развития химии комплексов переходных металлов.

Каталитическая активность комплексов металлокарборанов известна с 80-х годов прошлого века. И на настоящий момент изучено множество комплексов с различными лигандами, как правило фосфинового типа. Варьированием структуры лигандов удается добиться полной конверсии исходных соединений, высоких выходов, а также энантиоселективности реакций (при использовании хиральных фосфиновых лигандов). Такие показатели являются одними из самых высоких в ряду родиевых катализаторов. Также стоит отметить, что реакции проходят в мягких условиях и с небольшим количеством катализатора[1].

В связи с этим представляет интерес поиск новых простых и эффективных способов синтеза комплексов металлокарборанов, а также изучение их структуры. Например, в применении к гомогенному катализу интересным и важным свойством является агостическое взаимодействие в комплексах с аллильными лигандами[2].



Авторами был получен ряд новых аллильных клозо-родакарборанов, изучена их структура методом РСА и каталитическая активность в реакции гидроформилирования алкенов.

Список литературы:

- Leonid S. Alekseev, Sergey E. Lyubimov, Fedor M. Dolgushin, Valentin V. Novikov, Vadim A. Davankov, and Igor T. Chizhevsky, New Rhodacarborane-Phosphoramidite Catalyst System for Enantioselective Hydrogenation of Functionalized Olefins and Molecular Structure of the Chiral Catalyst Precursor [3,3-((S)-PipPhos)2-3-H-1,2-(o-xylene)-closo-3,1,2-RhC₂B₉H₉]. *Organometallics*, **2011**, *30*, 1942–1950
- Konstantin I. Galkin, Sergey E. Lubimov, Ivan A. Godovikov, Fedor M. Dolgushin, Alexander F. Smol'yakov, Elena A. Sergeeva, Vadim A. Davankov, and Igor T. Chizhevsky, New Acyclic (π -Allyl)-closo-rhodacarboranes with an Agostic CH₃...Rh Bonding Interaction That Operate as Unmodified Rhodium-Based Catalysts for Alkene Hydroformylation, *Organometallics*, **2012**, *31*, 6080-6084

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

Е.В. Беляева
С.И. Бобровский

МЕТОД СИНТЕЗА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИНКА

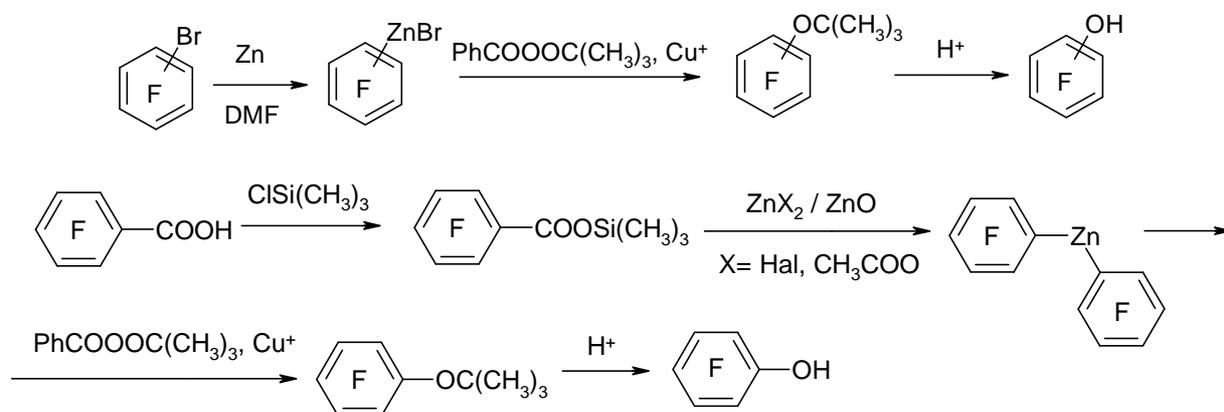
ВОЗНЯК Алена Игоревна

аспирантка 1-го года

лаборатория Фторорганических соединений

Химия алкил- и арилэлементорганических соединений хорошо изучена, и многие из них нашли широкое практическое применение (реактивы Гриньяра, ферроцены, карбораны и т.д.). В то же время химия перфторалкил- и перфторарилэлементорганических соединений по сравнению с ними изучена недостаточно, что связано с их малодоступностью. Лаборатория взяла на себя задачу разработать новые методы синтеза перфторалкил- и перфторарилэлементорганических соединений и исследовать их свойства.

В настоящей работе мы получили фторароматические производные цинка из доступных реагентов, таких как фторароматические бромиды и перфторароматические кислоты, и изучили реакцию их окисления до соответствующих фенолов.



Были разработаны два новых способа получения пентафторфенола. Пентафторфенол и его производные находят широкое применение для создания полимеров, обладающих уникальными свойствами, синтеза аминокислот, пептидов и нуклеозидов, являющихся интермедиатами в синтезе противоопухолевых агентов, ингибиторов ВИЧ, в качестве компонентов металлоценовых каталитических систем для полимеризации олефинов. Известные промышленные способы получения пентафторфенола в настоящий момент не могут использоваться ввиду запрета на производство основного исходного реагента - гексахлорбензола. Разработанные методы нашли применение в индустрии в масштабах десятков килограммов.

Список публикаций:

1. Заявка на патент РФ №2013150270 от 12.11.2013

Руководитель: _____
Автор: _____

с.н.с., д.х.н. С.М. Игумнов
А.И. Возняк

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИНКА И КАДМИЯ

БЕЛЕЦКИЙ Александр Геннадиевич

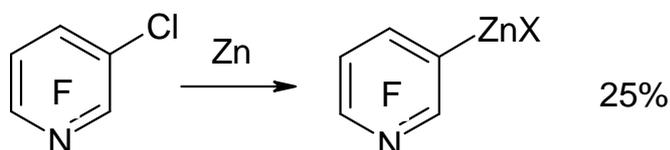
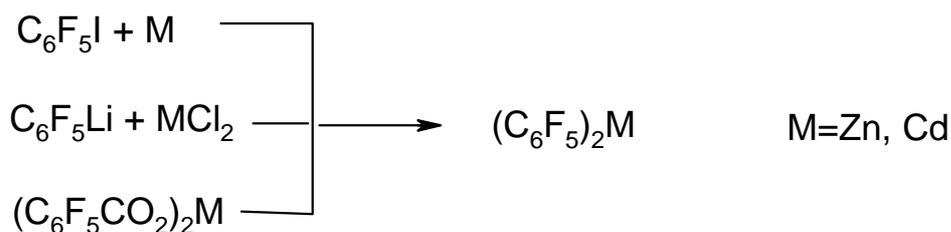
аспирант 1-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Возняк Алены Игоревны

Фторорганические соединения получили широкое развитие в 30-х годах прошлого века. На данный момент фторорганические соединения используются при получении негорючих термостойких неокисляющихся смазочных масел, гидравлических жидкостей, пластмасс (в частности тефлона), термостойких каучуков, покрытий, пламягасящих веществ, материалов для электрооборудования, хладагентов (фреона). Также, на их основе изготавливаются некоторые медицинские материалы: искусственные сосуды, клапаны для сердца, заменители крови (перфторан) [1].

Бис(пентафторфенил)цинк и -кадмий были получены прямой реакцией иодпентафторбензола с цинком и кадмием при 200°C, реакцией обмена пентафторфениллития или реактива Гриньяра с хлоридами цинка или кадмия и декарбоксилацией бис(пентафторбензоатов) цинка или кадмия. Также Сатори и Платоновым были получены тетрафторпиридил цинковые реагенты [2].



В 1973 г Эванс сообщил, что цинк реагирует непосредственно с иодпентафторбензолом в различных растворителях, таких как ТГФ, диэтиловый эфир, глимы, ДМФА и ДМСО, давая пентафторфенилцинковые производные [3]. Аналогично ведет себя бромпентафторбензол. Подобным же образом пентафторфенилкадмиевый реагент может быть получен взаимодействием иодпентафторбензола с кадмием [3]. Науманом также показано, что бис(пентафторфенил)цинк или кадмий могут быть получены с количественным выходом взаимодействием иодпентафторбензола с Me_2M , где $\text{M}=\text{Zn}$ или Cd в глиме [4].

Список литературы:

1. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора / под ред. А.П.Сергеева. – пер. с чешского Ю.И.Вайнштейн. // М.: Госхимиздат – 1961
2. D.J.Burton, Z.Y.Yang, P.A.Morken // Tetrahedron – 1994 – Vol.50 – P.2993-3063
3. Evans, D.F.; Phillips, R.F. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1973 – P.978-981
4. Lange, H.; Naumann, D. J. // Fluorine Chem. – 1984 – Vol.26 – P.435-444.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

А.Г.Белецкий

А.И.Возняк

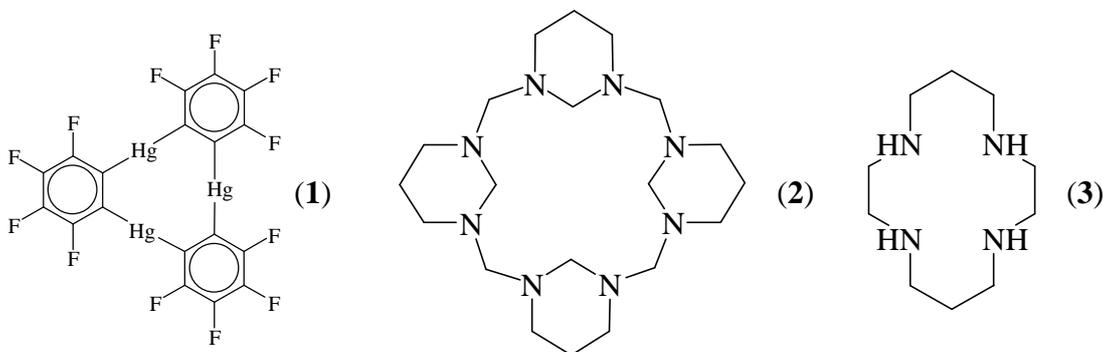
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТРЕХРТУТНОГО АНТИКРАУНА (*o*-C₆F₄Hg)₃ С АЗАКРАУНАМИ И СУЛЬФАТ-АНИОНОМ

ГРИБАНЕВ Дмитрий Андреевич

Аспирант 3-го года

Лаборатория металлокомплексной активации малых молекул

Взаимодействием трёхртутного антикрауна (*o*-C₆F₄Hg)₃ (**1**) с тетра(*трет*-бутил)-фталоцианином (ТБФЦ) (**2**), тетрафенилпорфирином (ТФП) и октаазациклогексадеканом (ОАЦГ) синтезированы первые комплексы азакраунов с антикрауном: $\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2(\text{ТБФЦ})\}$, $\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3](\text{ТФП})\}$ и $\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2(\text{ОАЦГ})(\text{H}_2\text{O})_2\}$. По данным РСА, комплекс с ОАЦГ представляет собой двухпалубный сэндвич, содержащий одну молекулу азакрауна и две молекулы воды в пространстве между плоскостями ртутных макроциклов. Обнаружено, что при взаимодействии **1** с 1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом (**3**) в CH₂Cl₂ под Ag происходит отщепление HCl от молекулы CH₂Cl₂ под действием **1** как льюисовой кислоты и **3** как основания Льюиса. При этом генерируется, по видимому, монохлоркарбен и образуется необычный комплекс $\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2\text{Cl}_2[(\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_2]\}$, содержащий одну молекулу дипротонированного азакрауна **3** в форме двухзарядного катиона и два хлорид аниона в пространстве между плоскостями ртутных макроциклов.



Ранее нами было показано, что при взаимодействии **1** с $[\text{PPh}_3\text{Me}]_2[\text{SO}_4]$ в этаноле образуется сэндвичевый комплекс этого трёхртутного макроцикла с сульфат-анионом: $[\text{PPh}_3\text{Me}]_2\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2(\text{SO}_4)\}$ (**4**) [1]. В отчетный период мы обнаружили, что если эту реакцию проводить в CH₂Cl₂ в течение длительного времени, то получается уникальный комплекс $[\text{PPh}_3\text{Me}]_2\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3][(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4](\text{SO}_4)\}$ (**5**), содержащий одну молекулу исходного трёхртутного антикрауна и одну молекулу четырёхртутного антикрауна (*o*-C₆F₄Hg)₄ на один сульфат-анион. По данным РСА, комплекс **5** имеет структуру клиновидного двухпалубного сэндвича, в котором сульфат-анион координирован как с исходным **1**, так и с четырёхртутным макроциклом (*o*-C₆F₄Hg)₄, образовавшимся из **1** под действием сульфат-аниона.

Далее оказалось, что если эту реакцию проводить при кипячении в дихлорэтаноле с избытком $[\text{PPh}_3\text{Me}]_2[\text{SO}_4]$ в течение 7 ч, то с выходом 85% образуется комплекс сульфат-аниона с двумя молекулами вышеуказанного четырёхртутного антикрауна: $[\text{PPh}_3\text{Me}]_2\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4]_2(\text{SO}_4)\}$ (**6**). Найдено также, что взаимодействие **6** с BaI₂ в ацетоне дает BaSO₄ и соответствующий иодидный комплекс $[\text{PPh}_3\text{Me}]\{[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_4]\text{I}\}$ с выходом, близким к количественному. Таким образом, впервые показана способность трёхртутного макроцикла **1** превращаться в соответствующий четырёхртутный антикраун при взаимодействии с сульфат-анионом.

Список публикаций:

1. K.I. Tugashov, D.A. Gribyanov, 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., 747 (2013) 167-173.

Руководители: _____

с.н.с., к.х.н. Тихонова Ирина Алексеевна

с.н.с., к.х.н. Тугашов Кирилл Игоревич

Автор: _____

Грибанев Дмитрий Андреевич

ОСОБЕННОСТИ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ АНТИКРАУНОВ С ГАЛОГЕНИД-АНИОНАМИ И НЕЙТРАЛЬНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА

АРЗУМАНЯН Ирина Сергеевна

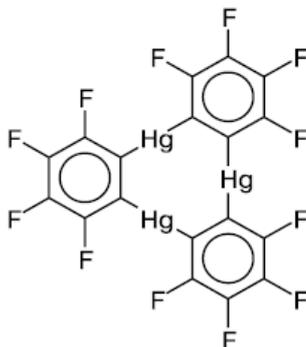
аспирант 1-го года

02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Грибанева Дмитрий Андреевича

В настоящее время активно ведется поиск систем, способных в растворе селективно связывать анионы. В последнее время в качестве таких рецепторов анионов используются макроциклические полидентатные кислоты Льюиса. Этот класс металлоорганических соединений является своеобразным антиподом краун-эфиров и получил название антикрауны [1]. Макроциклические полидентатные кислоты Льюиса содержат в своём цикле несколько атомов, обладающих льюисовой кислотностью, и поэтому способны связывать разнообразные анионы с образованием необычных комплексов, в которых анионная частица одновременно координирована со всеми льюисовокислотными центрами макроцикла.

Наиболее распространенным объектом в качестве потенциального льюисовокислотного рецептора анионных частиц выступает циклическая тримерная перфтор-*o*-фениленртуть ($o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg}$)₃.



Квантово-химические расчёты показали, что данный макроцикл имеет высокое сродство к галогенид-анионам и способен связываться с ними с образованием комплексов различного строения [2]. В литературе также описаны комплексы этого макроцикла с нейтральными основаниями Льюиса: ароматическими углеводородами, карбонильными соединениями [3], а также с сэндвичевыми комплексами (металлоценами) [4]. В докладе будут рассмотрены основные особенности геометрического строения комплексов перфторированных полимеркуромакроциклов с галогенид анионами и нейтральными основаниями Льюиса.

Список литературы:

1. M.F. Hawthorne et al, *JACS*. 1993, *115*, 193-195
2. A.L. Chistyakov et al., *J. Organomet. Chem*, 536-537, 1997, 413-424
3. В.Б. Шур, И.А. Тихонова, *Изв. АН, Сер.хим.*, 2003, 2401, №12.
4. (a) F.P. Gabbai. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5471-5474; (b) И.А. Тихонова, Ф.М. Долгушин, К.И. Тугашов, П.В. Петровский, М.Ю. Антипин, В.Б. Шур. *Изв. АН, сер. хим.*, (2004) 2754-2756.

Содокладчик:

Основной докладчик:

И.С.Арзуманян

Д.А.Грибанев

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

ЖЕРЕБКЕР Кира Яковлевна

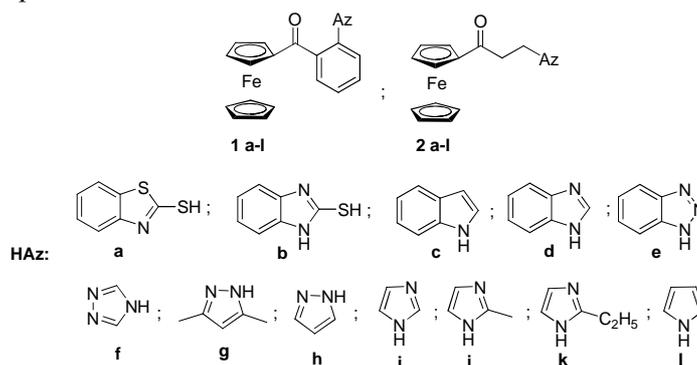
аспирант 3-года

лаборатория Механизмов реакций

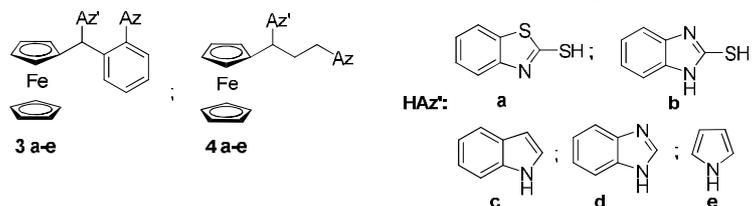
Актуальной проблемой современной медицинской химии является разработка новых противоопухолевых агентов, которые, с одной стороны, будут эффективно воздействовать на опухолевые клетки, а с другой – обладать минимальной токсичностью, что позволит снизить риски терапии. Было показано, что соединения ферроцена с различными гетероциклами, такими как бензотриазол, меркаптобензимидазол, тиопириимидин обладают высокой противоопухолевой активностью в сочетании с низкой токсичностью.

Целью работы является введение дополнительных фармакофорных групп в ферроценовые производные азотсодержащих гетероциклов для повышения противоопухолевой активности.

Ферроценовые производные азотсодержащих гетероциклов были синтезированы двумя способами. Соединения **1 a-l** были получены с выходами 55-78% по реакции нуклеофильного радикального замещения с использованием в качестве исходного соединения (2-йодбензоил)ферроцена. Соединения **2 a-l** бил получены с выходами 75-93% по реакции нуклеофильного присоединения, при взаимодействии ферроценилвинилкетона с гетероциклами в толуоле в присутствии триэтиламина.



Полученные ферроценилкетоны были восстановлены до соответствующих спиртов и введены в реакцию нуклеофильного замещения с различными гетероциклами в двухфазной водно-органической среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. Соединения **3 a-e** и **4 a-e** были получены с выходом 41-73%.



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

Список литературы:

1. А.Н. Родионов, А.А. Сименел, Ю.С. Некрасов, В.В. Качала, Е.Ю. Осипова, К.Я. Жеребкер// Изв. РАН, Сер.хим. – 2010, – 2, – С. 397-402.
2. А.А. Rodionov, А.А. Simenel, А.А.Korlyukov, V.V. Kachala, S.M. Peregudova, K.Ya. Zhrebker, E.Yu.Osipova // J .Organomet. Chem. – 2011, – 696, – P. 2108-2115.
3. Kira Ya. Zhrebker, Lubov V.Snegur, Alexey N. Rodionov, Alexander A. Simenel // 17-th RSC / SCI Medicinal Chemistry Symposium, Churchill College, Cambridge, UK, – 2013, – P.62.

Руководители

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

Автор:

ФЕРРОЦЕН-МОДИФИКАЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОВ КАК МЕТОД МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ

ТЮРИН Антон Павлович

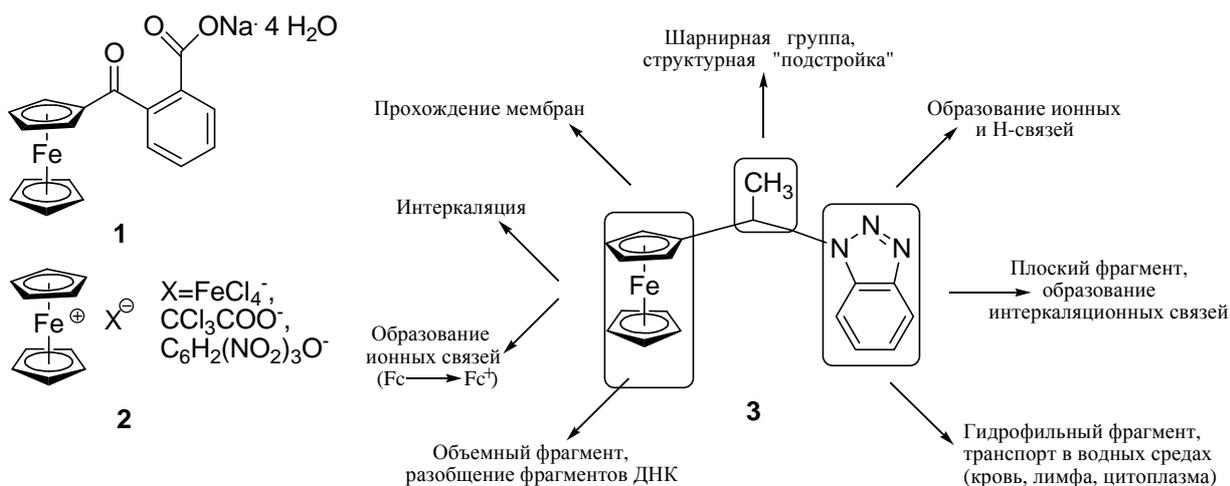
аспирант 3-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Жеребкер Киры Яковлевны

На сегодняшний день понятия «медицинская химия» и «химия гетероциклических соединений» стали столь близкими, что многими воспринимаются как синонимичные [1]. Основная причина этого явления – большое разнообразие структур и возможность более гибкого варьирования электронных и пространственных факторов, которые мы получаем для гетероциклов. Именно такой подход используется для поиска биологически активных молекул, которые в дальнейшем становятся основой лекарственных средств.

В этой связи особенно интересной выглядит идея о расширении способов такой модификации с использованием методов и структур, накопленных металлорганической химией. И, в частности, для наиболее полно изученной металлоорганической молекулы – ферроцена. В настоящее время на мировом фармацевтическом рынке известен только один препарат на основе ферроцена – ферроцерон (1). Он был предложен для лечения железодефицитных патологий (анемия, озена, пародонтоз) и внедрен в клиническую практику еще в СССР [2].



С другой стороны, исследования группы под руководством проф. П. Кёпф-Майер, показали, что соли феррициний-катиона (2) проявляют антипролиферативную активность в отношении опухолевых клеток [3]. Т.е. ферроценильная группа сама по себе может быть фармакофорной. В настоящем литературном исследовании рассматриваются возможные пути молекулярного дизайна биологически активных производных ферроцена с гетероциклическим фрагментом. Рациональные основы такого дизайна схематично представлены на примере молекулы 1-*N*-(α -ферроценилэтил)бензотриазола (3) [2].

Список литературы:

1. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. – М.: «Мир». – 2012. – 728 С.
2. Снегур Л. В., Сименел А. А., Родионов А. Н., Боев В. И. // Изв. РАН, Сер. Хим. – 2014. – №1. – С.26.
3. Коерф-Maier P., Коерф Н., Neuse E. W. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1984. – Vol.23. – P.456.

Содокладчик:

Основной докладчик:

А.П.Тюрин

К.Я.Жеребкер

КЛАТРОХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА (II) С РЕБЕРНЫМИ ФУНКЦИОналиЗИРУЮЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

МИХАЙЛОВА Зоя Александровна

аспирант 2-го года

лаборатория Алифатических борорганических соединений

Направленная функционализация клатрохелатных трис-диоксиматов позволяет получить клеточные комплексы этого типа с заданными структурными параметрами и физико-химическими свойствами. Нуклеофильное замещение реакционноспособных клатрохелатных предшественников позволило получить широкий ряд функционализированных клатрохелатов, перспективных в качестве топологических ингибиторов ферментов, элементов молекулярной электроники и фотоники, сенсоров, электрокатализаторов получения водорода (в том числе, иммобилизованных на поверхности рабочего электрода). Целью настоящей работы был синтез клеточных комплексов с первичными аминами, содержащие терминальные группы, обеспечивающие дополнительное связывание с нуклеиновыми кислотами (схема 1), а также *S*- и *N,S*-замещенных клатрохелатов.

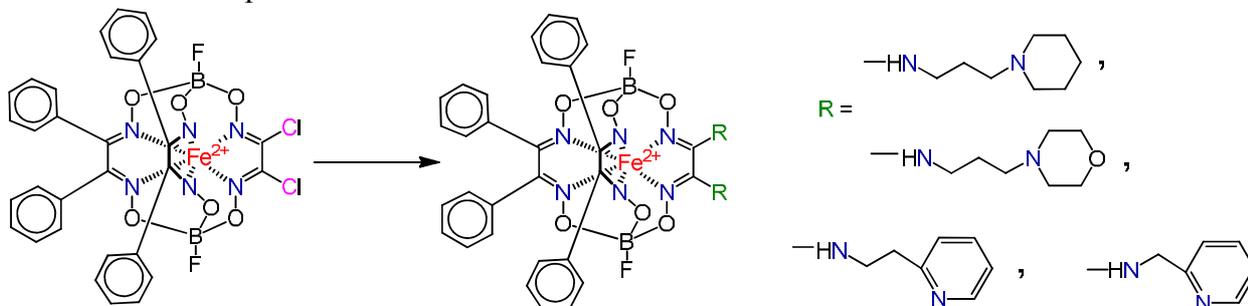


Схема 1

Постадийным замещением атомов хлора в дихлороклатрохелатном предшественнике под действием пиперазина как *N*-нуклеофила и *n*-меркаптобензойной кислоты как *S*-нуклеофильного агента по схеме 2 был также получен смешанный *N,S*-замещенный клатрохелат.

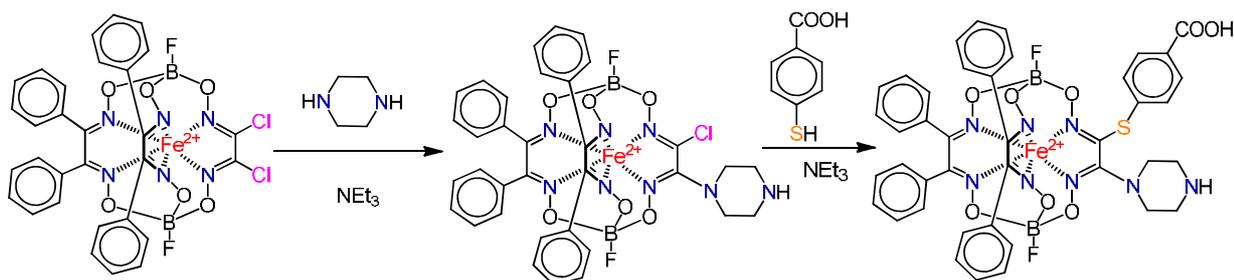


Схема 2

Синтезированные комплексы были охарактеризованы данными элементного анализа, мультядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и PCA.

Руководители:

Автор:

проф., д.х.н. Я.З. Волошин

к.х.н. А.С. Белов

З.А. Михайлова

КЛАТРОХЕЛАТЫ КАК ТРИС-ДИОКСИМАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ

ЯГАФАРОВ Нияз Закиевич

аспирант 2-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Михайловой Зои Александровны

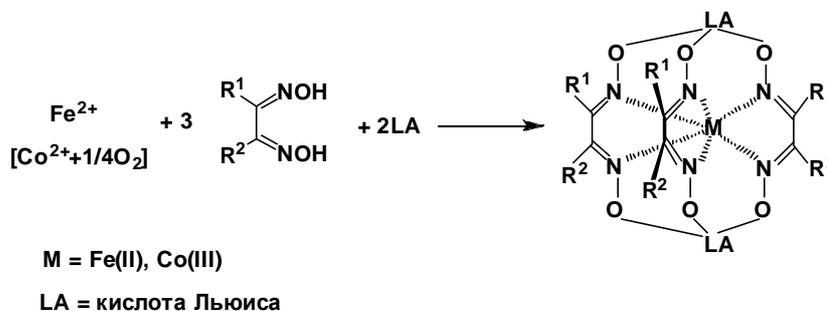
Клатрохелаты представляют собой относительно новый класс соединений, обладающих необычными физико-химическими свойствами. Все дело в том, что уникальность таких соединений обусловлена свойствами иона металла, полностью инкапсулированного трехмерной полостью макрополициклического лиганда и в значительной степени изолированного от воздействия внешних факторов [1]. На сегодняшний день получены различные классы соединений данного типа – макробициклические, сепулкраты, саркофагинаты, азиноксиматы, оксимгидразонаты, трис-диоксиматы (Рис. 1).

Рисунок 1.



Последние, в частности, привлекают к себе особое внимание в виду многообразия их методов модификации [2]. Так, они могут быть получены прямой темплатной конденсацией на матрице – ионе металла [3] (Схема 1).

Схема 1.



Основные методы модификации макробициклических трис-диоксиматных комплексов можно разделить на следующие группы [4]: 1) реакции переметаллирования (обмена сшивающей группы); 2) окислительно-восстановительные процессы с участием центрального иона металла и макробициклического лиганда; 3) апикулярная функционализация (модификация заместителей в сшивающей группе) и 4) реберная функционализация (введение или модификация заместителей в хелатных фрагментах).

Список литературы:

- Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Kramer R. // Elsevier, Amsterdam – 2002.
- Voloshin Y.Z. // Inorg. Chem. – 2000. – Vol. 39.
- Voloshin Y.Z. // Inorg.Chim.Acta – 2007. – Vol. 360. – № 5.
- Voloshin Y.Z. // Inorg.Chim.Acta – 2004. – Vol. 357.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

Н.З. Ягафаров

З.А. Михайлова

26.03.2014

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ФОСФОНАТОВ С УЧАСТИЕМ ЛИГАНДОВ ФОСФИТНОГО ТИПА

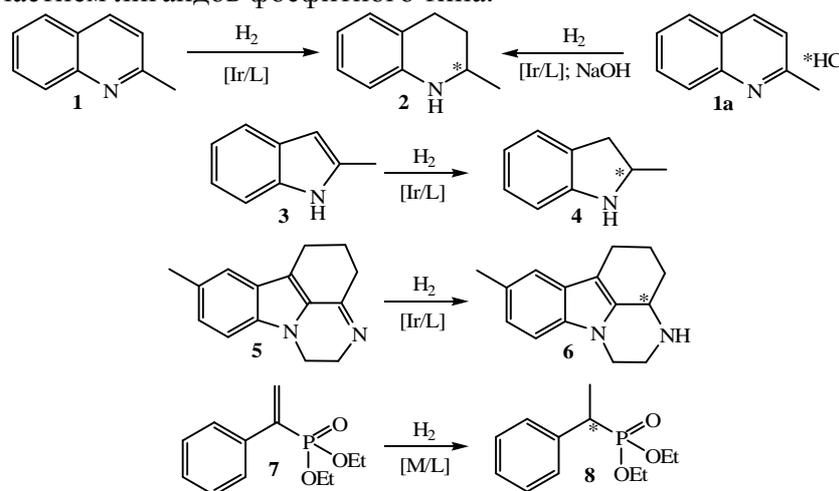
ОЗОЛИН Дмитрий Владимирович

аспирант 2-го года

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов

Многие гетероциклические соединения и фосфонаты используются в качестве противогипертонических препаратов, нейропротекторов, противораковых средств, противовоспалительных препаратов и средств для борьбы с нарушениями метаболизма кальция в организме человека. В последнее время актуальной задачей медицинской химии стала замена синтетических рацемических соединений на оптически активные. Одним из привлекательных подходов к получению хиральных гетероциклических соединений и фосфонатов является каталитическое металлокомплексное гидрирование. На данный момент существует достаточное количество примеров успешного гидрирования гетероциклических соединений и фосфонатов с использованием фосфиновых лигандов. Конкуренцию им могут составить более доступные лиганды фосфитного типа. Тем не менее, использование их в данных процессах мало изучено.

В настоящей работе представлены результаты по асимметричному металлокомплексному гидрированию ряда прохиральных гетероциклических соединений и фосфонатов с участием лигандов фосфитного типа.



Проведено асимметрическое гидрирование 2-метилхинолина (**1**) в качестве свободного основания и гидрохлорида (**1a**) в присутствии лигандов фосфитного типа. Впервые проведено успешное Ir-катализируемое асимметрическое гидрирование 2-метилиндола (**3**) с использованием лигандов фосфитного типа. Впервые показана возможность асимметрического гидрирования 8-метил-2,4,5,6-тетрагидро-1H-пиразино[3,2,1-*jk*]карбазола (**5**) на металлокомплексных катализаторах. Осуществлен первый пример гидрирования непредельных фосфонатов (**7**) в среде хлористого метилена и scCO_2 на фосфитных и амидофосфитном лигандах.

Список публикаций:

- Lyubimov S. E., Ozolin D. V., Ivanov P. Y., Melman A., Velezheva V. S., Davankov V. A. // Chirality – 2014. – Vol. 26. – P. 56-60.
- Любимов С. Е., Озолин Д. В., Павлов А. А., Федорова И. Н., Вележева В. С., Даванков В. А. // Изв. АН, Сер. Хим. – 2013. – Т. 6. – С. 1405.

Руководители:

Автор:

д.х.н. С.Е.Любимов

Д.В.Озолин

ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ АССИМЕТРИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

ГРИБАНЕВ Дмитрий Андреевич

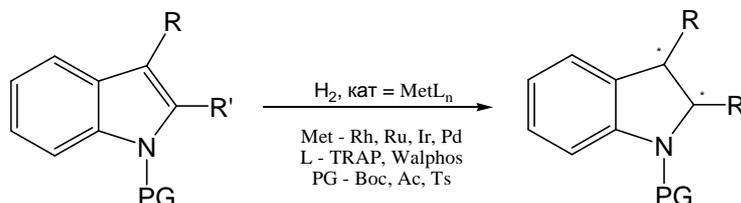
аспирант 3-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Озолина Дмитрия Владимировича

Асимметрическое каталитическое гидрирование прохиральных ненасыщенных соединений, таких как олефины, кетоны и имины, было тщательно изучено в последние десятилетия. Гораздо менее изученной областью является асимметрическое гидрирование гетероциклических соединений. Этот класс субстратов являются перспективными прекурсорами для получения биологически активных молекул. Долгое время в этой области металлоорганической химии было известно всего лишь несколько работ по асимметрическому гидрированию замещённых фуранов [1] и хиноксалинов [2].

Такой ограниченный набор систем связан, во-первых, с высокой стабильностью ароматического кольца, и соответственно с жёсткими условиями проведения реакции, негативно сказывающиеся на энантиоселективности. Во-вторых, многие гетероциклические соединения, содержащие атомы азота и серы могут связываться с катализаторами, отравляя и дезактивируя их. Эти трудности удалось преодолеть лишь сравнительно недавно в связи с разработкой новых подходов активации катализаторов и активации субстратов [3, 4].



Наиболее часто используемой в последние годы добавкой для активации хирального катализатора является молекулярный йод [3]. Также используется введение дополнительно координирующихся лигандов, способствующих усилению связей между субстратом и катализатором. Вместе с этим распространена активация субстратов за счёт введения различных защитных групп для атома азота [4].

Список литературы:

10. Ohta T.; Miyake T.; Seido N.; Kumobayashi H.; Takaya H. J. Org. Chem. 1995, 60, 357.
11. Bianchini C.; Barbaro P.; Scapacci G.; Farnetti E.; Graziani M. Organometallics 1998, 17, 3308.
12. Lu S.-M.; Han X.-W.; Zhou Y.-G. Chin. J. Org. Chem. 2005, 25, 634.
13. Church T. L.; Andersson P. G. In Chiral Amine Synthesis Ed.; J.Wiley: NY 2010; Chapter 6, 179–223.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

Д.А. Грибанев

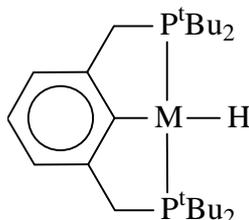
Д.В. Озолин

ДИВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ ПИНЦЕРНЫХ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ 10 ГРУППЫ (PCP)MH (M=Ni, Pd) И ПЕРЕНОС ПРОТОНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С XH- и MH-КИСЛОТАМИ

ОСИПОВА Елена Сергеевна

выпускник МГУ им. М.В.Ломоносова
лаборатория Гидридов металлов

Гидриды переходных металлов принимают участие в различных каталитических и биохимических процессах. Ключевую роль играют реакции переноса протона с их участием, приводящие к образованию $\eta^2\text{-H}_2$ -комплексов через диводородносвязанные интермедиаты. Несмотря на большое число уже изученных гидридных комплексов, исследование протонирования гидридов металлов 10 группы только недавно началось в лаборатории Гидридов металлов. Ранее в лаборатории была показана возможность образования диводородносвязанного комплекса и комплекса с молекулярным водородом на примере взаимодействия двух гидридов переходных металлов (PCP)NiH, выступающего в роли основания, и $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$, в роли кислоты.



В рамках данной работы было проведено более детальное исследование взаимодействия между гидридами металлов 10 группы с тридентатным пинцерным лигандом (PCP)MH (M = Ni, Pd; PCP = 2,6-($\text{CH}_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$) $_2\text{C}_6\text{H}_4$) и протонодонорами различной силы и природы (XH-кислоты: паранитрофенол, паранитродиазафенол; MH-кислота: $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$). Изучение кинетики и термодинамики реакции переноса протона было проведено методами ИК (ν_{MH} , ν_{CO} и ν_{OH}), ЯМР (^1H , ^{31}P) и УФ-спектроскопии в широком температурном интервале (190-310K).



Установлены продукты и интермедиаты этого взаимодействия, а также особенности их структуры методом DFT. Получены кинетические и термодинамические параметры образования водородной связи и процесса переноса протона, сопровождающегося выделением водорода. Обсуждены кинетические особенности данного трехстадийного процесса. Показано влияние природы атома металла, природы и силы протонодонора и растворителя на термодинамические и кинетические параметры различных стадий процесса.

Руководители: _____

Автор: _____

д.х.н. Н.В.Белкова

к.х.н. В.А.Киркина

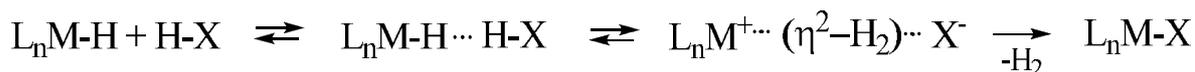
Е.С.Осипова

ГИДРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – ДОНОРЫ И АКЦЕПТОРЫ ПРОТОНА

ЗАХАРКО Марина Александровна
выпускник РХТУ
02.00.03 "Органическая химия"
Содоклад к работе Осиповой Елены Сергеевны

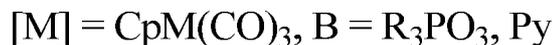
Различные химические и биохимические каталитические процессы включают в себя стадии с образованием и дальнейшими превращениями гидридов переходных металлов. Для понимания механизмов таких реакций необходимо детальное изучение процессов с участием гидридных комплексов металлов, в частности их протонирования. На сегодняшний день изучено большое количество гидридов металлов 6 и 8 групп, однако исследования процессов протонирования гидридных комплексов металлов 10 группы начались лишь недавно в лаборатории Гидридов металлов ИХЭОС РАН.

Постадийное изучение процесса переноса протона становится возможным при использовании протонодоноров слабой и средней силы, таких как OH- и NH- кислоты. Было установлено, что на первой стадии протонирования гидрида переходного металла образуется диводородносвязанный комплекс $MH^{\cdots}HX$, а продуктом переноса протона является катионный неклассический комплекс с молекулярным водородом $[M(\eta^2-H_2)^{\cdots}X]^+$:



В частности, такой механизм был показан на примере взаимодействия гидридов металлов 8 группы $(PP_3)_3MH_2$ ($M = Fe, Ru, Os$; $PP_3 = P(CH_2CH_2PPh_2)_3$) со фторированными спиртами [1].

Гидриды переходных металлов также способны выступать в роли доноров протона при образовании водородной связи. Было подробно изучено [2, 3] образование межмолекулярной водородной связи гидрида $CpM(CO)_3H$ ($M = Mo, W$) с органическими основаниями (R_3PO ($R = n-C_8H_{17}, NMe_2$), NMe_3 , NEt_3 , пиридин) на первой стадии переноса протона от гидридов металлов. В работе [2] была показана принципиальная возможность образования диводородной связи между двумя нейтральными гидридами металлов на примере взаимодействия $CpM(CO)_3H$ с основанием BH_3NEt_3 :



Таким образом, процессы переноса протона с участием гидридов переходных металлов представляют интерес для изучения.

Список литературы:

1. Gutsul E. I. et al. // Chem. Eur. J. – 2003. – Vol. 9. – P. 2219.
2. Belkova N. V. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. – P. 3486.
3. Levina V. A. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – P. 11234.

Содокладчик: _____
Основной докладчик: _____

М.А.Захарко
Е.С.Осипова

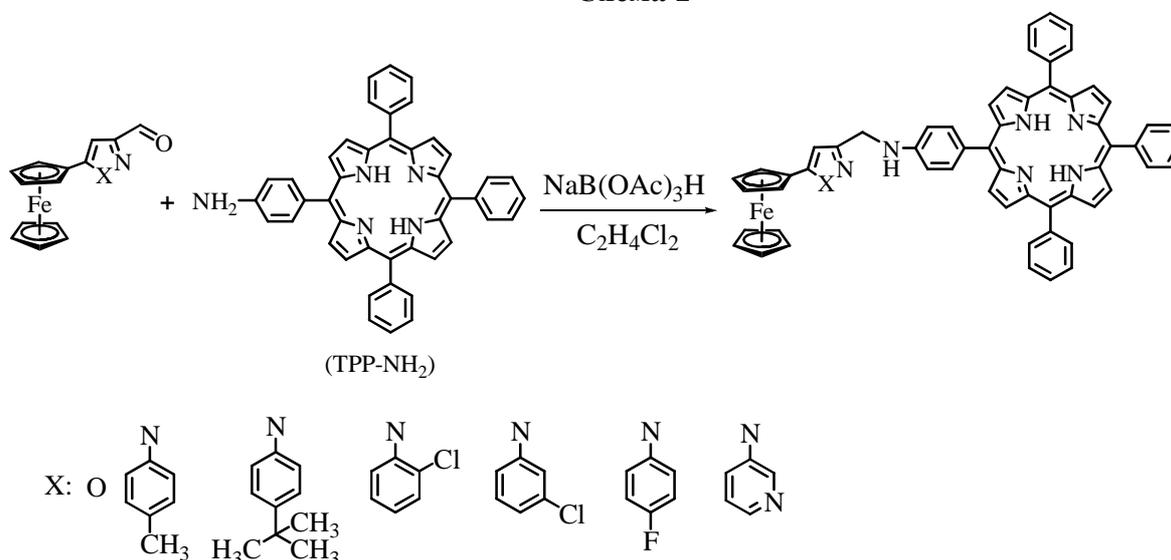
ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОРФИРИНЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

ОСИПОВА Елена Юрьевна
аспирант 4-го года
лаборатория Механизмов реакций

Проблема онкологических заболеваний занимает одно из лидирующих мест в научных исследованиях. Сонодинамическая терапия – это перспективный селективный метод лечения рака, позволяющий направленно воздействовать на опухолевые клетки специальными препаратами (соносенсибилизаторами), активность которых проявляется при действии на них ультразвуковых волн. В качестве соносенсибилизаторов используют порфирины, которые уже хорошо зарекомендовали себя и в фотодинамической терапии. Известно, что гетероциклические производные ферроцена проявляют противоопухолевую активность в сочетании с низкой токсичностью, что крайне важно учитывать при подборе препарата для противораковой терапии. Целью настоящей работы является синтез соединений, в которых ферроцен связан с порфирином через гетероциклический спейсер, изучение биологической активности и сонодинамического эффекта. Мембранотропность ферроценовой группы и окислительно-восстановительные свойства ферроцена смогут положительно влиять на порфириновую систему и соединение в целом.

Реакция восстановительного аминирования, разработанная нами для синтеза различных вторичных и третичных гетероциклических аминопроизводных ферроцена, оказалась удобным синтетическим методом получения целевых соединений. При подборе оптимальных условий для протекания реакции восстановительного аминирования в качестве аминоконнпоненты был выбран хорошо известный 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (TPP-NH₂), в качестве карбонильной компоненты – ферроценилформилазолы (Схема.1) [1].

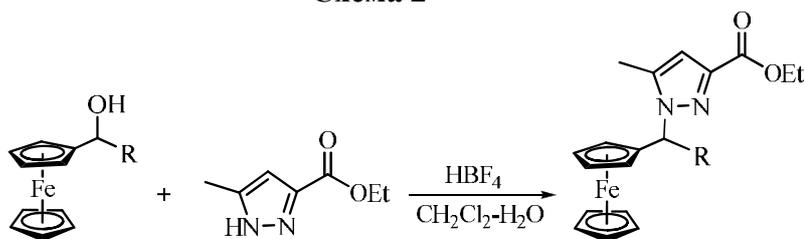
Схема 1



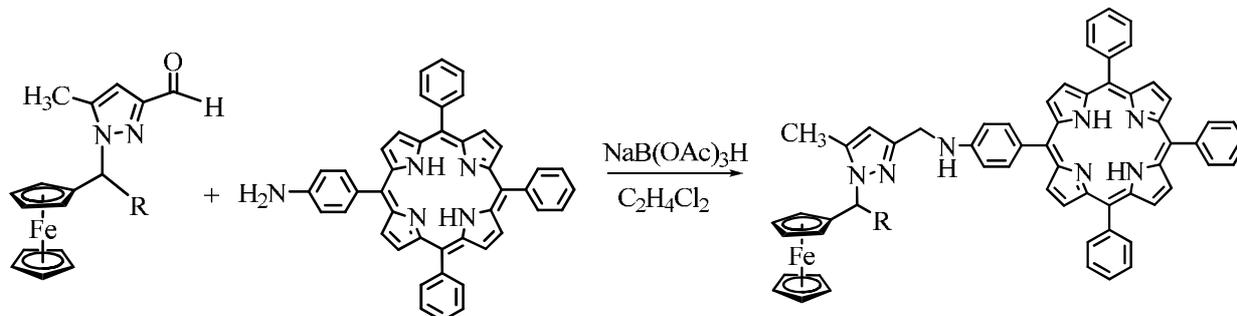
Методом циклической вольтамперометрии определены потенциалы окисления некоторых полученных соединений [2].

Для синтеза соединений со связью C-N (Схема 2) между ферроценом и гетероциклическим ядром была изучена региоселективность реакции ферроценилакилирования этилового эфира 5-метил-3-пиразолкарбоновой кислоты в двухфазной системе CH₂Cl₂/H₂O-HBF₄ (Схема 2) [3].

Схема 2



R = H, Me, Et, Ph

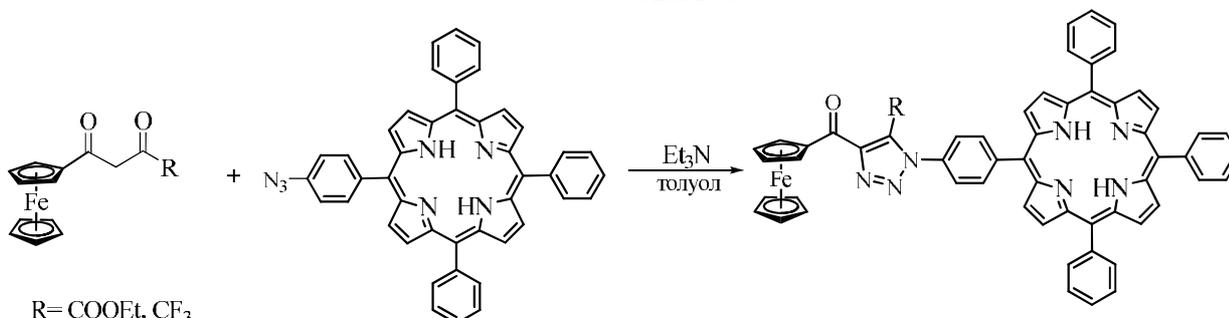


R = H, Me, Et, Ph

Рацемические смеси были аналитически разделены на энантиомеры методом ВЭЖХ. Были изучены подходы к синтезу оптически активных ферроценовых производных порфиринов. Для производных ферроценилэтанола получены оптически активные энантиомеры.

Были синтезированы соединения, содержащие гетероциклический спейсер – триазол. Такие ферроценилпорфирины были получены по реакции [3+2] циклоприсоединения между 1,3-дикарбонильными производными ферроцена и 5-(*n*-азидофенил)-10,15,20-трифенилпорфирином.

Схема 3

R = COOEt, CF₃

Некоторые из полученных ферроценосодержащих порфиринов были первично исследованы *in vitro* на наличие сонодинамической активности на клетках бактерий рода *Enterococcus* spp

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:

Автор:

Зав.лаб, д.х.н. Ю.А.Белоусов

С.н.с., к.х.н. А.А.Сименел

Е.Ю.Осипова

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СИДНОНИМИНОВ

САМАРСКАЯ Алина Сергеевна

аспирант 3-го года

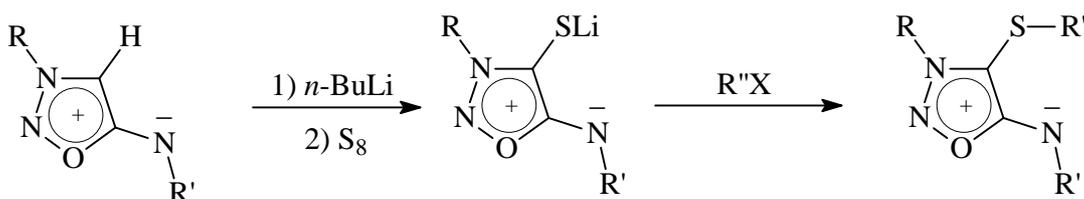
лаборатория Тонкого органического синтеза

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

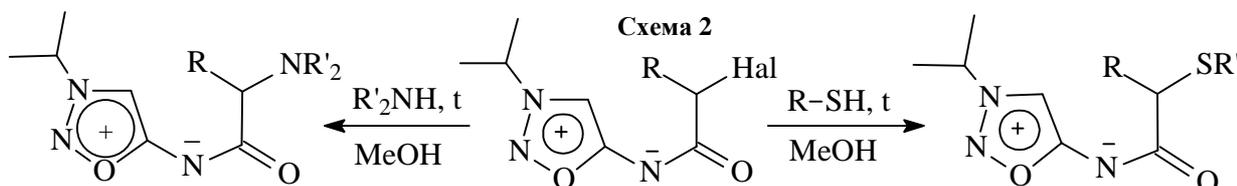
Предметом настоящей работы является разработка новых подходов к синтезу элементоорганических производных этого класса гетероциклических соединений с целью поиска новых физиологически активных веществ.

Разработан препаративный метод синтеза ранее неизвестных 4-тиопроизводных сиднониминнов [1] (схема 1). Среди полученных производных обнаружена умеренная цитотоксичность некоторых соединений на линии рака кишки HCT116 *invitro*. При концентрациях 12.5 – 25 мкМ гибель клеток достигала 95%.

Схема 1



Синтезирован широкий ряд N₆-ацильных производных сиднониминнов, содержащих атом галогена в α-положении остатка карбоновой кислоты. Обнаружена высокая подвижность этого атома галогена, и исследованы реакции его нуклеофильного замещения под действием различных N- и S-нуклеофилов (схема 2). На основе этих реакций разработаны препаративные методы синтеза различных N₆-глициновых и тиогликолевых производных сиднониминнов (схема 2).



Получены первые представители бициклических сиднониминнов, конденсированных по ребру [4,5] сиднониминового кольца [2] (схемы 3, 4).

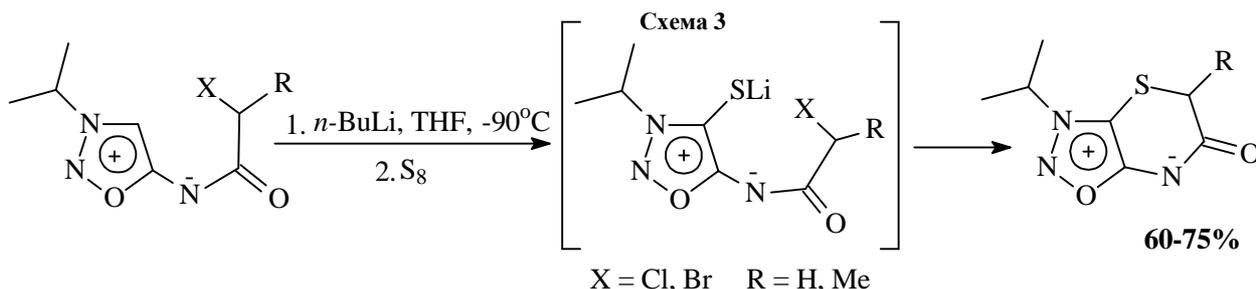
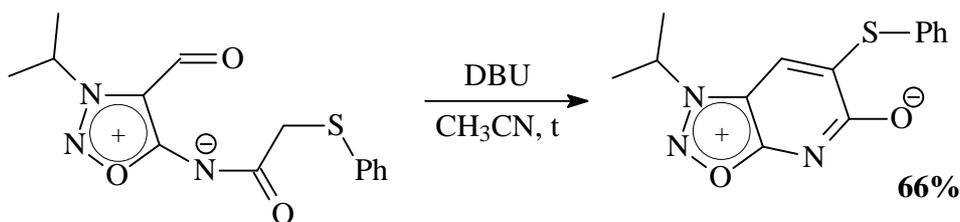
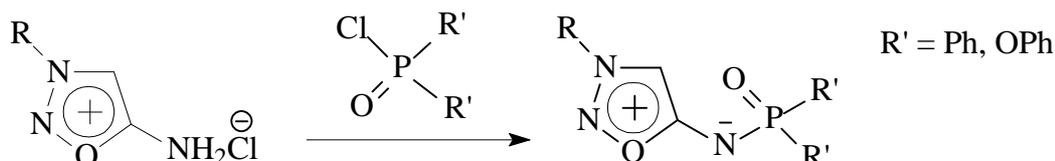


Схема 4



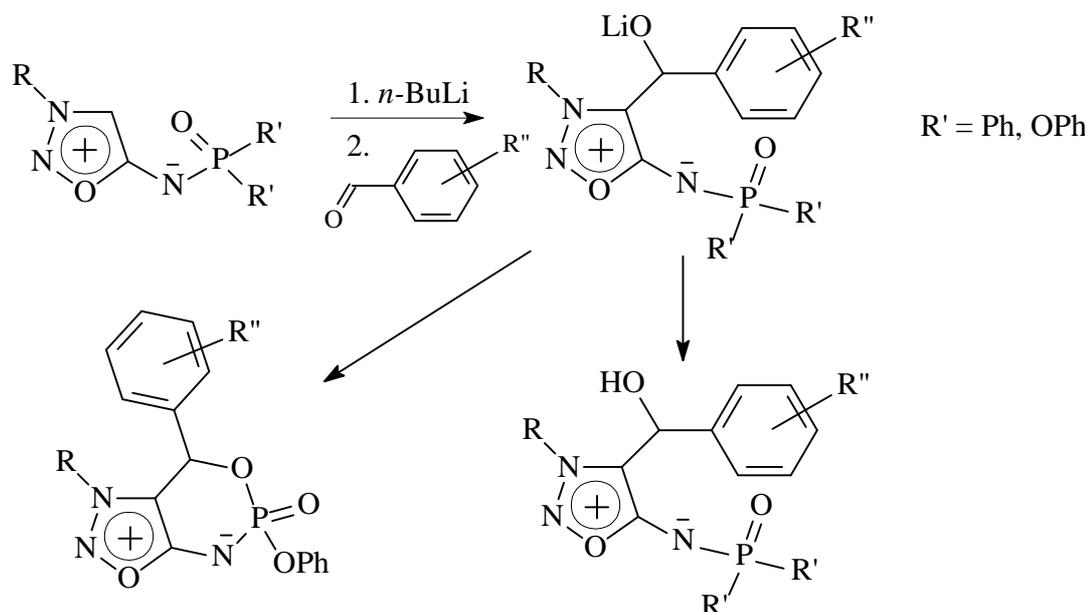
Разработан новый метод синтеза ранее мало изученных N₆-фосфорилированных сиднониминов (схема 5):

Схема 5



Показана возможность их депротонирования по положению C(4) под действием *n*-BuLi (схема 6). Обработка образующегося 4-литиосиднонимина различными ароматическими альдегидами приводит к соответствующим алокоголятам лития, которые в зависимости от природы заместителей, могут самопроизвольно циклизоваться в еще один тип бициклических производных сиднониминов, содержащих атом фосфора

Схема 6



Список публикаций:

1. I.A. Cherepanov, S. N. Lebedev, A.S. Samarskaya, I.A. Godovikov, Y.V. Nelyubina, V.N. Kalinin. - 4-Thioderivatives of sydnone imines // Mendeleev Communications – 2009 – P. 322-323
2. I.A. Cherepanov, Alina S. Samarskaya, Ivan A. Godovikov, Yulia V. Nelyubina, Valery. N. Kalinin. – [4,5] Bicyclic sydnone imines // Mendeleev Communications – 2014 – направлено в печать.

Руководители:

зав. лаб., проф., д.х.н. В.Н. Калинин

Автор:

с.н.с., к.х.н., И.А. Черепанов

А.С. Самарская

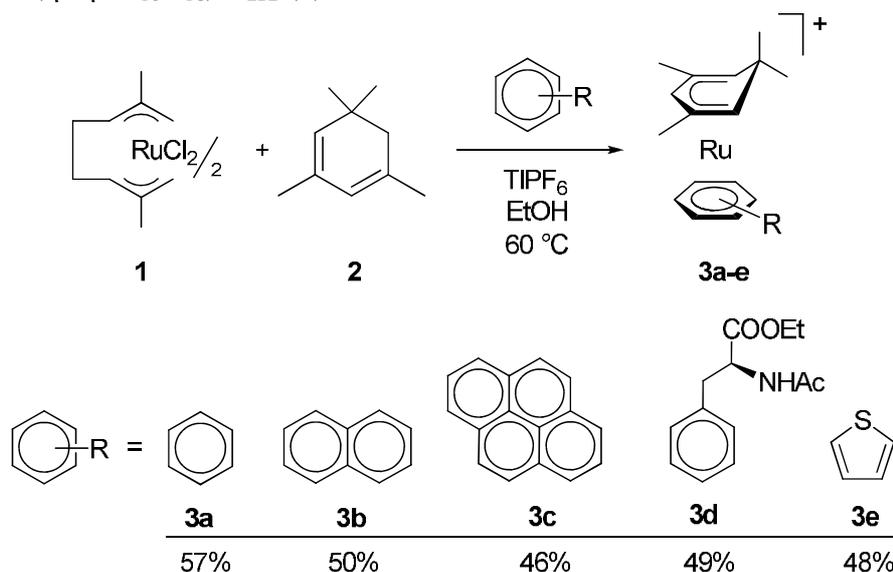
СИНТЕЗ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С ДИЕНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

ТРИФОНОВА Евгения Александровна

аспирант 2-го года

лаборатория π -комплексов переходных металлов

В настоящее время в металлоорганическом синтезе и катализе широко используются циклопентадиенильные комплексы рутения. В то же время, химия аналогичных диенильных комплексов остается практически не изученной, что связано с отсутствием легких методов их получения [1,2]. В настоящей работе нами был предложен простой и удобный способ синтеза различных диенильных комплексов рутения из легкодоступного исходного соединения $[\text{Ru}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Cl}_2]_2$ (**1**).



Мы обнаружили, что реакция хлорида рутения **1** с 1,3,5,5-тетраметилциклогексадиеном и различными аренами в присутствии TlPF_6 позволяет получить тетраметилциклогексадиенильные комплексы $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Ru}(\text{arene})]^+$ (**3a-e**) с бензолом, полициклическими аренами (нафталином и пиреном), гетероциклом тиофеном, а так же с функционально-замещенными аренами, например, с защищенным фенилаланином.

Мы также показали, что соединение **1** реагирует с другими диенами в присутствии нафталина и TlPF_6 : нами были получены катионные комплексы $[(\eta^5\text{-diene})\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ с пентаметилциклопентадиеном, 1,2,4-трифенилциклопентадиеном и 1,2,3,4,7-пентаметиленденом с выходами 27–36%.

Список публикаций:

1. Trifonova E. A., Loskutova N. L., Perekalin D. S., Nelyubina Yu. V., Kudinov A. R. // *Mendeleev commun.* – 2013. – Vol. 23. – P. 133 – 134.
2. Perekalin D. S., Trifonova E. A., Nelyubina Yu. V., Kudinov A. R. // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – Vol. 754. – P. 1 – 4.

Руководитель:

Автор:

к.х.н. Д.С. Перекалин

Е.А. Трифонова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ ДЛЯ КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ С-С- СВЯЗЕЙ

ЖЕРЕБКЕР Кира Яковлевна

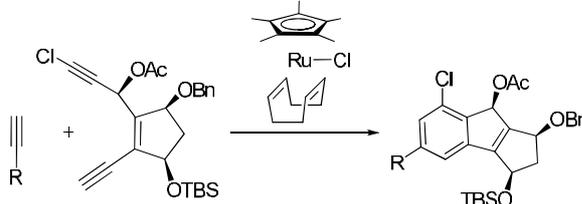
аспирант 3-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Трифионовой Евгении Александровны

В современном обществе остро стоит проблема экологического производства и разработки технологических процессов, не наносящих вред окружающей среде. В связи с этим, на развитие органического синтеза большое влияние оказывают принципы «зеленой» химии, задачей которой являются максимизация эффективности использования сырья и минимизация отходов. Таким образом, синтетический процесс должен обеспечивать не только хемо-, регио-, диастерео-, энантиселективность реакции, но и «экономия атомов» [1]. Решение данной задачи упростилось при открытии катализа комплексами переходных металлов, позволяющего не только ускорить медленно идущие реакции, но и осуществить такие превращения, которые в рамках классической органической химии были невозможны. Широкий спектр характерных для рутения степеней окисления делают комплексы на основе этого металла уникальными для осуществления катализа [2]. Так катализаторы на основе рутения являются основными в осуществлении реакции циклотримеризации алкинов, позволяющей в одну стадию получать арены, содержащие несколько различных функциональных групп. В частности, комплекс $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}$ (Cp^* = пентаметилциклопентадиенил), в отличие от применяемых ранее комплексов кобальта и никеля, позволяет проводить реакцию циклотримеризации в мягких условиях, а также снижает количество возможных побочных реакций, т.к. является устойчивым по отношению к большинству функциональных групп в алкинах [3].



Использование катализаторов на основе комплексов рутения в реакциях сочетания различных замещенных и незамещенных алкенов с алкинами, позволяет в мягких условиях получать широко используемые в синтетической органической химии функционализированные 1,4-диены [1].

Механизмы каталитической активности комплексов рутения в реакциях образования С-С-связи разнообразны и включают в себя образование металацикла или винилидена, активацию С-Н-связи и активацию кратной С-С связи посредством координации с атомом металла. Это позволяет использовать катализаторы на основе комплексов рутения для получения широкого спектра органических соединений различных классов. Таким образом, разработка реакций образования С-С связей с использованием катализаторов на основе комплексов рутения является актуальной задачей в настоящее время.

Список литературы:

1. В.М. Trost, M.U. Frederiksen and M.T. Rudd // *Angew. Chem. Int. Ed.*, – 2005, – Vol. 44, – P. 6630.
2. В.М. Trost, F.D. Toste and A.B. Pinkerton // *Chem. Rev.*, – 2001, – Vol. 101, – P. 2067.
3. Y. Yamamoto, K. Yamashita, Y. Harada // *Chem. Asian J.* – 2010, – Vol. 5, – P. 946.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

К.Я. Жеребкер

Е.А. Трифионова

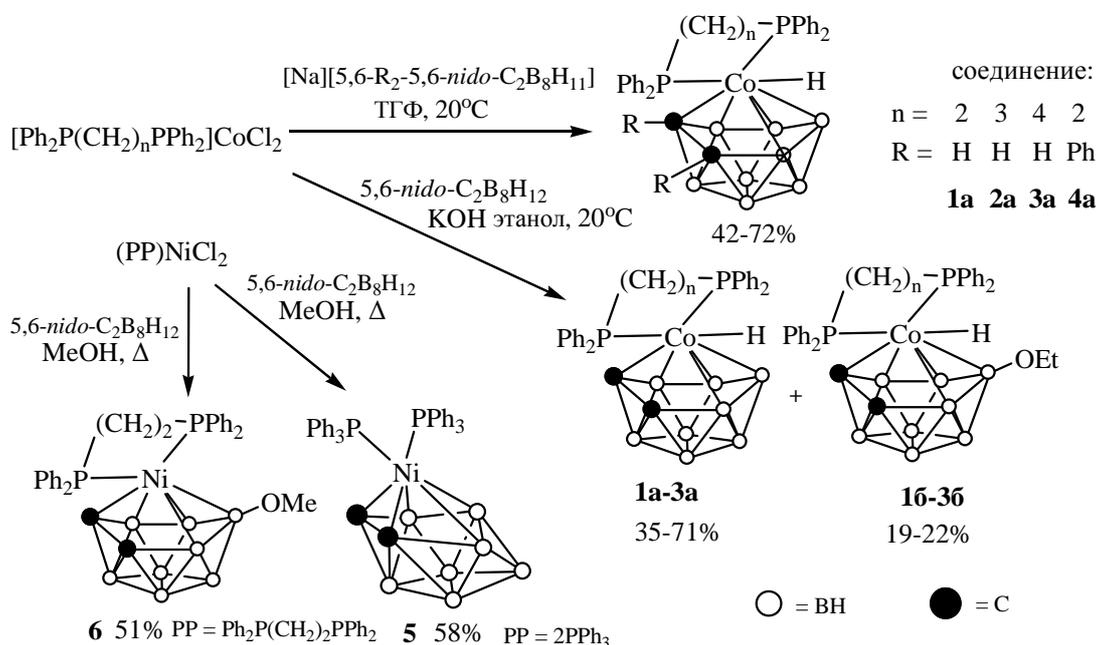
ФОСФИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ НА ОСНОВЕ НИДО-5,6-ДИКАРБАДЕКАБОРАНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

ТЮРИН Антон Павлович

аспирант 3-го года

лаборатория Металлакарборанов переходных металлов

Металлакарбораны металлов платиновой группы широко изучены и структурно охарактеризованы, они являются эффективными катализаторами многих промышленно важных процессов – полимеризации, гидроформилирования и т.д. Поскольку их легкие аналоги – производные железа, кобальта и никеля – представлены в основном лишь сэндвичевыми комплексами, целью нашего исследования стали синтез, изучение свойств и применение в катализе полусэндвичевых металлокарборанов триады железа.



На данном этапе работы было изучено взаимодействие фосфиновых комплексов кобальта и никеля с *нидо*-5,6-дикарбадекабораном в различных условиях. Показано, что для кобальтовых производных происходит образование гидридных комплексов *изонидо*-строения (1–4). В случае соединений никеля строение продуктов зависит от природы фосфина (5–6). Выделенные комплексы детально исследованы, их строение установлено совокупностью физико-химических методов (ИК, ЯМР, РСА).

Список публикаций:

1. Tyurin A.P., Dolgushin F.M., Smol'yakov A.F., Grishin I.D., D'yachihin D.I., Turmina E.S., Grishin D.F., Chizhevsky I.T. // J. Organomet. Chem. – 2013. – Vol. 747, – P. 148-154.
2. Тюрин А.П., Смольяков А.Ф., Долгушин Ф.М., Годовиков И.А., Чижевский И.Т. // Изв. РАН, Сер. Хим. – 2013. – №8. – С.1938.

Руководитель:

Автор:

проф., д.х.н. И.Т.Чижевский

А.П.Тюрин

МЕТАЛЛАКАРБОРАНЫ НА ОСНОВЕ $\{C_2B_8\}$ -КЛАСТЕРА: ОСНОВНЫЕ ТИПЫ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА

ЮЗИК-КЛИМОВА Екатерина Юрьевна

аспирант 3-го года

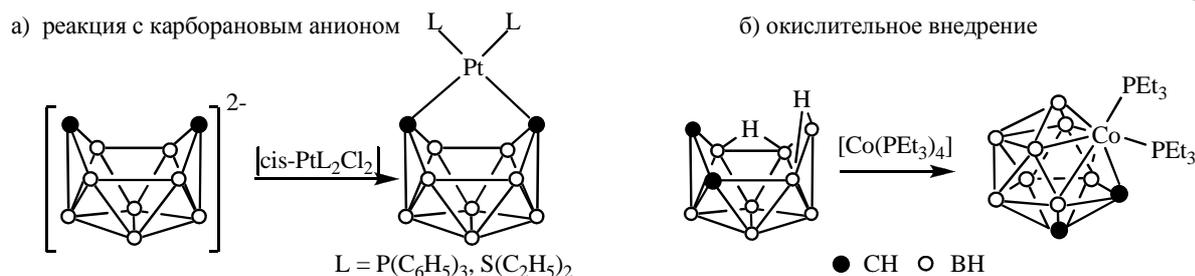
02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Тюрина Антона Павловича

Металлакарбораны переходных металлов представляют собой уникальный класс металлоорганических соединений. Их необычное строение и разнообразные химические свойства обусловлены сочетанием координационной и металлоорганической химии переходных металлов и химии полиэдрических гидридов бора и карборанов. Помимо установления корреляции структура-свойство и решения фундаментальных химических проблем, интерес к подобным соединениям вызван возможностью применения металлокарборанов в таких областях как: гомогенный катализ, переработка радиоактивных отходов, медицина и фармакология, создание материалов с нелинейными оптическими свойствами [1, 2].

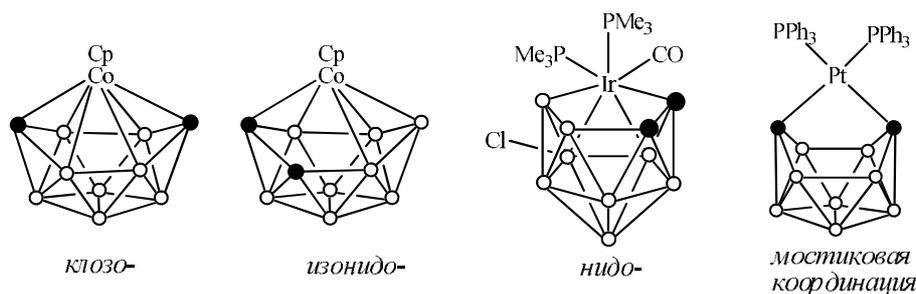
Данное литературное исследование посвящено узкому классу комплексов переходных металлов, содержащих $\{C_2B_8\}$ -фрагмент. Несмотря на то, что синтетически такие комплексы гораздо менее доступны, чем аналогичные икосаэдрические, описано несколько основных подходов к их синтезу (схема 1) [3, 4].

Схема 1



Также подобные комплексы обладают большим разнообразием структурных типов. Различные типы координации металла, изомерия положения заместителей и гетероатомов, разнообразная геометрия кластера (*клязо*-, *нидо*- и *арахно*-) порождают множество вариантов строения комплексов (схема 2) [5, 6].

Схема 2



Список литературы:

1. Grimes R. N. Carboranes. 2nd ed. – 2011. – Elsevier Inc. – 1138 P.
2. Grimes R. N. // Coordination Chemistry Reviews – 2000. – V. 200–202. – P. 773.
3. Štíbr V. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1984. – V. 49. – P. 1891.
4. Stone F. G. A. et. al. // JCS, Chem. Commun. – 1981. – P. 652.
5. Hawthorne M. F. et. al. // JACS – 1971. – V. 93. – P. 3063.
6. Barton L. et al. // Acta Cryst. – 1997. – V. C53. – P. 416.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

Е.Ю.Юзик-Климова

А.П.Тюрин

26.03.2014

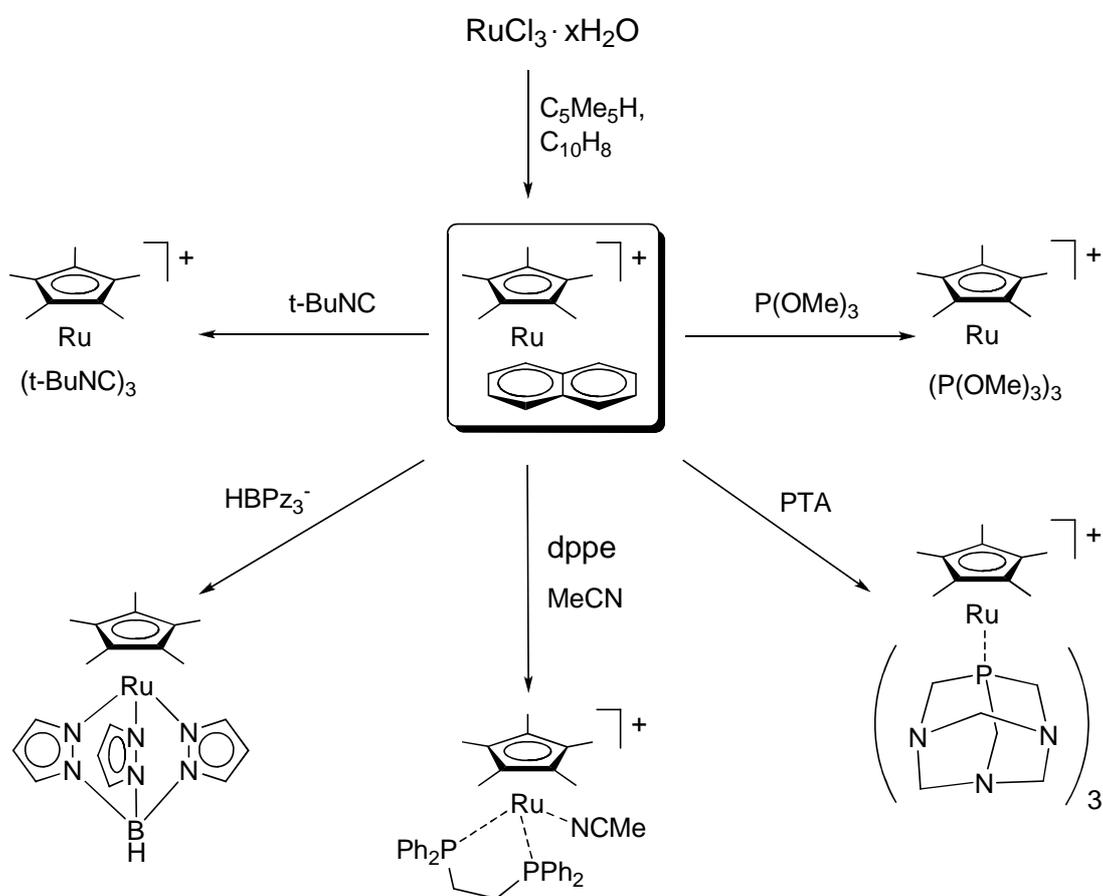
ЗАМЕЩЕНИЕ НАФТАЛИНА В КОМПЛЕКСЕ РУТЕНИЯ [Cp*Ru(C₁₀H₈)]PF₆

ШВЫДКИЙ Никита Вячеславович

аспирант 1-го года

лаборатория π-Комплексов переходных металлов (№ 102)

Полусэндвичевые циклопентадиенильные комплексы рутения [(C₅R₅)RuL₃]⁺ играют важную роль в металлоорганическом синтезе и катализе. Нами разработан новый метод синтеза таких соединений на основе реакции замещения нафталинового лиганда в легкодоступном комплексе [Cp*Ru(C₁₀H₈)]⁺.



Реакции замещения нафталина протекают в мягких условиях при облучении и приводят к целевым комплексам с высокими выходами (80-100%). Однако нам не удалось применить данный метод для синтеза комплексов с CO и Sb(PPh₃)₃.

Руководитель: _____
Автор: _____

с.н.с., к.х.н. Д.С. Перекалин
Н.В. Швыдкий

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II) — АРЕН-СЕЛЕКТИВНЫЕ МЕТКИ В БИОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПАВЛОВ Александр Александрович

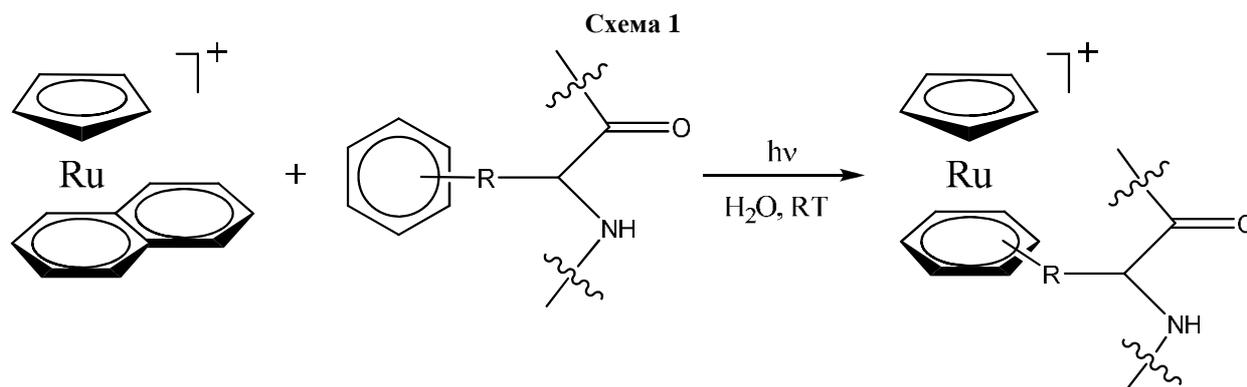
аспирант 2-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Швыдкого Никиты Вячеславовича

Селективное введение металлоорганических соединений в структуру белков привлекает значительное внимание как метод их анализа и функционализации [1]. Метод введения основан на взаимодействии электрофильного комплекса металла с нуклеофильными фрагментами белка (Ar, N, S и др.). Важной задачей является дизайн соединений, способных селективно связываться с определенным нуклеофилом.

Циклопентадиенильные комплексы рутения(II) являются перспективными агентами для модификации белков ввиду их возможности селективно связываться с ароматическими фрагментами молекул, образуя стабильные η^6 -производные [2]. В частности, взаимодействие $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$ с ароматическими аминокислотами при облучении видимым светом дает соответствующие комплексы с практически количественным выходом (Схема 1). Реакция протекает на воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении в водном растворе и не затрагивает неароматические кислоты, моносахариды и нуклеотиды. Комплекс $[\text{CpRu}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^+$ был также использован для селективного введения в фенилаланиновые и тирозиновые фрагменты малых пептидов — производных ангиотензина [3].



В предлагаемом литературном исследовании продемонстрированы реакции селективного введения ряда циклопентадиенильных комплексов рутения(II) и условия их протекания.

Список литературы:

1. N. Metzler-Nolte. Labeling of biomolecules for medicinal applications — bioorganometallic chemistry at its best // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, No. 6, P. 1040
2. D.S. Perekalin et al. Simple synthesis of ruthenium π complexes of aromatic amino acids and small peptides// *Chem. Eur. J.* 2010, 16, P. 8466
3. D.B. Grotjahn. Arene-selective peptide and protein derivatization // *Coord. Chem. Rev.* 1999, 190-192, P. 1125

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

А.А.Павлов

Н.В.Швыдкий

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КАРКАСНЫХ СИЛЕСЕКВИОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ Cu(II), Ni(II), Co(II)

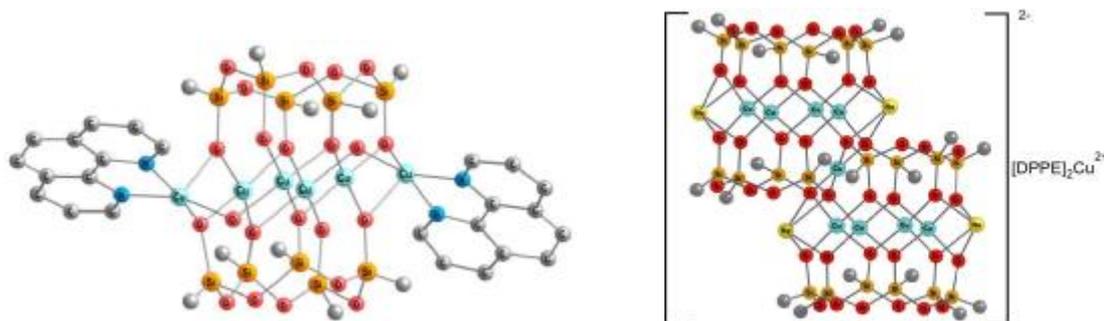
ЯЛЫМОВ Алексей Игоревич
аспирант 2-го года
лаборатория Гидридов металлов

Каркасные металлосилсесквиоксаны - достаточно крупное семейство соединений, отличающихся удивительной молекулярной архитектурой, а также перспективами создания на их основе каталитических систем и молекулярных магнетиков.

Наибольший интерес для современных исследований молекулярного магнетизма представляют собой соединения, содержащие ионы металлов с высокой магнитной анизотропией, в частности – Ni(II) и Co(II).

Для оценки особенностей магнитного поведения Ni(II)- и Co(II)-содержащих силсесквиоксанов нами были получены следующие соединения – би-, тетра-, пента- и гексаядерные никельфенилсилсесквиоксаны, а также три- и пентаядерные кобальтфенилсилсесквиоксаны. Установлено, что никель-содержащие продукты проявляют свойства одномолекулярных магнитов (SMM), а трехядерный кобальт-содержащий каркас – свойства, присущие «спиновым стеклам» (spin glass). Кроме того, Co-содержащий продукт проявляет каталитическую активность в окислении дибензотиофена, что перспективно для повышения качества топлива.

В свою очередь, проведение взаимодействия гексаядерного медьфенилсилсесквиоксана с органосилолятом в присутствии N-содержащего (фенантролин) и P-содержащего (DPPE) лигандов позволило выделить необычные комплексные соединения, содержащие 6 и 10 ионов меди соответственно:



Исследования каталитической активности исходного гексаядерного медьфенилсилсесквиоксана показало высокую активность в процессах функционализации C-H-связей в аренах. Аналогичные исследования гекса- и декаядерных соединений выполняются в настоящее время, наряду с изучением их магнитного поведения.

Список публикаций:

1. Bilyachenko A.N., Dronova M.S., Yalymov A.I., Korlyukov A.A., Shul'pina L.S., Arkhipov D.E., Shubina E.S., Levitsky M.M., Kirilin A.D., Shul'pin G.B. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013 – № 30 – С. 5240–5246.
2. Dronova M.S., Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Levitsky M.M., Shubina E.S., Shul'pin G.B. // Dalton Trans. – 2014 – 43 – С. 872-882.

Руководитель: _____
Автор: _____

к.х.н., с.н.с. А.Н. Биляченко
А.И. Ялымов

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ С-Н СВЯЗЕЙ АЛКАНОВ И АРЕНОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАРКАСНЫХ МЕТАЛЛОСИЛОКСАНОВ КАК КАТАЛИЗАТОРОВ

САМОЙЛИЧЕНКО Юрий Владимирович

Аспирант 3-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Ялымова Алексея Игоревича

Металлоорганосилоксаны представляют собой класс кремнийорганических соединений, имеющих в основе структурный фрагмент RSi-O-M (M – атом металла). К настоящему времени в литературе описано получение как индивидуальных (в том числе - каркасных), так и олигомерных (полимерных) соединений. Кроме того, существующие методики позволяют вводить в силоксановую цепь практически любые атомы металлов, а также их различные парные сочетания. Возможность варьирования как металла, так и общей структуры делает металлоорганосилоксаны прекрасно настраиваемой, вариационно гибкой каталитической системой [1].

Наиболее важным и стремительно развивающимся направлением применения металлоорганосилоксановых катализаторов является их использование в реакциях окисления. При этом очень часто в качестве окисляемого субстрата выступают алканы и арены. Активация и функционализация С-Н связей таких соединений – очень важный процесс, позволяющий превращать химически инертные алканы, а так же арены, в ценные функционализированные продукты.

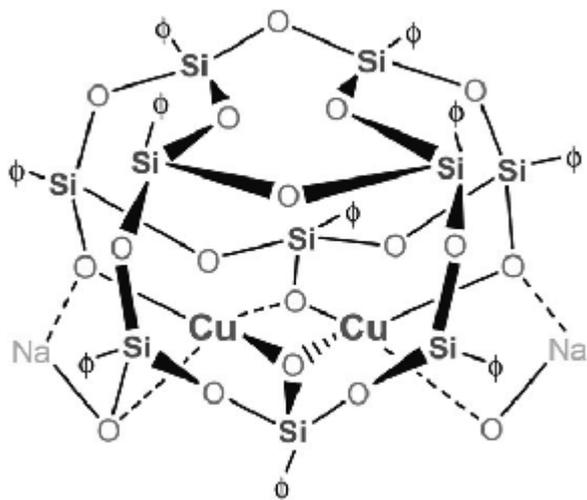


Рис. 1 Медьорганосилоксановая структура типа «градирня»

Существуют примеры катализаторов окисления С-Н связей, представляющих собой комплексы меди, в которых ион металла окружен «шубой» мультидентантных лигандов. Сами по себе соли меди – плохие катализаторы окисления пероксидом водорода, однако координирование ионов меди с хелатирующими N,O-лигандами делает возможным окисление алканов до спиртов в мягких условиях [2]. Но медь также может быть окружена силоксановым лигандом, и такая каркасная металлосилоксановая структура (см. рис. 1) становится прекрасным катализатором окисления бензола до фенола пероксидом водорода [3].

Эти результаты коррелируют с данными, полученными ранее для металлосилоксанов, содержащих ионы других металлов, в частности, полифенилферросилоксан катализирует окисление 1,4-диметилциклогексана хлорной кислотой, давая третичный спирт с чрезвычайно высокой стерео направленностью [4].

Список литературы:

1. М.М.Левицкий, В.В.Смирнов, Б.Г.Завин, А.Н.Биличенко, А.Ю.Рабкина // Кинетика и катализ. – 2009. – 50. – 512-530.
2. G.B.Shul'pin // Dalton Trans. – 2013. – 42. - 12794–12818.
3. A. N. Bilyachenko, M. S. Dronova, A. I. Yalymov, A. A. Korlyukov, L. S. Shul'pina, D. E. Arkhipov, E. S. Shubina, M. M. Levitsky, A. D. Kirilin, G. B. Shul'pin // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013. – 30.
4. В.С.Куликова, М.М.Левицкий, А.Ф.Шестаков, А.Е.Шилов // Изв. АН, Сер. Хим. – 1998. – 3. – 450-452.

Содокладчик:

Основной докладчик:

Ю.В.Самойличенко

А.И.Ялымов

*Секция
«Органическая и биоорганическая
химия»*

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ СТИРИЛАЗИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

АЛИЕВ Теймур Мовланович

аспирант 2-го года

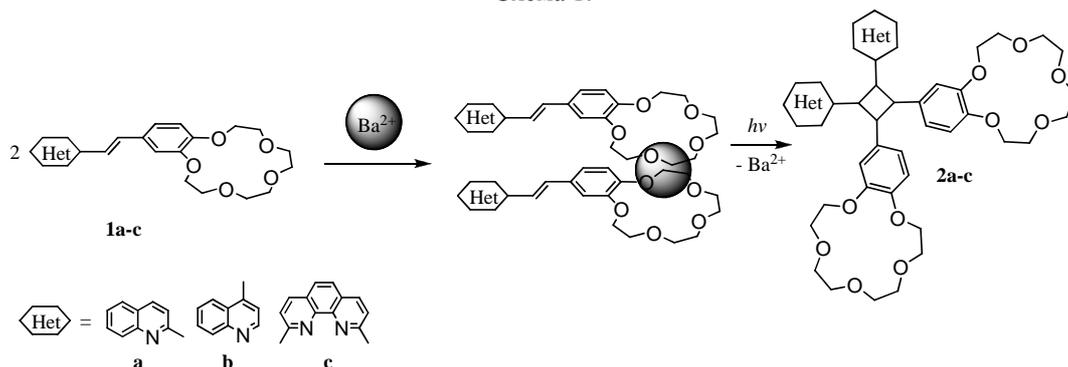
лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

В последнее время производные циклобутана привлекают внимание ученых из-за широкого спектра возможного применения их как в биологических, так и в технологических целях. Было обнаружено, что циклобутановый фрагмент входит в состав большого количества природных алкалоидов, проявляющих противомикробную, антибактериальную и противоопухолевую активность. На основе производных циклобутана также были получены фотохромные материалы и фотосшиваемые полимеры.

Основным методом синтеза циклобутанов является реакция [2+2]-циклоприсоединения. Данный подход позволяет получать труднодоступные тетразамещенные циклобутаны с приемлемыми выходами. Однако для этого метода существует ряд ограничений, главными из которых являются необходимость предорганизации молекул в растворе, либо образование кристалла с подходящим расположением стирильных фрагментов.

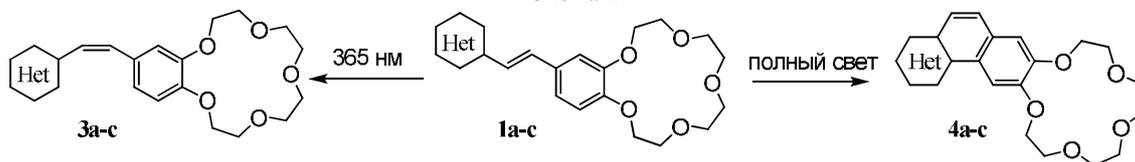
Так, нами был предложен способ предорганизации двух реагирующих молекул, содержащих 15-краун-5-эфирный фрагмент, путем образования сэндвичевых комплексов с ионами бария (Схема 1).

Схема 1.



Фотолиз ацетонитрильных растворов комплексов соединений с ионами бария (2:1) приводил к циклоаддуктам **2a-c**. При облучении ацетонитрильных растворов **1a-c** без добавления ионов бария светом с длиной волны 365 нм наблюдалось образование *Z*-изомеров **3a-c**, а при облучении полным светом ртутной лампы - образование продуктов электроциклизации **4a-c** (Схема 2).

Схема 2.



Список публикаций (не более трех):

1. 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

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛОБУТАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

СОРОКИНА Светлана Анатольевна

аспирант 2-го года

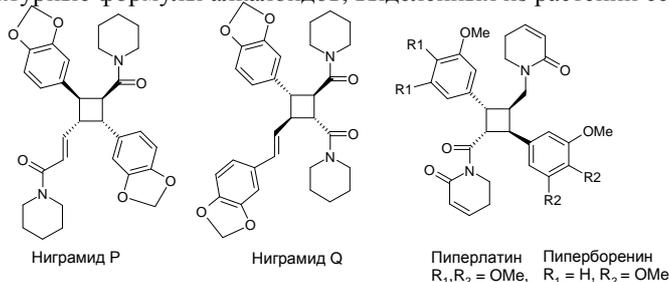
02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Алиева Теймура Мовлановича

Органические соединения, содержащие четырехчленный цикл, представляют собой необычную группу метаболитов, в том числе природного происхождения. Было обнаружено, что циклобутановый фрагмент является основным структурным элементом большого числа соединений, выделенных из бактерий, грибов, растений и морских беспозвоночных. Подобные соединения проявляют различную биологическую активность и могут послужить основой для создания новых лекарственных препаратов.

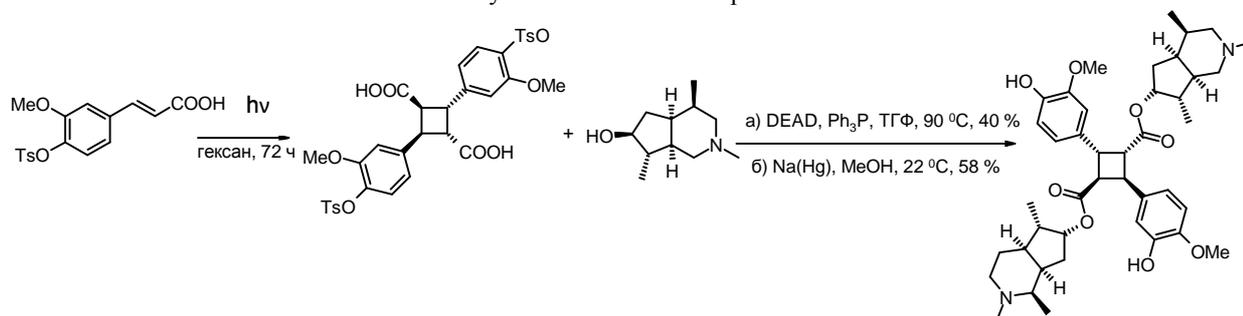
Так, непротеиногенная аминокислота 2,4-метанопролин, выделенная из листьев бобовых, проявляет значительную инсектицидную активность [1]. Алкалоиды, содержащиеся в стеблях растений семейства Перечные: ниграмиды Р и Q, пиперборенин, пиперлатин и др. (рисунок 1) обладают выраженным антибактериальным и антитромбоцитарным действием [2]. Некоторые соединения, выделенные из грибов рода *Penicillium* и *Aspergillus*, например, пенитремы А-F, продемонстрировали антиконвульсионную активность [3].

Рисунок 1 – Структурные формулы алкалоидов, выделенных из растений семейства Перечные



Обнаружение широкого спектра биологической активности природных веществ, содержащих циклобутановый фрагмент, стимулировало развитие синтетических способов получения этого класса соединений. Примером может служить синтез инкарвиллатина (рисунок 2) – алкалоида, выделенного из растений рода Инкарвиллея и обладающего сильным седативным и анальгетическим действием [4].

Рисунок 2 – Синтез инкарвиллатина



Список литературы:

1. Stevens C.V., Smaghe G., Rammeloo T., De Kimpe N.J. // *J. Agr. Food Chem.* – 2005. – Vol. 53. – P. 1945.
2. Jaramillo M.A., Manos P.S. // *Am. J. Bot.* – 2001. – Vol. 88. – P. 706.
3. Gonzalez M.C. et al. // *J. Agr. Food Chem.* – 2003. – Vol. 51. – P.2156.
4. Ichikawa M., Takahashi M., Aoyagi S., Kibayashi C. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 16553.

Содокладчик:

Основной докладчик:

С.А.Сорокина

Т.М.Алиев

СИНТЕЗ ПОРФИРИНОВ С ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В МЕЗО-ПОЛОЖЕНИИ

БЕЛЯЕВА Елизавета Викторовна

аспирант 1-го года

лаборатория Физиологически активных фторорганических соединений

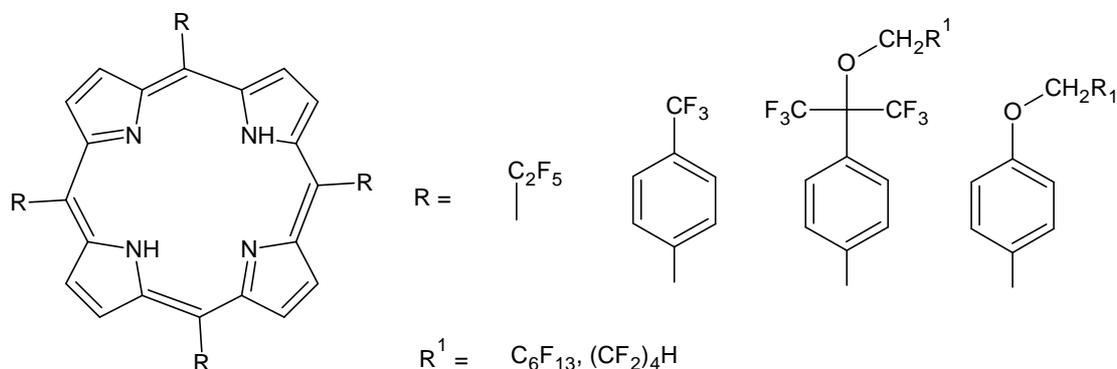
Известно, что металлопорфирины образуют устойчивые в растворе комплексы с молекулярным кислородом. В настоящее время это свойство применяется в каталитических реакциях окисления широкого ряда субстратов, таких как алкены, алканы и т.д.. Также известно, что перфторуглероды способны при нормальных условиях растворять кислород в количествах больших, чем какие-либо другие жидкости. Такое их свойство нашло применение в создании препаратов кровезаменителей на основе водной эмульсии перфторуглеродов. Вызывает интерес возможность переноса кислорода из водной среды в перфторуглеродную посредством его обратимого связывания металлопорфиринами. Это открывает широкие перспективы для совершенствования кровезаменителей, например возможность увеличения ёмкости таких эмульсий по кислороду.

Достижение этой цели предполагает создание порфиринов, металлокомплексы которых должны обладать следующими свойствами:

растворимость в перфторуглеродах,

способность обратимо связывать кислород.

Растворимость достигается введением в молекулу порфирина полифторалкильных фрагментов. Нами было разработано несколько модельных структур, отличающихся длиной и степенью разветвления полифторалкильных заместителей.



Далее планируется исследовать комплексы полученных соединений на растворимость в перфторуглеродах и способность к связыванию молекулярного кислорода.

Руководители:

Автор:

д.х.н. Н.Д. Чкаников

Е.В. Беляева

ЭМУЛЬСИИ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ

ДОНЕЦКАЯ Светлана Александровна

М.Н.С.

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

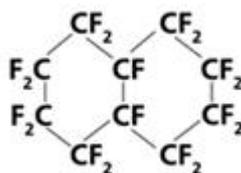
Содоклад к работе Беляевой Елизаветы Викторовны

Уникальные свойства перфторуглеродных соединений (ПФУС) обусловлены особенностями их молекулярного строения — основу составляет каркас из атомов углерода, внешние связи которых заняты атомами не водорода, а фтора[1]. Низкая энергия межмолекулярных взаимодействий во фторуглеродных жидкостях обуславливает их способность растворять большие объемы газов, в том числе O_2 и CO_2 . В то же время, благодаря прочной связи между атомами углерода и фтора (116 ккал/моль) и высокой электроотрицательности атома фтора, ПФУС характеризуются высокой химической и температурной стабильностью, что обуславливает их биохимическую инертность[2]. ПФУС используется в составе водных эмульсий, важнейшими свойствами которых являются следующие параметры:

- Стабильность
- Время выведения из организма
- Емкость по кислороду для препаратов-кровезаменителей

Как было выявлено при экспериментальных исследованиях, эффективность перфторуглеродных эмульсий, пригодных для клинического применения, повышается, а выраженность побочных реакций снижается по мере уменьшения размера частиц эмульсии. Однако слишком маленький размер частиц тоже нежелателен, так как они могут выходить из кровотока в ткани, уменьшая свою концентрацию в нем и, следовательно, понижая эффективность[3]. Перфторуглеродные эмульсии изначально разрабатывались как плазмозаменители. На рисунке 1 приведена формула перфтордекалина, являющимся основным компонентом "Перфторана" - одного из первых плазмозаменителей[4]:

Рисунок 1



Обнаружение других уникальных свойств перфторуглеродов открыло новые возможности для оказания медицинской помощи как при критических состояниях, так и при состояниях, не требующих интенсивной терапии. С каждым годом увеличивается круг патологических состояний, при которых доказана эффективность перфторуглеродных соединений.

Список литературы:

1. Михайлова Л. Г. // Пробл. гематол., 2003, 7, С.48–51.
2. Gervits, L. L. Perfluorocarbon-based blood substitute - PERFTORAN. Russian Experience. *Chimica Oggi/Chemistry Today* 2008, 26, 34–7.
3. Ruiz-Cabello, J.; Barnett, B. P.; Bottomley, P. A.; Bulte, J. W. M. Fluorine (^{19}F) MRS and MRI in biomedicine. *NMR in Biomedicine* 2011, 24, С.114–29.
4. Голубев А. М. // Бюл. экспер. биол., 1998, 5, С. 484–492.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

С.А.Донецкая

Е.В.Беляева

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПЕПТИДЫ, ВЫДЕЛЕННЫЕ ИЗ УКРОПА ПАХУЧЕГО *ANETHUM GRAVEOLENS* L.

БУРДИНА Анна Валерьевна

выпускник РХТУ им. Д. И. Менделеева 2014

лаборатория Физиологически активных биополимеров

Растения являются традиционным источником получения различных биологически активных веществ. Укроп пахучий *Anethum graveolens* L. представляет собой травянистое растение семейства Зонтичные, которое широко используется в качестве пищевого продукта: в нем содержатся эфирные масла, жирные масла, вода, белки, углеводы, различные минеральные элементы и др. Кроме того, препараты из *Anethum graveolens* L. обладают антибактериальными, антиспазматическими, гепатопротекторными и др. свойствами.

Целью данной работы являлось получение пептидной фракции из экстракта листьев укропа пахучего *Anethum graveolens* L.; изучение физико-химических свойств полученных пептидов, а также изучение их специфического биологического действия на экспериментальных моделях тканей животного и растительного происхождения *in vitro*.

Из листьев укропа пахучего *Anethum graveolens* L. была выделена биологически активная фракция пептидов с молекулярными массами от 1100 ± 2 до 2229 ± 2 Да, присутствующих в водном растворе в наноразмерном состоянии ($88 \pm 4,4$ нм). Вторичная структура, образованная изучаемыми пептидами, характеризуется высоким содержанием β -элементов ($42,7 \pm 0,5\%$) и статистического клубка ($24,8 \pm 0,5\%$). С помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ были получены фракции, в состав, которых, согласно масс-спектрометрическому исследованию, также входят небольшие пептиды. Данные, полученные при изучении физико-химических свойств пептидов, выделенных из *Anethum graveolens* L., коррелируют с результатами ранее проведенных исследований биологически активных пептидов, входящих в состав МГТБ животного и растительного происхождения.

На модели проращивания семян укропа пахучего, фасоли обыкновенной и кориандра посевного установлена роль данных пептидов в сверхмалых дозах как стимуляторов роста растений (в отдельных случаях эффект достигал 86%), что предполагает их использование в качестве препаратов, увеличивающих урожайность отдельных культур. На роллерной модели органотипического культивирования печени тритона *in vitro* продемонстрирована гепатопротекторная активность пептидов, выделенных из *Anethum graveolens* L. в сверхмалых дозах, что является отражением биологической активности источника их выделения - *Anethum graveolens* L.

Руководитель:

Автор:

к.б.н. О.Г.Куликова

А.В.Бурдина

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ И ПЕПТИДОВ*ГОРСКАЯ Анна Сергеевна*

Студентка 5-го курса РХТУ им. Д.И. Менделеева

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Бурдиной Анны Валерьевны

В основе жизнедеятельности любого организма лежат химические процессы. В каждой клетке любого организма происходят тысячи химических реакций, и совокупность этих реакций определяет индивидуальность конкретного организма. В этой химической системе важнейшую роль играют молекулы белков и пептидов. Пептиды и белки имеют одинаковое химическое строение, но между ними есть существенное различие. Сравнительно небольшие молекулы белковой природы (с молекулярной массой условно до 5000 или не более 100 остатков аминокислот) называют пептидами. Молекулярная масса белков варьируется от 5-10 тыс. до 1 млн. и более [1].

В настоящее время для выделения белков и пептидов из различных тканей исследователи используют сходный набор методов с варьированием условий проведения эксперимента. Начальным этапом выделения белков и пептидов является получение ткани исследуемого объекта (растения или животного) с последующей гомогенизацией или фрагментированием. Важно отметить, что не всегда актуальным является получение гомогенизата ткани, поскольку в этом случае при экстракции в раствор переходит клеточное содержимое. Поэтому для изучения веществ межклеточного пространства необходима фрагментация ткани с минимальным повреждением целостности клеток [2]. Последующей стадией выделения является экстракция биологически активных веществ из ткани. В биоорганике используются различные методы экстрагирования, а именно экстрагирование органическими растворителями (ацетон, спирт, хлороформ-метанол), а также использование растворов различного солевого состава. Полученный экстракт подвергается фракционированию такими методами как, гель-фильтрация, изоэлектрическое осаждение или осаждение белков с использованием сульфата аммония. Для получения фракций, содержащих индивидуальные вещества обычно применяют электрофорез в полиакриламидном геле, в денатурирующих и неденатурирующих условиях, двумерный электрофорез, афинную хроматографию и ряд других методов. После получения индивидуальных белков и пептидов исследователи, как правило, посвящают работу изучению структуры, состава, а также биологической активности выделенных веществ [3].

В предлагаемом литературном исследовании продемонстрированы классические методы исследования и выделения белков и пептидов. Для выделения белков и пептидов из растительной ткани выявлены наиболее предпочтительные методы, используемые в основном докладе.

Список литературы:

1. Юрий Анатольевич Овчинников Биоорганическая химия
2. Р.Скоупс Методы очистки белков
3. Сова В.В., Кусайкин М.И. Выделение и очистка белков. Методическое пособие по курсу Химия и биохимия белков и ферментов

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

Горская А.С.

Бурдина А.В.

СИНТЕЗ БИС(ХРОМОФОРНЫХ) СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,8-НАФТАЛИМИДА

ЗАХАРКО Марина Александровна

выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Производные 1,8-нафталимида представляют большой интерес с точки зрения их применения в качестве компонентов молекулярных оптических устройств благодаря своим хорошим люминесцентным свойствам и возможности легко изменять оптические характеристики соединений, вводя различные заместители в нафталимидное ядро. На сегодняшний день они широко используются как реагенты для люминесцентной дефектоскопии, оптические отбеливатели, флуоресцентные сенсоры и лазерные красители.

Схема 1

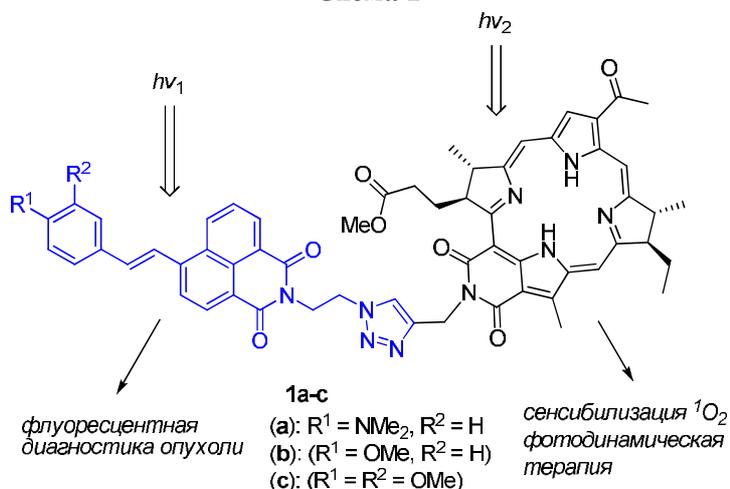
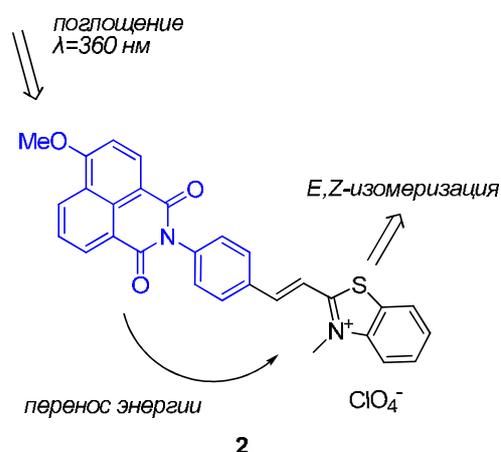


Схема 2



В настоящей работе предложен подход к синтезу бис(хромофорных) систем на основе нафталимида **1a-c** и **2**, содержащих стирильный заместитель в четвертом положении нафталимидного кольца и у имидного атома азота, соответственно.

На схеме 1 изображена молекула конъюгата, способная выполнять в организме одновременно две функции: являться флуоресцентным маркером для определения локализации опухоли (благодаря интенсивной флуоресценции нафталимидного фрагмента) и одновременно разрушать опухолевые клетки при местном облучении тканей светом с длиной волны, соответствующей максимуму поглощения порфиринового остатка. На данном этапе работы нами были синтезированы и охарактеризованы индивидуальные стирилнафталимидные флуорофоры, а также начато изучение их спектрально-люминесцентных свойств.

На схеме 2 представлена структура производного нафталимида, содержащего стирильный заместитель в составе *N*-арильного фрагмента при имидном атоме азота нафталимидного ядра. Близкое расстояние между нафталимидным и стирилбензотиазолиевым остатком в данной молекуле позволяет предположить возможность протекания процессов резонансного переноса энергии и E,Z-изомеризации. Подобные молекулы представляют большой интерес для создания оптических устройств с переключаемой флуоресценцией для систем записи и хранения информации.

Руководители:

проф., д.х.н. О.А.Федорова

к.х.н. П.А.Панченко

Автор:

М.А.Захарко

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

ТИХОВ Рабдан Магомедович

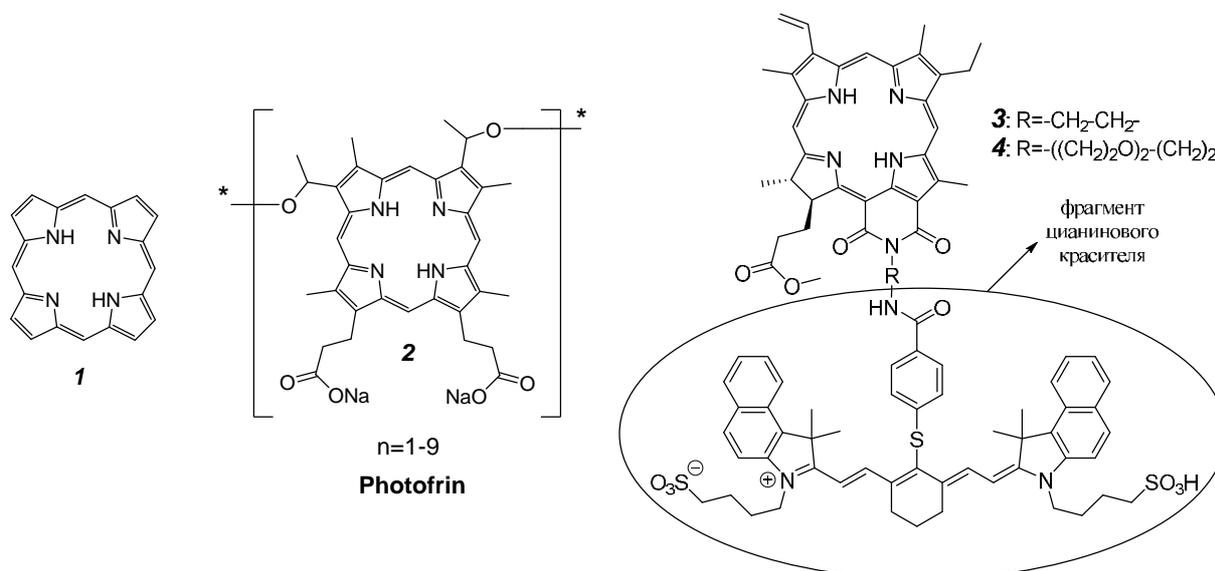
выпускник ВХК РАН

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Захарко Марины Александровны

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – все более активно используемый в настоящее время метод лечения онкологических и инфекционных заболеваний, а также заболеваний кожи. Он основан на применении светочувствительных веществ – фотосенсибилизаторов, селективно накапливающихся в опухоли, которые, при действии на них видимого света определенной длины волны, приводят к образованию синглетного кислорода и радикалов, вызывающих гибель клеток опухоли [1].

Фотосенсибилизаторы – основной элемент ФДТ. Производные порфирина **1** для нее являются одними из наиболее действенных. После подтверждения результативности Фотифрина **2** при лечении рака, ученые со всего мира включились в поиск эффективных фотосенсибилизаторов [2].



Основными требованиями при разработке фотосенсибилизаторов являются высокая селективность накопления в раковых клетках по отношению к нормальным тканям, интенсивный максимум поглощения при ~700-850 нм, низкая токсичность, устойчивость и высокий квантовый выход синглетного кислорода.

Очень удачной стала попытка совмещения производного порфирина с фрагментом цианинового красителя (соединения **3** и **4**) [3]. Полученные конъюгаты обладают хорошей селективностью и высокими значениями флуоресценции, что важно как для диагностики, так и для лечения рака.

Таким образом, поиск эффективных фотосенсибилизаторов является актуальной задачей и по сей день.

Список литературы:

1. Миронов А. // Соросовский образовательный журнал – 1996. – №8. – стр. 32.
2. Ethirajan M., Chen Y., Joshi P., Pandey R.K. // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40. – P. 340.
3. Williams M., Ethirajan M., Ohkubo K., Pandey R.K. et al. // Bioconjugate Chem. – 2011. – Vol. 22. – P. 2283.

Содокладчик:

Основной докладчик:

Р.М. Тихов

М.А. Захарко

«НОВАЯ АТОМ-ЭКОНОМИЧНАЯ РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ»

КОЛЕСНИКОВ Павел Николаевич

аспирант 3-го года

лаборатория Асимметрического катализа

Создание связи C-Nu представляет собой важную задачу современного органического синтеза. Существующие методы получения хотя и нашли широкое применение, как в лабораторном, так и в промышленном синтезе, однако каждый из них несет в себе ряд недостатков. В результате, на данный момент не существует универсальных, экологичных методик для данного процесса. Таким образом, любое расширение возможностей получения связи C-Nu представляет большой интерес для современной химии.

Для проведения подобных превращений нами была выбрана восстановительная система на основе монооксида углерода, с использованием металлокомплексного катализа (рис. 1). Данный выбор обусловлен тем, что CO: дешев, доступен (поскольку является побочным продуктом многих промышленных процессов), может проводить реакции селективней, чем водород и гидриды, активно применяется в промышленности (в том числе для получения большого количества альдегидов и спиртов).

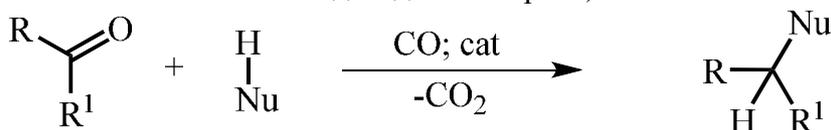
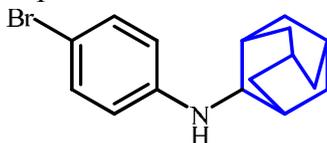


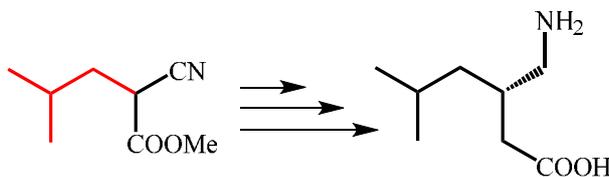
Рисунок 1. Концепция работы

Данную работу можно разделить на три раздела.

1. Восстановительное аминирование на рутениевых катализаторах. Практическое применение: получение препарата «Бромантан»



2. Восстановительное внедрение карбонильных соединений по связи C-N на родиевых катализаторах. Практическое применение: оптимизация пути синтеза препарата «Прегабалин», входящего в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов.



3. Восстановительное амидирование на родиевых катализаторах

Руководитель: _____
Автор: _____

к.х.н. Д.А. Чусов
П.Н. Колесников

ПСЕВДОПЕПТИДЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

ОЗОЛИН Дмитрий Владимирович

аспирант 2-го года

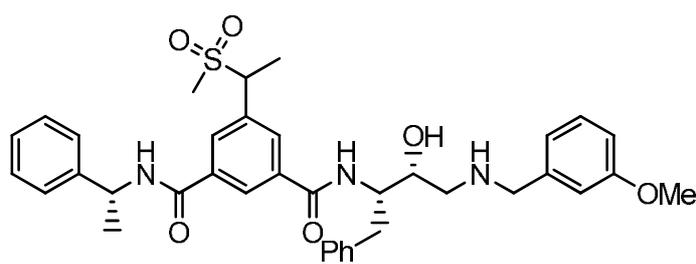
02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Колесникова Павла Николаевича

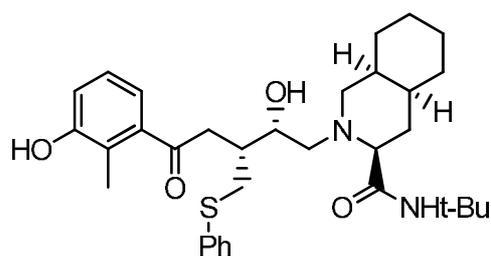
Пептиды синтезируются во всех живых организмах для регулирования физиологических процессов, выполняя при этом различные функциональные роли. Так, например, нейропептиды определяют реакции поведения человека и животных, а пептиды, образующиеся в результате жизнедеятельности некоторых бактерий и грибов, могут быть использованы в борьбе с инфекционными заболеваниями. В связи с этим пептиды являются одним из ключевых объектов в разработке лекарственных средств. Уникальной возможностью расширения набора полезных свойств и области применения пептидов является разработка новых синтетических аналогов пептидов, псевдопептидов [1].

По своим химическим свойствам, фармакологической активности и практическим аспектам синтеза псевдопептиды можно разделить на несколько основных классов: олиго-глицины (различные N-замещенные олиго-глицины), β -пептиды и γ -пептиды, пиррол-амидозольные полиамиды (могут регулировать экспрессию ДНК), ДНК-подобные псевдопептиды.

Псевдопептиды открывают широкие перспективы в создании новых лекарственных препаратов. Так, например, некоторые псевдопептиды, такие как GRL-8234, могут быть использованы для лечения болезни Альцгеймера [2]. Также существует целый ряд препаратов на основе пептидомиметиков, применяемых в лечении ВИЧ, например нелфинавир [3]. Кроме того и многие другие псевдопептиды находят применения в медицине: в качестве антидепрессантов (Pro-Leu-PDD), как вещества, обладающие транквилизирующим действием (pGlu-His-BD.HCl), как противоэпилептические препараты (pGlu-His-AB), как вещества, обладающие анальгезирующим эффектом (pGlu-His-PT) и т.д. [4].



GRL-8234



Нелфинавир

Список литературы:

1. Pseudo-peptides in drug discovery, Nielsen P. (Ed.) // WILEY-VCH, Weinheim. – 2004.
2. Ghosh A. K. // J. Med. Chem. – 2009. – Vol. 52. – P. 2163.
3. Funicello M. et. al. // Pharmaceuticals. – 2012. – Vol. 5. – P. 297.
4. Patel T. et. al. // J. Chem. Pharm. Res. – 2010. – Vol. 2. – P. 197.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

Д.В.Озолин
П.Н.Колесников

ХИРАЛЬНЫЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ АСИММЕТРИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

ЛАРИОНОВ Владимир Анатольевич
аспирант 3-го года
лаборатория Асимметрического катализа

Синтез энантимерно чистых органических соединений в особенности субстанций лекарств является по-прежнему чрезвычайно важной проблемой химической технологии. Естественно, что каталитические методы асимметрического синтеза являются наиболее экономически привлекательными.[1] В настоящее время асимметрический межфазный катализ привлекает к себе все большее внимание, продолжая оставаться одним из основных для получения хиральных соединений. В качестве катализаторов асимметрических межфазных реакций обычно используют хиральные четвертичные аммониевые соли.[2] Но эти катализаторы имеют системные недостатки: это нестабильность и сложность их модифицирования.[3]

Данная работа посвящена синтезу и исследованию хиральных стереохимически инертных металлокомплексов, которые могут использоваться в качестве катализаторов в межфазных реакциях асимметрического образования C-C связи. Структуру предлагаемых систем можно рассматривать как модульную конструкцию, где в качестве модулей выступают замещенные салициловые альдегиды, хиральные диамины и ионы металлов. Для сравнения были использованы изоструктурные стереохимически лабильные комплексы Fe(III). Схема синтеза хиральных катионных комплексов переходных металлов приведена на схеме 1.

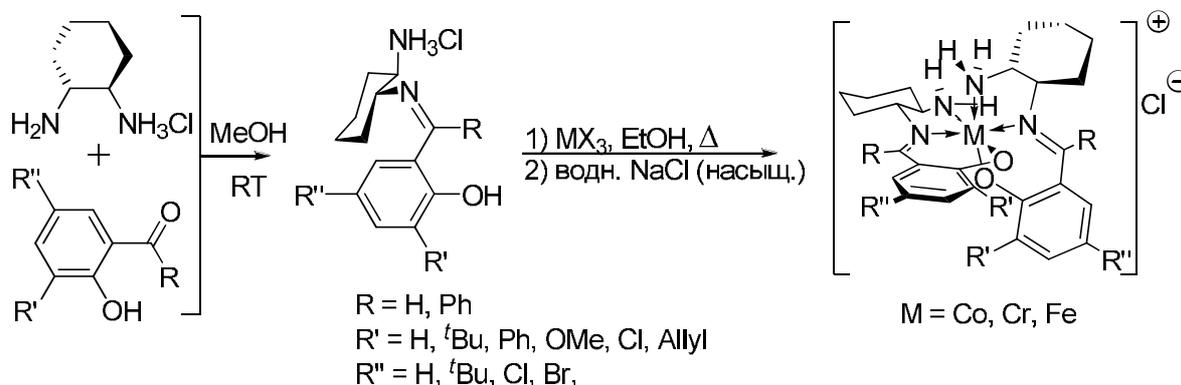


Схема 1. Получение хиральных катионных комплексов.

Комплексы охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также данными элементного анализа. Конфигурации ряда комплексов установлены методом PCA.

Каталитическая активность и стереодифференцирующая способность полученных комплексов изначально тестировалась в реакции присоединения триметилсилилцианида к бензальдегиду (Схема 2).

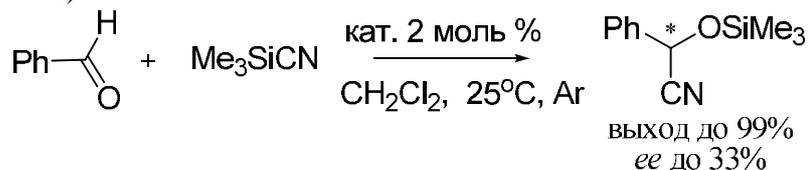


Схема 2. Реакция триметилсилилцианирования.

Максимальная энантиомерная чистота (*ee*) получающегося при этом O-TMS манделонитрила составляла 33% при выходе продукта 99%.[4]

На следующем этапе в качестве модельных реакций использовались реакции энантиоселективного алкилирования галоидными алкилами и присоединения по Михаэлю активированных олефинов к основанию Шиффа глицинового третбутилового эфира бензофенона (субстрата О'Доннела) в межфазных условиях (Схема.3). Продукты I и II были получены с выходами 30-99% с *ee* 11-95% и хорошей диастереоселективностью до >98:1 (*de*).[5,6]

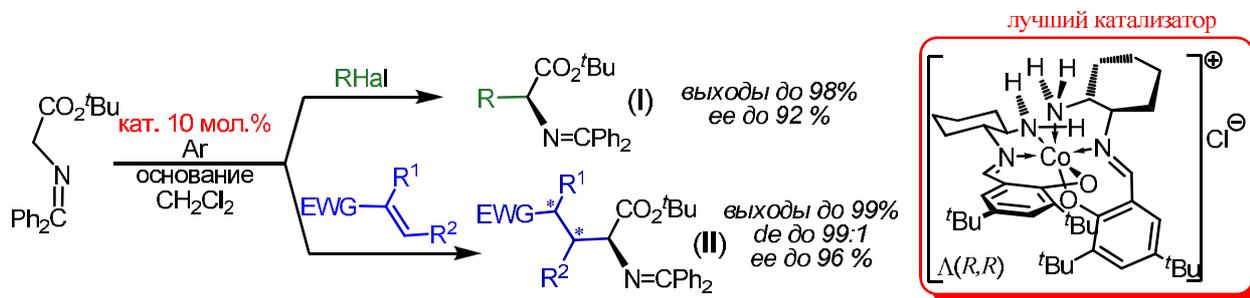


Схема 3. Реакции энантиоселективного алкилирования и присоединения по Михаэлю активированных олефинов к субстрату О'Доннела.

На третьем этапе комплексы были протестированы в качестве катализаторов в окислительном сдвигании нафтола-2, где был получен BINOL с *ee* до 24% и выходом до 50% как показано на схеме 4.



Схема 4. Реакции окислительного сдвигания нафтола-2.

Также по нашей просьбе была предложена расчетная структура промежуточной ионной пары катионного комплекса и карбаниона (субстрата О'Доннела) на основании *ab-initio* расчетов с различными диспозициями. Предполагаемая стереохимия реакций алкилирования и присоединения по Михаэлю полностью согласуется с экспериментальными данными.[6] И также по нашей просьбе были определены окислительно-восстановительные потенциалы хиральных катионных комплексов Co^{III} , Cr^{III} и Fe^{III} .

1. H.J. Federsel, K.M. J. Brands, *Org. Process Res. Dev.*, **2007**, *11* (3), 494–494.
2. M. J. O'Donnell; *Acc. Chem. Rev.* **2004**, *37*, 506-517.
3. (a) D. E. Patterson *et al.*; *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 624-627 (b) S.-K. Tian *et al.*; *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 621-631.
4. Ю.Н. Белоконов, В.А. Ларионов, А.Ф. Мкртчян, В.Н. Хрусталева, А. Ниджланд, А.С. Сагян, И.А. Годовиков, А.С. Перегудов, К.К. Бабиевский, Н.С. Иконников, В.И. Малеев // Изв. АН, Сер. Хим. – 2012. – №. 12. – с. 2231- 2239.
5. Y.N. Belokon, V.I. Maleev, M. North, V.A. Larionov, T.F. Savel'yeva, A. Nijland, Y.V. Nelyubina // *ACS Catalysis*. – 2013. – Vol. 3. – P. 1951–1955.
6. Y.N. Belokon, V.I. Maleev, M. North, V.A. Larionov, I.V. Fedyanin, T.F. Savel'yeva, M.A. Moscalenko, A.F. Smolyakov // *Adv. Synth. Catal.* – 2014. - Accepted (adsc.201400091.R1).
7. Список публикаций: см. литературные ссылки 4-6.

Руководитель: _____

зав. лаб., д.х.н. В.И.Малеев

Автор: _____

В.А. Ларионов

СИНТЕЗ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В КОМПЛЕКСАХ МОНО- И БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

ЛЕБЕДЕВА Анна Юрьевна

выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Фотоиндуцированный перенос энергии играет важную роль в осуществлении конверсии энергии солнечного света в энергию химических связей. Исследование механизмов протекания природных фотопроцессов позволяет создавать искусственные системы, функционирующие по аналогии с биологическими. Данный подход применяется в молекулярной фотонике, в таких устройствах как: солнечные батареи и OLED-дисплеи.

Процессы фотоиндуцированного обмена энергиями между компонентами супрамолекулярной системы определяются рядом факторов, включающих подходящее сочетание оптических характеристик, расположение взаимодействующих компонент, возможности протекания фотоиндуцированных конкурентных процессов. С целью разработки подходов к получению систем с переносом энергии, нами были синтезированы неизвестные ранее моно- и бисстириловые красители **2**, **3** и **4** и проведены исследования процесса фотоиндуцированного переноса энергии (схема 1).

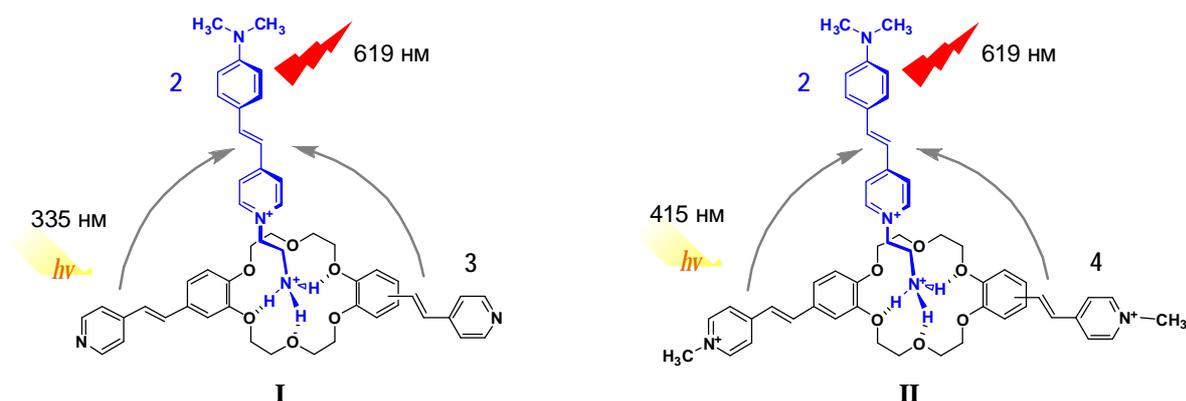


Схема 1. Перенос энергии в супрамолекулярных ансамблях **I**: краситель **3** – краситель **2** и **II**: краситель **4** – краситель **2**.

Образование супрамолекулярных ансамблей **I** и **II** происходит за счет координации алкиламмонийной группы молекулы моностирилового красителя в полости краун-эфира бисстирилового красителя. Нами проведено изучение процесса образования супрамолекулярных комплексов и подобраны условия образования ансамблей красителей.

Спектрофотометрические исследования показали, что оптические характеристики компонент ансамблей **I** и **II** благоприятствует переносу энергии. Однако, наши эксперименты по анализу флуоресцентных характеристик продемонстрировали, что только в случае комплекса **I** фотоиндуцированный перенос энергии реализуется. Для объяснения результатов были выполнены и проанализированы расчеты оптимальных структур комплексов **I** и **II** и энергетических уровней НОМО-LUMO компонент супрамолекулярных комплексов.

Список публикаций:

1. А.Ю. Лебедева, Д.В. Бердникова, М.С. Ощепков, О.И. Цветкова, О.А. Федорова Фотоиндуцированный перенос энергии в самоорганизующихся системах на основе стириловых красителей // Успехи в химии и химической технологии, 2013, XXVII, №5, с 13-16.

Руководители: _____

проф., д.х.н. О.А.Федорова

Автор: _____

к.х.н. Д.В.Бердникова

А.Ю.Лебедева

КРАУН-СОДЕРЖАЩИЕ БИССТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ: СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

БУРДИНА Анна Валерьевна

выпускник РХТУ им. Д. И. Менделеева 2014

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Лебедевой Анны Юрьевны

В настоящее время актуальной задачей является поиск новых сенсоров для детектирования катионов металлов в биологических и промышленных системах. Объединение хромофорного фрагмента (краситель) с катионным рецептором (краун-эфир) позволяет создавать высокочувствительные молекулярные сенсоры, дающие оптический отклик при связывании с определенными катионами. Благодаря своим уникальным свойствам стирилловые красители являются одним из наиболее перспективных классов соединений для использования в качестве хромофорных компонент молекулярных сенсоров. Введение в состав сенсорной молекулы двух хромофорных фрагментов, в частности, применение бисстириловых красителей, часто помогает повысить эффективность детектирования.

Так, высокочувствительный флуоресцентный сенсор на катионы калия **1** был получен путем модификации бис(стирил)бензола двумя фрагментами бензо-15-краун-5 эфира [1] (Рис. 1).

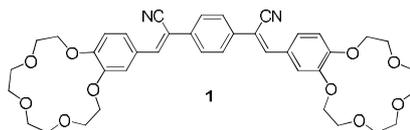


Рис. 1

Данная молекула способна селективно распознавать K^+ в присутствии Na^+ , что особенно актуально для применения в биологических системах.

Были синтезированы и исследованы стирил(пиридиниевые) красители, содержащие фрагменты бензо-15-краун-5 и азадитиа-15-краун-5-эфиров **2a-c**, **3a,b** [2-4] (Рис. 2).

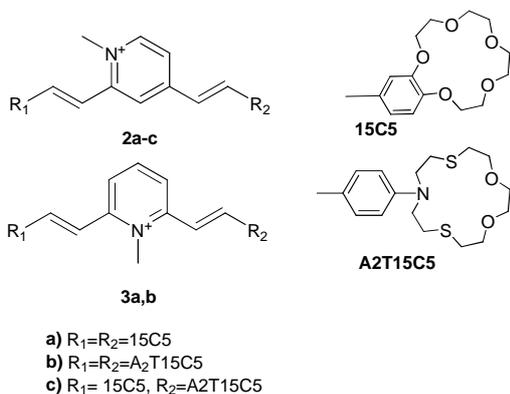


Рис. 2

Соединения **2a** и **3a**, модифицированные бензокраун-эфиром, образуют инклюзивные комплексы с катионами Mg^{2+} , а также межмолекулярные комплексы сэндвичевого типа с катионом Ba^{2+} . Соединения **2b** и **3b**, содержащие азадитиакраун-эфирный остаток, селективны в отношении катионов Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} [4].

Стирил(пиридиниевый) краситель **2c**, содержащий одновременно бензокраун- и азадитиакраун-эфирные остатки, координирует одновременно два различных катиона (Mg^{2+} и Ag^+). Такие мультихромофорные системы возможно

использовать в аналитической химии для совместного детектирования двух различных субстратов [4].

Список литературы:

- Xia W.-S., Schmehl R. H., Li C. // J. Am. Chem. Soc. – 1999. Vol. 121. – P. 5599-5600.
- Tulyakova E. V. Fedorova O. A., et al. // Russ. Chem. Bull., int. Ed. – 2007. – Vol. 56. – P. 2166-2174.
- Tulyakova E. V. Fedorova O. A., et al. // J. Phys. Org. Chem. – 2008. – vol. 21. – P. 372-380.
- Tulyakova E., Delbaere S., Fedorov Yu., et al. // Chem. Eur. J. – 2011. – Vol. – 17. – P. 10752-10762.

Содокладчик:

Основной докладчик:

А.В.Бурдина

А.Ю.Лебедева

МЕТОДЫ ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛИРОВАНИЯ

ОСИПОВА Елена Сергеевна

выпускник МГУ им. М.В.Ломоносова

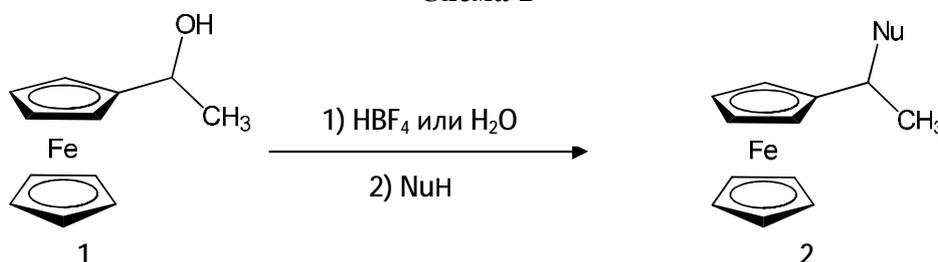
02.00.08 "Элементоорганическая химия"

Содоклад к работе Прохоровой Екатерины Вадимовны

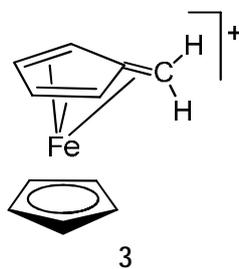
Исследование производных ферроцена актуально на протяжении последних нескольких десятилетий из-за необычного химического строения ферроценового ядра и возможности использования таких соединений в различных областях, в том числе для получения биологически активных соединений. В частности, обнаружено, что ферроценил(алкил)азолы обладают высокой противоопухолевой активностью и низкой токсичностью [1, 2].

В докладе будут обсуждены литературные данные по основным методам синтеза производных ферроцена из 1-ферроценилэтанола (**1**) и различных C-, S- и N-нуклеофилов (Схема 1), а также другим методам.

Схема 1



Алкилирование 1-ферроценилэтанола идет через промежуточное образование α -ферроценилкарбениевого иона (**3**). Известно, что этот интермедиат отличается высокой стабильностью и имеет необычную структуру [3].



Существует несколько способов генерирования α -ферроценилкарбениевых ионов *in situ*: в присутствии кислоты [1, 2] и «на воде» [4]. Образующийся катион (**3**) при дальнейшей обработке нуклеофилом позволяет получать различные ферроценовые производные (**2**).

Список литературы:

1. Snegur L.V. et al. // J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 689. – P. 2473-2479.
2. Simenel A.A. et al. // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 688. – P. 138-143.
3. Koridze A.A. et al. // J. Org. Chem. – 1983. – Vol. 254. – P. 345-360.
4. Cozzi P.G. and Zoli L. // Angew. Chem. – 2008. – Vol. 120 – P. 4230-4234.

Содокладчик: _____
 Основной докладчик: _____

Е.С.Осипова
 Е.В.Прохорова

ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

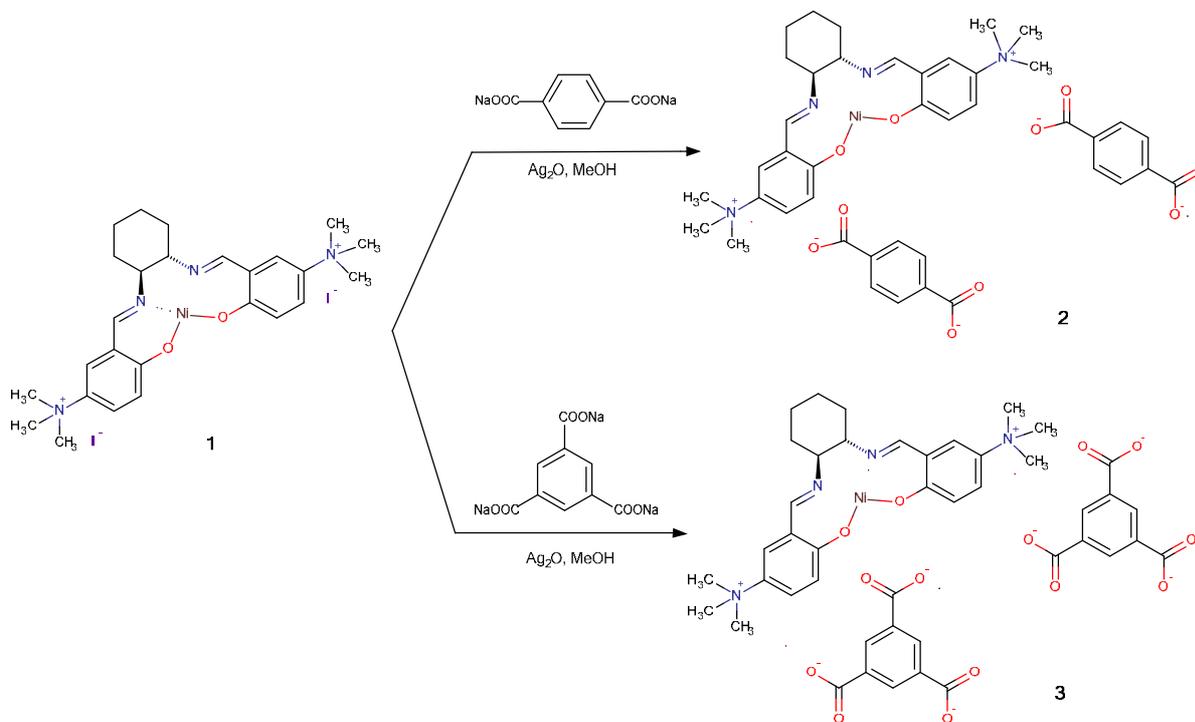
РУЛЕВ Юрий Александрович

аспирант 1-го года

лаборатория Асимметрического катализа

Создание полимерных гетерогенных систем, где к полимерной цепи крепятся лиганды, в том числе и хиральные, является одной из методик для приготовления регенерируемых катализаторов, получаемых после добавления к этим катализаторам ионов металла. Существенной проблемой данных систем является подвижность цепей, позволяющая активным центрам неуправляемо ассоциироваться, что часто приводит к потере каталитической активности. Одной из быстро развивающихся областей исследований является использование сверхсшитых полимеров в качестве носителей для фиксации каталитических центров.

В настоящей работе предложен подход, который переносит идею «ионной» полимеризации на синтез ионных полимеров, содержащих каталитические хиральные комплексы металлов. При этом ахиральный фрагмент может содержать от двух до четырех зарядов. Таким образом, двумерные ионные полимеры будут превращены в трехмерные.



В данной работе разработана методика и выполнен синтез комплекса **1** с использованием коммерчески доступных реагентов. Далее из продукта **1** были получены хиральные саленовые никелевые комплексы **2**, **3** с четвертичными аммонийными группами в качестве катионов и анионами терефталевой и бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты в качестве противоионов. В результате проведенных исследований было показано, что в соединениях **2** и **3** отсутствует анион йода, что свидетельствует о полной его замене анионами соответствующих карбоновых кислот.

Руководитель: _____
Автор: _____

проф., д.х.н. Ю.Н. Белоконь
Ю.А. Рулев

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ СПОСОБЫ ИММОБИЛИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

БОВАЛЬДИНОВА Кермен Александровна

Аспирант 1-ого года, 02.00.06

Содоклад к работе Рулева Юрия Александровича

Для стереоселективного синтеза различных соединений чаще всего используются хиральные катализаторы. Как правило, такие реакции ведутся в условиях гомогенного катализа. В связи с этим возникает проблема отделения реакционной смеси от катализатора.

Наиболее перспективным методом для получения хиральных гетерогенных катализаторов является нековалентная иммобилизация соответствующих гомогенных катализаторов [1]. Методы иммобилизации можно разделить на четыре типа: электростатические (рис. 1а), координационные (рис. 1б), адсорбционные (рис. 1в) и методы захвата (рис. 1г).

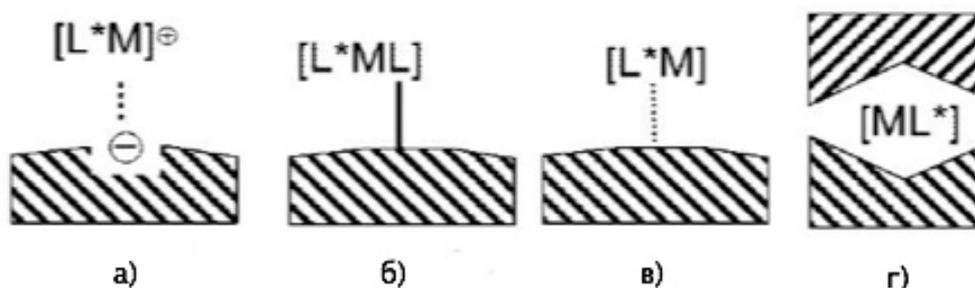


Рис. 1 Типы нековалентных методов иммобилизации

В координационном методе иммобилизации подложка выступает в качестве координационной сферы металла [2], адсорбционный метод характеризуется Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и образованием водородных связей с лигандами [3], электростатический метод основан на кулоновских взаимодействиях [4], а суть метода захвата заключается в том, чтобы удерживать хиральные металлокомплексы внутри структуры подложки [5].

В настоящей работе рассмотрен ряд примеров иммобилизации хиральных катализаторов, в частности, иммобилизация на полимерной подложке и на модифицированных неорганических носителях, иммобилизация с помощью образования водородных связей и иммобилизация за счет внедрения комплекса в жесткую структуру подложки.

Список литературы

1. Jose M. Fraile, Jose I. Garcia, and Jose A. Mayoral, *Chem. Rev.*, **2009**, 109 (2), 360-417
2. Gerstberger, G.; Palm, C.; Anwander, R. *Chem. sEur. J.* **1999**, 5, 997.
3. Ishizuka, N.; Togashi, M.; Inoue, M.; Enomoto, S. *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, 35, 1686.
4. Shimazu, S.; Ro, K.; Sento, T.; Ichikuni, N.; Uematsu, T. *J. Mol. Catal. A* **1996**, 107, 297.
5. Zhang, R.; Yu, W.-Y.; Wong, K.-Y.; Che, C.-M. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8145.

Автор

Основной докладчик

К.А. Бовальдинова

Ю.А. Рулев

СИНТЕЗ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ ПОЛИОЛОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ BINOL И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АСИММЕТРИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

САМОЙЛИЧЕНКО Юрий Владимирович

аспирант 3-го года

лаборатория Асимметрического катализа

Целью данной работы является исследование каталитических свойств полиолов на основе хиральной структуры BINOL. Было установлено, что увеличение количества гидроксиллов в молекуле катализатора положительно сказывается на его эффективности.

В ходе работы была показана эффективность новых полиолов-катализаторов в реакции алкилирования галоидными алкилами ахирального никелевого комплекса основания Шиффа глицина в условиях асимметрического межфазного катализа. Энантиомерная чистота продуктов алкилирования достигала 88%. Был разработан метод получения каждого изомера ряда неприродных α -аминокислот.¹

Кроме того, удалось достичь высокой региоселективности процесса, и кинетического расщепление рацемической окиси стирола, в реакции ее раскрытия паратолуидином. Лучшие результаты были получены в случае использования моно-литиевой соли BIMBOL в качестве катализатора. Энантиомерная чистота основного региоизомера достигала 41% при 40% конверсии.²

В ходе дальнейшей работы были получены, выделены и охарактеризованы новые полиолы на основе хиральной структуры BINOL (рис. 1).

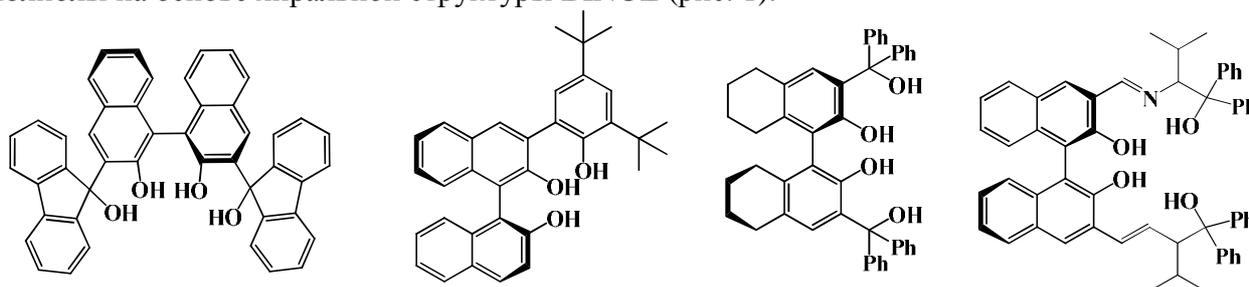


Рис. 1 Новые полиолы на основе хиральной структуры BINOL

На данный момент ведется изучение каталитической способности новых полиолов в реакции Анри. Их моно- и дилитиевые соли катализируют взаимодействие модельных субстратов – бензальдегида с нитрометаном и нитроэтаном; наблюдается энантиомерная выборка, *ee* составляет 20% (рис. 2).

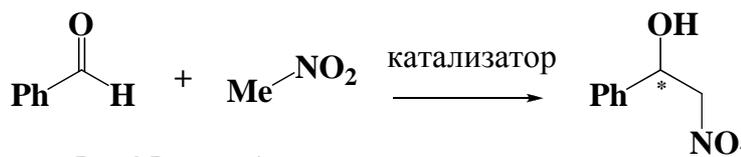


Рис. 2 Реакция Анри, катализируемая полиолами

Кроме того, новые полиолы на основе структуры BINOL исследуются в виде комплексов с металлами в реакции присоединения углекислого газа к эпоксидам. В случае использования алюминия и добавки тетрабутиламмоний бромида наблюдается медленное поглощение CO_2 и образование циклического карбоната.

Список публикаций:

1. Ю.Н. Белоконь, В.И. Малеев, Ю.В. Самойличенко, М.А. Москаленко, К.В. Акопян, А.С. Сагян. // Изв. АН, Сер. Хим. – 2012. – Т. 12. – С. 2322 – 2327.
2. Ю. Н. Белоконь, В. И. Малеев, М. А. Москаленко, Ю. В. Самойличенко, А. С. Перегудов, А. Т. Цалоев. // Изв. АН, Сер. Хим. – 2013. - Т. 6. - С 1371-1376.

Руководитель: _____

Автор: _____

проф., д.х.н. Ю.Н.Белоконь

Ю.В.Самойличенко

КИСЛОТЫ БРЕНСТЕДА НА ОСНОВЕ ТИОМОЧЕВИНЫ КАК АСИММЕТРИЧЕСКИЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ

АНИСИМОВ Антон Александрович

аспирант 2-го года

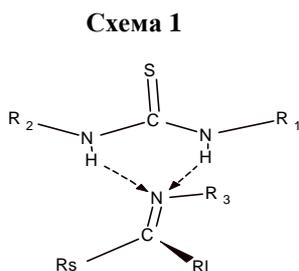
02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Самойличенко Юрия Владимировича

Хиральные соединения являются основными «строительными блоками» живого мира. Более того, такие основополагающие для живых систем молекулы, как ДНК, РНК, а также углеводы, белки и фрагменты этих структур, представлены лишь одним из возможных энантиомеров, т. е. они гомохиральны. Оптические изомеры биологически активного соединения, как правило, оказывают различный физиологический эффект.

Актуальной задачей в синтезе энантиомерно чистых веществ является поиск эффективных и удобных в использовании асимметрических катализаторов. С этой точки зрения перспективными являются органокатализаторы. Органокатализаторы устойчивы к воздуху и влаге, удобны в работе и менее токсичны по сравнению с катализаторами на основе переходных металлов [1].

Важным шагом в развитии органокатализа стало использование катализаторов на основе тиомочевины. Впервые производное тиомочевины в энантиоселективных реакциях применила группа Якобсена в 1998 году. Каталитическая активность была обнаружена в реакции Штрекера [2]. Они предположили, что катализатор на основе тиомочевины активирует электрофильный центр посредством образования водородных связей с субстратом (см. Схема 1).



Кислотность (то есть способность выступать в качестве доноров водородной связи) групп N-H в производных тиомочевины может регулироваться донорно-акцепторными заместителями, что и обеспечивает широкие просторы для модификации катализатора. Так как сама тиомочевина ахиральна, то в асимметричных органокатализаторах на ее основе используют стерически нагруженные хиральные фрагменты.

Определенный успех был достигнут при переходе к катализаторам, содержащим два тиомочевинных фрагмента в одной молекуле. Это было впервые сделано несколькими группами ученых. Так Нагасава с сотрудниками синтезировали катализаторы, содержащие 2 тиомочевинных фрагмента и показали их каталитическую активность в реакции Михаэля [3].

Новым шагом развития стало использование бифункциональных органокатализаторов на основе тиомочевины, в которых вторая функциогальная группа (чаще всего аминогруппа) активирует нуклеофил, [4] (реакции с использованием органокатализаторов, содержащих фрагмент тиомочевины, будут рассмотрены в содокладе).

При помощи катализаторов на основе тиомочевины был получен ряд биологически активных продуктов: (+)-harmicine, (+)-yohimbine, (-)-calycotomine и (-)-salsolidine.

Список литературы:

1. D.W.C. MacMillan // Nature - 2008. - Vol. 455. - P. 304.
2. M.S. Sigman, E.N. Jacobsen // Journal of the American Chem. Soc. - 1998. - Vol. 120. - P. 4901-4902.
3. Y. Sohtome, A. Tanatani, Y. Hashimoto, K. Nagasawa // Bioorg. Med. Chem. - 2004. - Vol. 52. - P.477-480.
4. T. Okino, Y. Hoashi, Y. Takemoto // Journal of the American Chem. Soc. - 2003. - Vol. 125. - P. 12672-12673.

Содокладчик:

Основной докладчик:

А.А.Анисимов
Ю.В.Самойличенко

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ 1-АДАМАНТИЛПИПЕРИДИНОВ

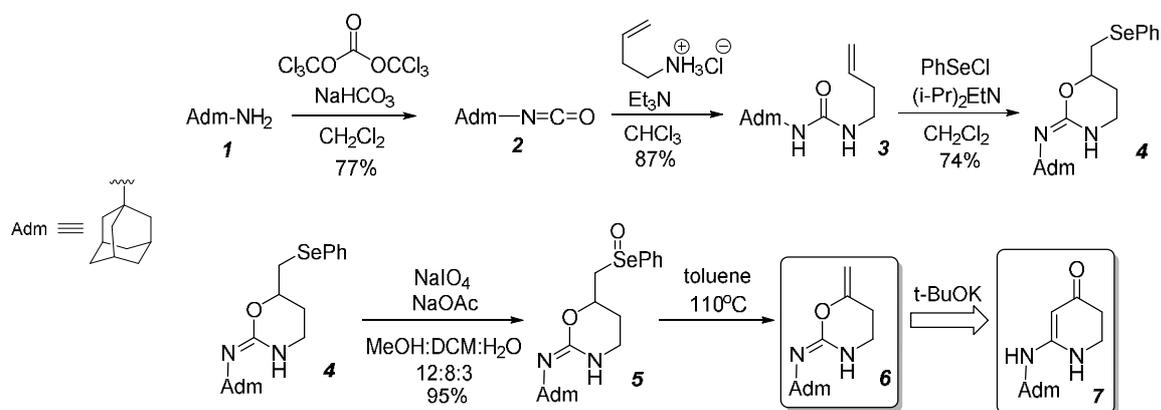
ТИХОВ Рабдан Магомедович

выпускник ВХК РАН

лаборатория Стереохимии металлоорганических соединений

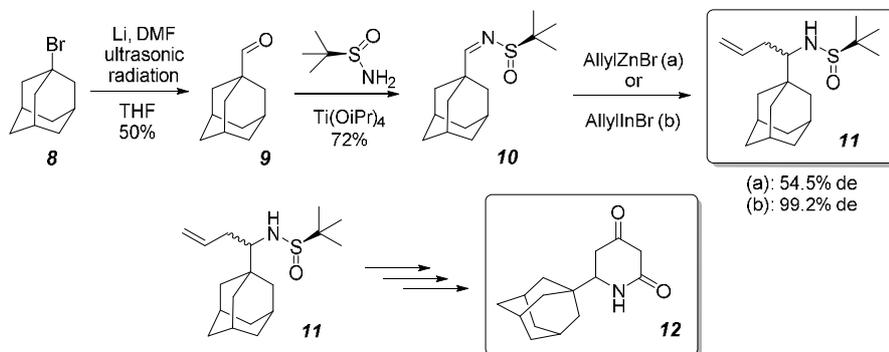
В настоящее время для борьбы с различными вирусами гриппа применяется ряд препаратов, среди которых самыми дешевыми и весьма эффективными являются производные аминоадамантана. Механизм противовирусного действия производных аминоадамантана связан с нарушением функционирования протонного канала (M2) создаваемого вирусом в клеточной стенке. Однако развитие резистентности вируса гриппа к этим препаратам требует создания новых эффективных соединений.

В настоящей работе предложен синтез новых пиперидиновых производных адамантана - N-(1-адамантил)-6-метилден-1,3-оксизинан-2-имина **6** и 6-(1-адамантил)-пиперидин-2,4-диона **12**. Соединение **6** синтезируют исходя из 1-аминоадамантана **1**. Синтез основан на превращении гомоаллильного фрагмента **3** в селенид **4** с использованием реакции селеноциклокарбамирования.



Олефин **6** под действием основания будет подвергаться, открытой ранее, енолят-карбодиимидной перегруппировке с образованием 6-(1-адамантиламино)-2,3-дигидропиперидин-4-она **7**.

В настоящее время диастереоселективным аллилированием имина **10** получен 1-адамантилгомоаллилсульфинамид **11**, который с помощью последовательности реакций, включающей в себя енолят-изоцианатную перегруппировку, планируется превратить в 6-(1-адамантил)-пиперидин-2,4-дион **12**.



Руководитель: _____
Автор: _____

к.х.н. Н.Ю.Кузнецов
Р.М.Тихов

ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

ЛЕБЕДЕВА Анна Юрьевна

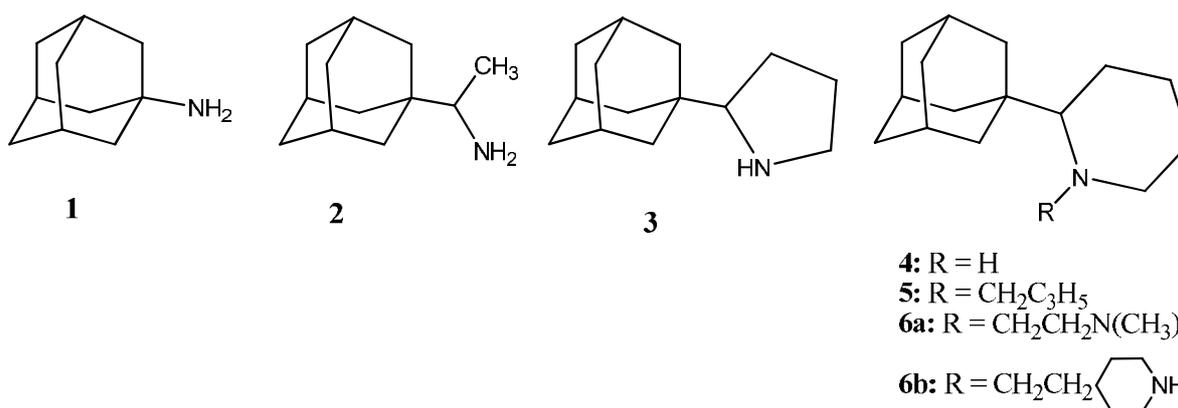
выпускник РХТУ

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Тихова Рабдана Магомедовича

Производные адамантана нашли практическое применение в качестве лекарственных препаратов, обладающих различной противовирусной активностью (простой герпес, гепатит С, ВИЧ и др.) [1]. Однако, наиболее широко производные адамантана, амантадин **1** и римантадин **2**, используются в качестве препаратов для лечения вируса гриппа типа А. Такие соединения способны подавлять репликацию вируса, блокируя белок М2, необходимый для проникновения вирусной РНК в инфицированные клетки [2-3]. Вирус гриппа имеет высокую скорость мутаций в своем геноме, что приводит к быстрому образованию резистентных штаммов. В связи с этим синтезированы различные карбо- и гетероциклические производные адамантана [4]. По данным исследований соединения **3** и **4** являются в 18 и 14 раз соответственно более эффективными противовирусными препаратами, чем амантадин. Соединения **5**, **6a** и **6b** обладают специфичной активностью по отношению к ВИЧ-1 (схема 1).

Схема 1



Таким образом, существует потребность в новых сильнодействующих противовирусных препаратах против гриппа, которые имеют широкий спектр активности и альтернативные механизмы воздействия.

Список литературы:

1. Lukas Wanka, Khalid Iqbal, Peter R. Schreiner. // Chem. Rev. – 2013. – Vol.113, №5. – P. 3516–3604.
2. Grigoris Zoidis, Christos Fytas, Ioannis Papanastasiou et al. // Bioorg. Med. Chem. – 2006. – Vol.14. – P. 3341–3348.
3. Vladimir V. Zarubaev, Efim L. Golod, Pavel M. Anfimov et al. // Bioorg. Med. Chem. – 2010. – Vol.18. – P. 839–848.
4. George Stamatiou, George B. Foscolos, George Fytas et al. // Bioorg. Med. Chem. – 2003. – Vol.11. – P. 5485–5492.

Содокладчик:

Основной докладчик:

А.Ю.Лебедева

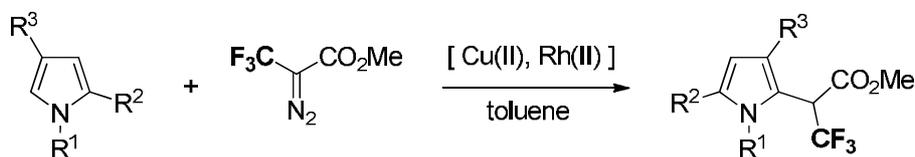
Р.М.Тихов

МЕТАЛЛОКАРБЕНОИДНАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ В СИНТЕЗЕ CF₃-СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЦЫЩУК Ирина Евгеньевна
аспирант 1-го года
лаборатория Экологической химии

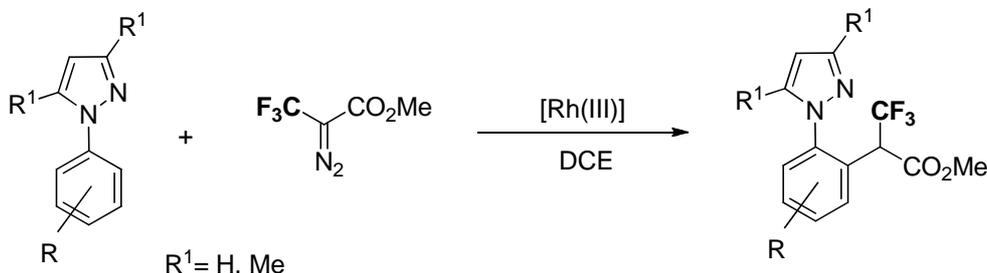
В последнее время использование диазосоединений в реакциях С-Н функционализации органических молекул при катализе комплексами переходных металлов является эффективным синтетическим методом образования новых углерод-углеродных связей.

В связи с этим нами исследованы реакции C_{sp2}-Н функционализации разнообразных производных пиррола и пиразола CF₃-содержащими металлокарбеноидами, генерированными *in situ* из метил-3,3,3-трифтор-2-дiazoproпионата при катализе солями Cu(II) и Rh(II, III) (Схема 1, 2).



R¹ = H, Me, Boc, CH₂-Ph; R² = H, Me, CO₂Me; R³ = H, Me

Схема 1



R¹ = H, Me

Схема 2

Установлено, что в случае производных пиррола каталитическое внедрение CF₃-карбена происходит в присутствии солей Cu(II) и Rh(II) по месту максимальной π-электронной плотности пиррола (положение 2^С). В то время как пиразол является направляющей группой для внедрения CF₃-карбена в *орто*-положение бензольного кольца при катализе Rh(III).

В результате получены новые производные пиррола и пиразола, содержащие трифтометильную и карбоксилатную функциональные группы.

Руководитель: _____
Автор: _____

д.х.н. С.Н.Осипов
И.Е.Цыщук

МЕТАЛЛОКАРБЕНОИДНАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

АНУФРИЕВ Сергей Александрович

аспирант 1-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Цыщук Ирины Евгеньевны

В последнее время металлокатализируемая С-Н функционализация органических молекул с использованием диазосоединений стала одной из наиболее активно развивающихся областей синтетической химии. В отличие от традиционной металлокатализируемой С-Н активации металлокарбеноидная функционализация предусматривает использование диазосоединения, потеря азота в котором является движущей силой образования высокоэлектрофильной металлокарбеноидной частицы, которая далее внедряется в подходящую С-Н связь, приводя к соответствующим продуктам (рис. 1) [1].

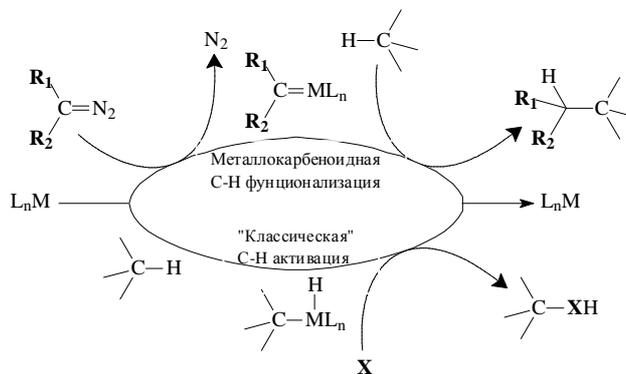


Рисунок 1: Сравнение металлокатализируемой и металлокарбеноидной С-Н активации

Диазосоединения можно разделить на 3 типа в зависимости от природы заместителей при диазогруппе: акцептор замещенные (1), акцептор-донор замещенные (2) и акцептор-акцептор замещенные (3) (Рис. 2) [2].

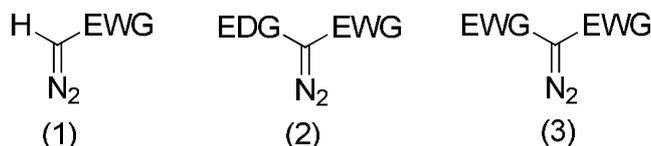
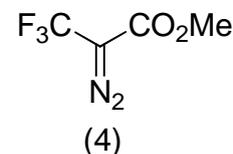


Рисунок 2: Типы диазосоединений (EDG– электронодонорная группа, EWG– электроноакцепторная группа)

Карбеноиды, генерируемые из акцептор-акцепторных диазосоединений под действием металлов переходных групп, являются наиболее сильными электрофильными частицами в данном ряду. Диазосоединение, содержащее две электроноакцепторные группы, трифторметилдiazопропионат (4), представляет особый интерес в виду своей высокой устойчивости, а также высокой реакционной способности генерируемого металлокарбеноида [3]. Использование трифторметилдiazопропионата позволяет вводить в молекулы две фармакофорные группы, одна из которых CF_3 , что может придать соединению особые свойства.



Список литературы:

1. Davies H. M. L., Manning J. R. // Nature. – 2008. – Vol. 451. – P. 417-424.
2. Davies H. M. L., Hedley S. J. // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36. – P. 1109-1119.
3. Osipov S. N., Sewald N., Burger K., Kolomiets A. F. et al // Tetrahedron Lett. – 1996. – Vol. 37. – P. 615-618.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

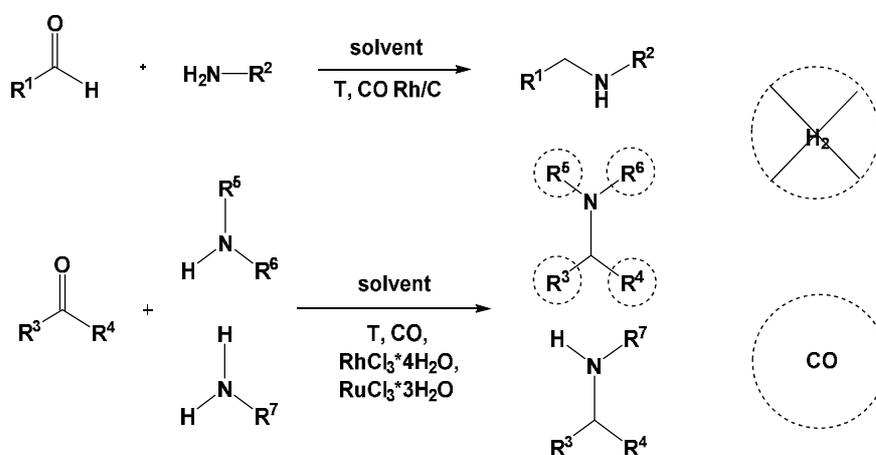
С.А.Ануфриев

И.Е.Цыщук

РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

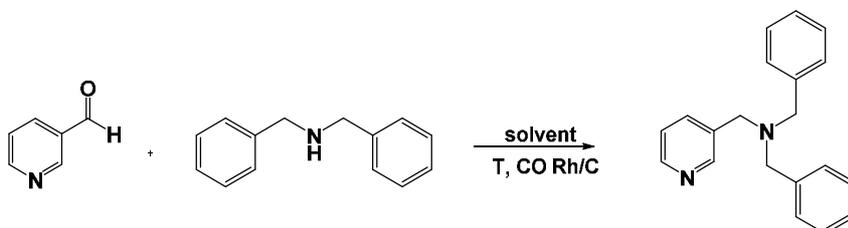
ЯГАФАРОВ Нияз Закиевич
аспирант 2-го года
лаборатория Асимметрического катализа

Создание новых блок-синтонов играет особую роль в планировании полного органического синтеза, а также в синтезе важных биологически активных соединений. Дизайн таких систем предполагает рациональный, экономный и экологичный подход. Пример такого подхода - исследуемые нами новые реакции восстановительного аминирования и получения затрудненных третичных аминов в атмосфере монооксида углерода с различными катализаторами. Обнаруженная нами реакция первичных и вторичных аминов с альдегидами (кетонами) приводит к получению соответственно вторичных и третичных аминов в атмосфере монооксида углерода без внешнего источника водорода:



В настоящей работе проведены следующие исследования: 1) восстановительное аминирование различных альдегидов на гетерогенном катализаторе и 2) получение затрудненных третичных аминов.

В реакции восстановительного аминирования был проведен ряд оптимизаций, основанный на подборе катализатора, растворителя, концентрации растворителя, а также подбора со-катализатора, температуры, давления и субстратов. Отображена возможность повторного использования катализатора (TON до 1000). Показана практическая значимость проведения реакции – новый, модернизированный подход к синтезу противоязвенного препарата:



В реакции получения третичных затрудненных аминов также был проведен аналогичный ряд оптимизаций и показана субстратная специфичность с возможностью получения как симметричных, так и несимметричных аминов.

Руководитель: _____
Автор: _____

к.х.н. Д.А. Чусов
Н.З. Ягафаров

СТРАТЕГИЯ «HYDROGEN BORROWING»

ВОЗНЯК Алена Игоревна

аспирант 1-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Ягафарова Нияза Закиевича

В основном, без активации реакционная способность спиртов ограничена. Активация может производиться добавлением основания, формируя нуклеофильный алкоксид, или добавлением кислоты с образованием электрофильных частиц. Тем не менее, существует и третий путь, включающий временное окисление спирта в соответствующий альдегид или кетон. Карбонильные соединения куда более реакционно способно, чем спирты, и вступают как в реакции нуклеофильного присоединения, так и сами выступают в качестве нуклеофилов (как енол или енолят).

Использование окисления для активации спиртов может быть каталитическим процессом, при котором карбонильное соединение (или его производное) впоследствии восстанавливается в условиях реакции. Основные превращения, для проведения которых используется эта стратегия активации, приведены на схеме 1. Дополнительная реакционная способность кетонов (по сравнению со спиртами) применяется для образования иминов и восстановления их до аминов (I); образования алкенов с последующим восстановлением до одинарной С-С-связи (II); енолизации, электрофильного захвата и восстановления до функционализированного спирта (III). Во всех случаях, в идеале, в последовательности реакций количество водорода остается неизменным.

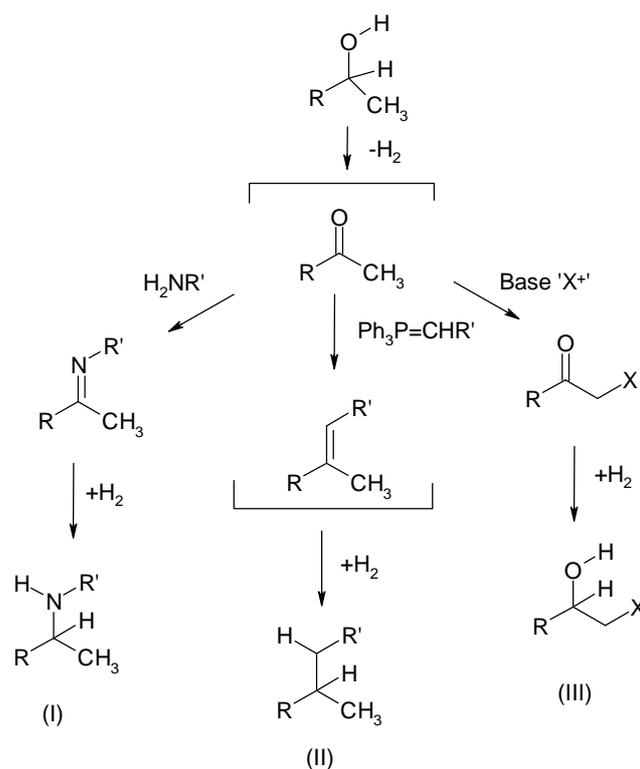


Схема 1. Активация спиртов с помощью стратегии «hydrogen borrowing»

Согласно последним исследованиям в этой области данная стратегия предоставляет всё большие возможности для «зеленого» органического синтеза. Помимо классических реакции Опенауэра и реакции Меервейна-Понндорфа-Верлея, использующих реагенты на основе алюминия, многие другие металлы могут быть использованы для каталитической обратимой трансформации спиртов в карбонильные соединения.

Список литературы:

1. Hamid M.H.S.A., Slatford P.A., Williams J.M.J.//Adv. Synth. Catal. – 2007. – Vol. 349. – P. 1555.
2. Pridmore S.J., Williams J.M.J.//Tetrahedron Lett. – 2008. – Vol. 49. – P. 7413.
3. Watson A.J.A., Maxwell A.C., Williams J.M.J.//J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76. – P. 2328.

Содокладчик:

Основной докладчик:

А.И.Возняк
Н.З.Ягафаров

Секция
«Высокомолекулярные соединения»

СИНТЕЗ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ РОТАКСАНОВ

АНИСИМОВ Антон Александрович

аспирант 2-го года

лаборатория Кремнийорганических соединений

Создание полимеров с новой архитектурой макромолекул является одной из основных движущих сил развития полимерной науки. С этой точки зрения полимерные ротаксаны являются одной из самых необычных структур, существующих в данной области. Интересным представляется синтез чисто кремнийорганических полиротаксанов, когда все составляющие части – кремнийорганические соединения.

Таким образом целью данного исследования является синтез полностью кремнийорганической ротаксановой системы.

На первом этапе работы нами были синтезированы уникальные 24-членные полиорганосилесквioxановые макроциклы трис-цис-трис-транс-[RSi(O)OX]₁₂ (R = Ph, Me) с гидроксильными или триметилсилильными группами (X = H, Si(Me)₃ у атомов кремния).

На втором этапе были впервые синтезированы объемные блокирующие агенты по следующей схеме:

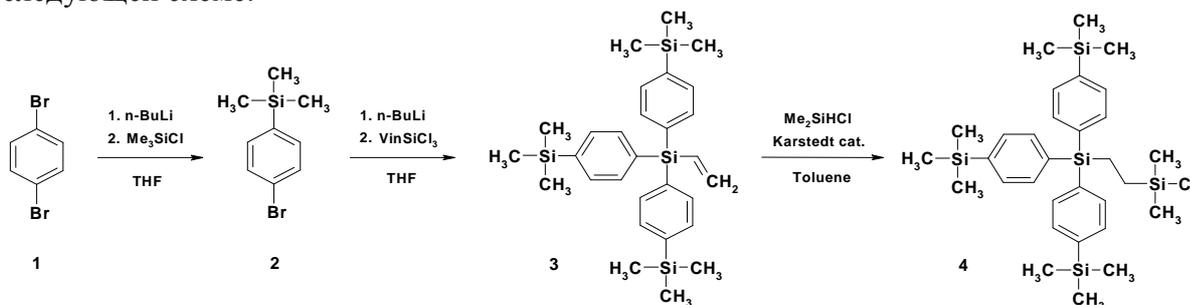


Схема 1. Схема синтеза трис-(*p*-триметилсилилфенил)винилсилана 3 и α-трис-(*p*-триметилсилилфенил)-β-(диметилхлор)-дисилэтана 4.

Чтобы показать возможность использования полученных стопперов для блокирования полимеров нами были проведены модельные реакции (будут представлены в докладе).

Третьим этапом работы был синтез линейных узкодисперсных полидиметилсилоксановых телехеликов анионной полимеризацией гексаметилциклотрисилоксана по схеме:

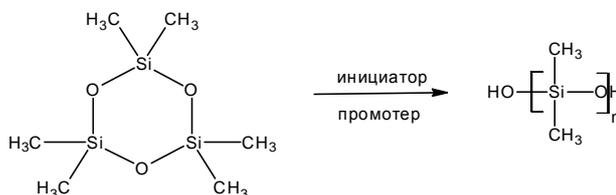


Схема 2. Схема синтеза узкодисперсных полидиметилсилоксановых телехеликов.

Строение полученных соединений доказано современными методами анализа: ЯМР, РСА, ГПХ и элементный микроанализ.

Руководители: _____
 Автор: _____

к.х.н. О.И. Щеголихина
 А.А. Анисимов

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ: СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

БАБУШКИНА Марина Александровна

аспирант 4-го года

группа Функциональных полимеров

В связи с быстрыми темпами развития молекулярной электроники в последние годы значительно возрос научный и практический интерес к синтезу и изучению сопряженных полимеров со все более сложной молекулярной структурой в предположении, что новая молекулярная архитектура таких соединений придаст им дополнительные полезные функциональные свойства и расширит возможность их использования при создании электронных и оптических приборов.

В настоящей работе предложен синтез и рассмотрены спектральные свойства разветвленных полифениленов с различными хромофорными группами. В качестве исходных мономеров во всех случаях взяты ариленовые «звездообразные» соединения.

Важным преимуществом изучаемых полимеров является то, что наряду с сине-голубой фотолюминесценцией в растворе, они также способны образовывать тонкие прозрачные флуоресцирующие пленки, что позволяет изучать их спектральные свойства не только в растворе, но и в твердом состоянии.

Так, с использованием реакций кросс-сочетания, синтезировано семейство разветвленных полифениленов (Рис. 1 (а)). В ходе изучения спектральных свойств представленных соединений была показана их зависимость от длины межузловых ароматических фрагментов, а также от природы групп, входящих в состав макромолекул. На основе двух образцов полимеров были сконструированы светодиоды на основе полифенилена (ПФ) без введения дополнительных групп, придающих проводимость полимеру с последовательностью слоев: ITO/PEDOT:PSS/ПФ/Ba/Al. Однако, не смотря на яркую фотолюминесценцию полимеров в пленках, эффективность электролюминесценции была незначительной, что можно связать с диэлектрическими свойствами полученных соединений.

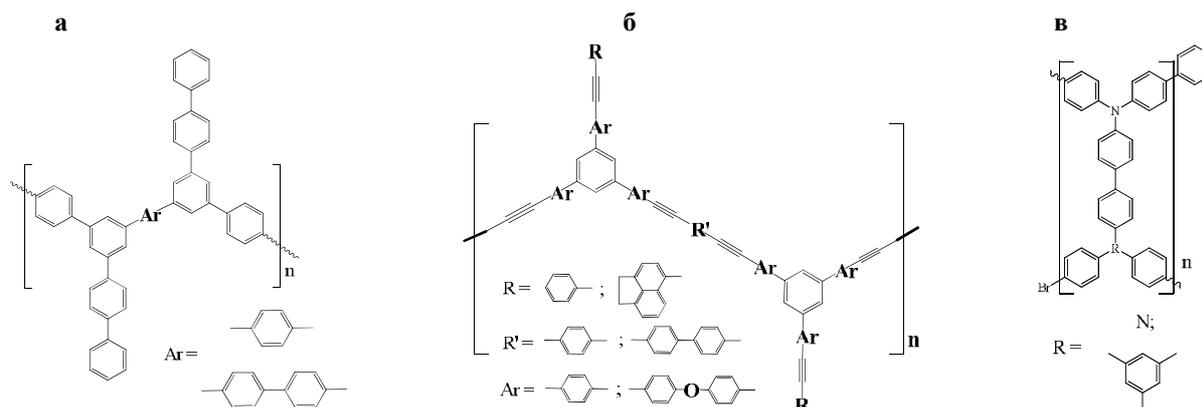


Рис. 1. Приближенная структура полифениленов

Далее с целью придания полифениленам свойств дырочной проводимости, в условиях реакции Соногашира синтезирован ряд полимеров с фениленацетиленовыми фрагментами в основной цепи (Рис. 1 (б)). Образцы демонстрировали высокий квантовый выход фотолюминесценции в растворе (до 70%).

Методом Ni⁰-катализируемой поликонденсации была получена серия разветвленных полифениленов с группами трифениламина в основной цепи (Рис. 1 (в)). Были исследованы спектральные свойства полученных соединений в растворах и в пленках, показана

зависимость величины квантового выхода фотолюминесценции от содержания азота в полученных соединениях.

На основе трифениламин-содержащего полифенилена нами был создан и охарактеризован светодиод (Рис. 2) конструкции: ITO/PEDOT:PSS/ПФ/Ва/Al. Образец демонстрировал отличные показатели термической и фотостабильности, однако квантовый выход электролюминесценции данного образца был недостаточно высок. Одной из причин снижения эффективности электролюминесценции полифениленовых светодиодов может являться несбалансированность потоков электронов и дырок. Для того, чтобы проверить данное предположение был сделан светодиод, активный слой которого состоял из 65% того же полифенилена, обладающего дырочной проводимостью за счет звеньев трифениламина, и 35% PBD (2,[4-бифенилил]-5-[тербутилфенил]-1,3,4-оксодазол) в качестве электропроводящей добавки. Эффективность такого диода действительно оказалась значительно выше по сравнению с первым.

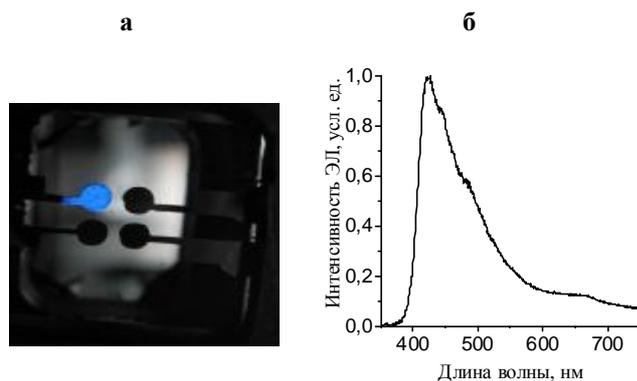


Рис. 2. Фотография (а) и спектр электролюминесценции светодиода (приложенное напряжение 5В) на основе азотосодержащего полифенилена

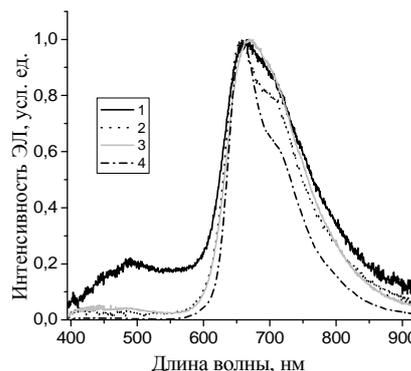


Рис. 3. Спектры электролюминесценции светодиодов на основе красителя Ir-red (полимерная матрица: 1-полифенилен, 2,3-азотосодержащие полимеры, 4 – ПВК)

Мы предположили, что благодаря высоким показателям термической стабильности и проводимости полифенилены могут послужить хорошей матрицей для светодиодов, содержащих в активном слое способные к флуоресценции металлоорганические комплексы. На основе 3-х образцов синтезированных соединений были созданы светодиоды стандартной конструкции, активный слой которых содержал 95% полимера и 5% коммерческого красителя Ir-red (бис(2-(9,9-дибутилфлуоренил)-1(изохинолинацетил-ацетонат)). В качестве образца сравнения был взят светодиод такого же строения, но с использованием коммерческого поливинилкарбазола (ПВК) в качестве полимерной матрицы. Спектры электролюминесценции образцов приведены на рисунке 3.

Таким образом, синтезировано семейства разветвленных полифениленов с различными хромофорными группами, проведен анализ их спектральных свойств в растворе и в твердом состоянии, намечены пути увеличения эффективности электролюминесцентных устройств на их основе.

Список публикаций:

1. Khotina I.A., Babushkina M.A., Kushakova N.S., Loushnikova E.U., Vasiliev Yu. V., Kovalev A.I., Mroz W., Giovanella U. // Key Engineering Materials – 2013. – Vol. 559. – Pp. 63-68
2. Khotina I.A., Consonni R., Kushakova N.S., Porzio W., Giovanella U., Kovalev A.I., Babushkina M.A., Peregudov A.S., Destri S. //Eur. Polym. J. – 2013. – Vol. 49. – P.4224–4237
3. Хотина И. А., Ковалев А. И., Кушакова Н. С., Бабушкина М. А., Васильев Ю. В., Перегудов А. С. // Изв. АН, Сер. Хим. – 2013. – Т.10. – С. 2234-2244

Руководители: _____

д.х.н. И.А. Хотина

Автор: _____

к.х.н. А.И. Ковалев

М.А. Бабушкина

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИ(N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА) С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

БОВАЛЬДИНОВА Кермен Александровна

аспирант 1-го года

Лаборатория физической химии полимеров

Влияние температуры на адгезионные свойства поли(N-винилкапролактама) и его смеси с нековалентным сшивателем полиэтиленгликолем были изучены различными методами. По сравнению с хорошо изученными чувствительными к давлению адгезивами (ЧДА) [1], основанными на стехиометрических комплексах поли(N-винилпирролидона) (ПВП) с тем же нековалентным сшивателем ПЭГ, ПВК показывает нижнюю критическую температуру смешения (НКТС) в водных растворах в пределах 32 – 37°C. [2] ПВК, смешиваясь с ПЭГ, вызывает незначительное понижение температуры фазового разделения в водных средах и приводит к получению липких гидрогелей, способных обратимо терять липкость при увеличении количества абсорбированной воды, то есть ведет себя как термопереключаемый ЧДА. С увеличением количества абсорбированной воды в гидрогелях ПВК-ПЭГ, температура фазового разделения постепенно уменьшается, приближаясь к значению НКТС в разбавленных растворах.

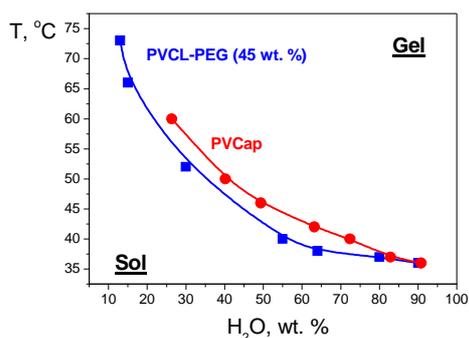


Рис.1 Зависимость температуры помутнения от содержания абсорбированной воды в ПВК и ПВК-ПЭГ(45%)

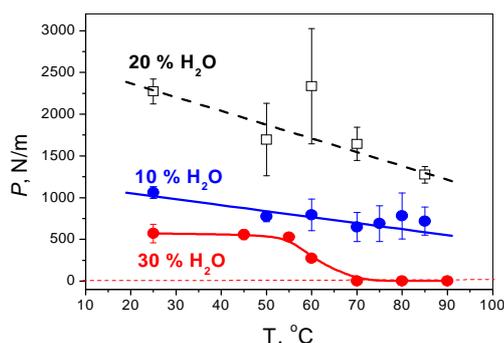


Рис.2 Зависимость термопереключаемости от температуры помутнения при содержании абсорбированной воды 10, 20 и 30%

Структура, фазовое поведение и вязкоупругие свойства комплексов ПВК-ПЭГ подобны комплексам ПВП-ПЭГ. Тем не менее, комплексы ПВП-ПЭГ не показывают термопереключаемости и фазового разделения в водной среде. Несмотря на то, что энергия Н-связывания ПВК с ПЭГ практически такая же, как и у ПВП-ПЭГ, в стехиометрических комплексах ПВК-ПЭГ около 60% повторяющихся звеньев ПВК, которые являются сшитыми водородными связями концевых гидроксильных групп ПЭГ, тогда как в стехиометрических комплексах ПВП с тем же самым олигомером только 20% сшиты. Эти количественные различия приводят к более сильной адгезии отслаивания ПВК-ПЭГ по сравнению с ПВП-ПЭГ.

Список литературы

1. Benedek, I.; Feldstein, M. M., Eds. *Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products*, Vol. 1: *Fundamentals of Pressure-Sensitivity*; Vol. 2: *Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products*; Vol. 3: *Applications of Pressure-Sensitive Products*; CRC—Taylor & Francis: Boca Raton, 2009.
2. Meeussen, F.; Nies, E.; Berghams, H.; Verbrugghe, S.; Goethals, E.; Prez, F.D. *Polymer* **2000**, *41*, 8597-8602

Автор:

Руководитель:

К.А. Бовальдинова

М.М. Фельдштейн

ПОЛИМЕРЫ С НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СМЕШЕНИЯ С ВОДОЙ

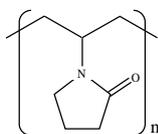
ШВЫДКИЙ Никита Вячеславович

Аспирант 1-ого года, 02.00.08

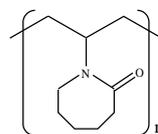
Со доклад к работе Бовальдиновой Кермен Александровны

Среди гидрофильных полимеров, способных к образованию водородных связей с молекулами воды и другими протонно-донорными структурами, выделяется особый класс, показывающий определенное равновесие между гидрофильными и гидрофобными взаимодействиями. Поскольку водородная связь становится слабее при повышении температуры, и сила гидрофобных взаимодействий проходит через максимум при 40-50°C, такие полимеры показывают нижнюю критическую температуру смешения (НКТС) и теряют способность растворяться в воде примерно при 32-37°C.

Поливинилпирролидон (ПВП) и поливинилкапролактан (ПВК) принадлежат к классу водорастворимых поливиниламидов [1], они содержат, соответственно, пять и семь звеньев в лактамовых кольцах. Поскольку ПВП более гидрофильный полимер, чем ПВК, он показывает НКТС около 170°C. Эта величина получена исходя из данных по температурным соотношениям от степени набухания ПВП в воде [1, 2]. ПВП показывает фазовое разделение только в водных растворах, содержащих значительное количество солей. Таким образом, было показано, что фазовое разделение происходит при 30°C в водном растворе 1,5 М KF. Была представлена термодинамика ПВК, смешивающегося с водой, и были описаны его фазовые диаграммы [3]. Показано, что гидратация гидрофобного ПВК доминирует при температурах близких к бинодальной кривой. В результате взаимодействия ПВК с водой уменьшается подъем температуры и происходит фазовое разделение.

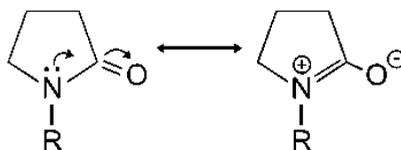


ПВП, НКТС = 170 °С



ПВК, НКТС = 31 – 37 °С

Стабильность к гидролизу с размыканием кольца и физические свойства ПВП и ПВК показывают резонанс в пятичленном пирролидонном и семичленном капролактамовом кольцах. Резонанс взаимодействия электронной пары атома N с -C=O карбонилем в амидной группе лактамового кольца, приводит к связи C-N, имеющей двойной характер связи (более короткая длина связи, ограниченное вращение). Согласно напряжению в кольце, пятичленный пирролидон способен к гидролизу больше, чем семичленный капролактан.



Список литературы

1. Kirsh, Y.E., *Water-soluble poly-N-vinylamides*, Wiley: Chichester, **1998**
2. Kirsh, Yu.E., *Prog. Polym. Sci.* **1993**, 18, 519-542
3. Tager, A.A.; Safronov, A.P.; Sharina, S.V.; Galaev, I.Yu. *Colloid Polym. Sci.* **1993**, 271, 868-872

Автор

Основной докладчик

.В. Швыдкий

К.А. Бовальдинова

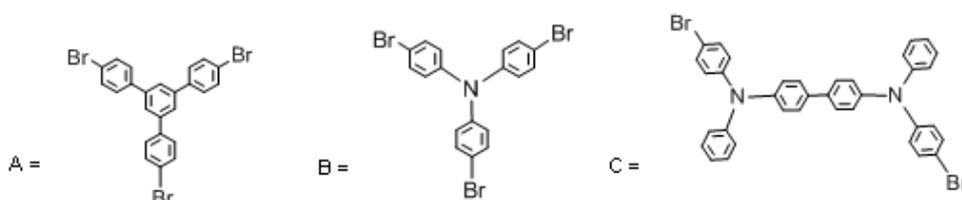
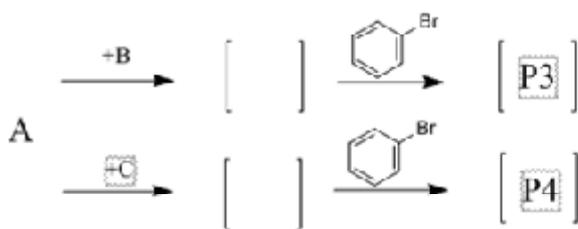
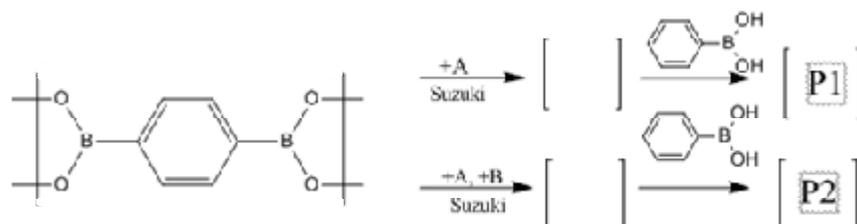
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ЦЕНТРОМ ВЕТВЛЕНИЯ 1,3,5-ТРИФЕНИЛЗАМЕЩЁННОЕ БЕНЗОЛЬНОЕ КОЛЬЦО

ГОРСКАЯ Анна Сергеевна

выпускница РХТУ им.Д.И. Менделеева

группа Функциональных полимерных систем

Разветвлённые полифенилены обладают эмиссией в синей области видимого света и растворимы в большинстве органических растворителей, что делает их перспективными материалами для конструирования на их основе светоизлучающих приборов.



В ходе данной работы были синтезированы разветвлённые полифенилены **P1** – **P4** с центром ветвления 1,3,5-трифенилзамещённое бензольное кольцо. Введение разветвлённых групп 1,3,5-трифенилзамещённого бензольного кольца в основную цепь полимера улучшает растворимость, а введение групп трифениламина повышает подвижность носителей заряда и придаёт полимеру дырочную проводимость.

Были исследованы спектры поглощения и фотолюминесценции синтезированных полифениленов **P1** – **P4**, а также исходного мономера 1,3,5-трис(*n*-бромфенил)бензола. Исследование спектров флуоресценции (ФЛ) полифениленов **P1** - **P4** в растворе CHCl_3 показало, что синтезированные полимеры, обладают эмиссией в синей области спектра. Установлено, что такие полимеры имеют высокие (до 65 %) квантовые выходы фотолюминесценции в растворе.

Руководитель: _____
Автор: _____

к.х.н. Н.С. Кушакова
А.С Горская

ЯВЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПОЛИМЕРАХ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СВЕТОДИОДАХ

ПРОХОРОВА Екатерина Вадимовна
выпускница РХТУ им. Д.И.Менделеева
02.00.03 "Органическая химия"
Содоклад к работе Горской Анны Сергеевны

Явление люминесценции впервые обнаружил и описал в 1907 году Генри Джозеф Раунд (Henry Joseph Round) при изучении прохождения тока в паре металл-карбид кремния [1]. Позже в 1923 году аналогичные эксперименты, независимо от Раунда, были повторены советским физиком О.В. Лосевым [2]. Явление люминесценции с момента своего открытия нашло широкое применение для создания различных фотоэлектронных устройств, среди которых особое место занимают органические светодиоды (OLED).

В 1977 году Алан Хигер (Alan Heeger) с коллегами продемонстрировали первый полимерный органический полупроводник на основе полиацетилена. А уже в середине 80-х годов был получен высокоэффективный полимерный светодиод (PLED) на основе поли-[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] [3]. В 2000 году Алан Хигер совместно с Аланом Макдиармидом (Alan MacDiarmid) и Хидэки Сиракавой (Hideki Shirakawa) получили Нобелевскую премию по химии «За открытие и развитие проводящих органических полимеров».

Оптические и электронные свойства сопряженных полимеров могут быть изменены путем модификации молекулярной структуры или введением специальных добавок. Таким образом, можно получать эмиттеры с заданными свойствами, что делает применение полимеров, в качестве активных слоев в светоизлучающих диодах, чрезвычайно перспективным [4].

Основными достоинствами полимерных светодиодов являются простота производства, возможность создания легкой и гибкой конструкции, низкое энергопотребление, высокая контрастность и яркость. Такие светодиоды встраиваются в телефоны, цифровые фотоаппараты, автомобильные бортовые компьютеры, лицевые панели автомагнитол, карманные цифровые аудиопроигрыватели, приборы ночного видения и т.д.

Основными недостатками OLED на данный момент являются недостаточно высокий срок службы люминофоров синего цвета, что не позволяет создать долговечные полноценные дисплеи, а также дороговизна и сложность технологии создания больших матриц. Однако, эти проблемы носят временный характер.

В проведенном литературном исследовании представлены история явления люминесценции и полимерные светодиоды, как перспективные фотоэлектронные устройства.

Список литературы:

1. Round H.J. // *Electron. World.* – 1907. – Vol. 19. – P. 309–310.
2. Лосев О.В. // *Телеграфия и телефония.* – 1923. – Vol. 39. – P. 397.
3. Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. // *Chem. Commun.* – 1977. – Vol. 16. – P. 578–580.
4. Yu G., Wang J. *Organic Light-Emitting Devices and Their Applications for Flat-Panel Displays.* // In: *Organic Light-Emitting Materials and Devices.* – Li Zh., Meng H. (Ed) – Taylor and Francis Group. – 2006. – 655. – P. 1-45.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

Е.В.Прохорова
А.С.Горская

ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ НОВОЛАКИ, СОДЕРЖАЩИЕ ОДНОВРЕМЕННО ФТАЛИДНЫЕ И ФТАЛИМИДИНОВЫЕ ГРУППЫ, В КАЧЕСТВЕ СООЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СШИТЫХ ФТАЛИДФТАЛИМИДИНСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

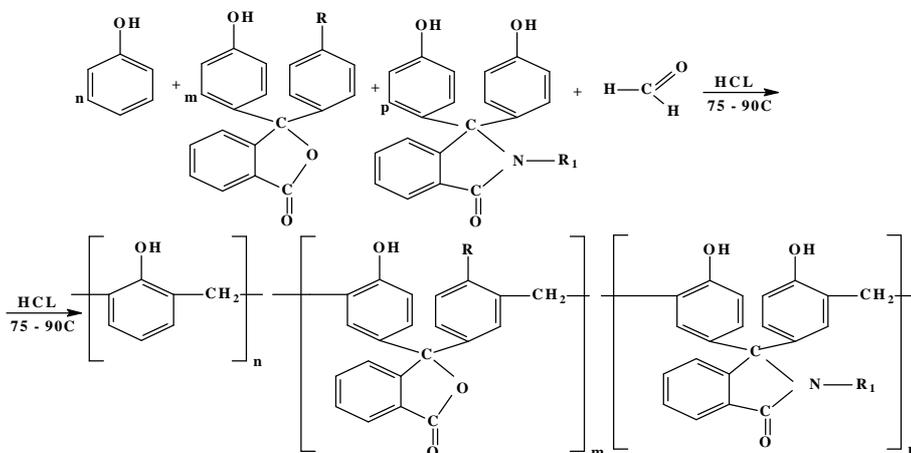
ДОНЕЦКАЯ Светлана Александровна

М.Н.С.

лаборатория Полиариленов

Целью работы является исследование селективного синтеза фенолформальдегидных соолигомеров со строгозаданным строением, определяющим функциональные свойства получаемых сшитых сополимеров, и полимеров на их основе. Задачей данного исследования являлось создание новых соолигофенолформальдегидных новолаков, содержащих в своём составе одновременно фталидные и фталимидиновые группы и изучение взаимного влияния этих групп.

В качестве фталидсодержащих бисфенолов использовали 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталид (ФФ) и 3-фенил-3(4'-гидроксифенил)фталид(МФ), а в качестве фталимидинсодержащих бисфенолов: 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидин (ИФФ), 2-фенил-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидин (АФФ) и 2-(β-гидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидин (ГИФФ). Образование фенолформальдегидных соолигомеров новолачного типа на основе тройных смесей фенола с фталид- и фталимидинсодержащими бисфенолами, взятыми в различном соотношении, с формальдегидом в присутствии кислого катализатора можно представить в виде схемы:



где $\text{R} = -\text{H}$ (МФ) или $-\text{OH}$ (ФФ); $\text{R}_1 = -\text{H}$ (ИФФ), $-\text{C}_6\text{H}_5$ (АФФ) или $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ (ГИФФ)

На основе соолигомеров с использованием различных отвердителей получены сшитые структуры, содержащие одновременно фталидные и фталимидиновые группы. Изучена зависимость термостойкости и термо-механических показателей сшитых сополимеров от количества фталид- и фталимидинсодержащих бисфенолов.

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//Пласт. Массы, 2013,№5, с.24-27.

Руководители:

Автор:

дос.,к.х.н. Л.Н.Мачуленко

С.А.Донецкая

ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СООЛИГОМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФТАЛИДНЫЕ ИЛИ ФТАЛИМИДИНОВЫЕ ГРУППЫ И СШИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

МИХАЙЛОВА Зоя Александровна

аспирант 2-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений", 02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Донецкой Светланы Александровны

Первым представителем фенолформальдегидных фталидсодержащих соолигомеров является соолигомер резольного типа на основе смеси фенола и фталидсодержащего бисфенола 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталида (фенолфталеина), при отверждении которого получен сополимер, обладающий достаточно высокими для данного класса сополимеров прочностными показателями и высокой термостойкостью, а также обладает обратимым эффектом электронного переключения при внешних воздействиях. Сополимер был использован при создании композиционных материалов в авиационной промышленности [1]. Поэтому актуальным является получение новых фенолформальде-

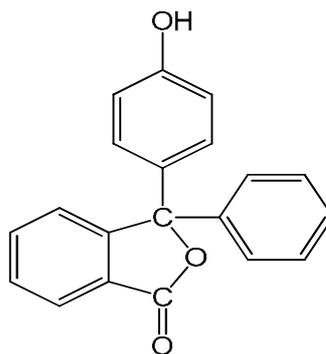


Рис. 1

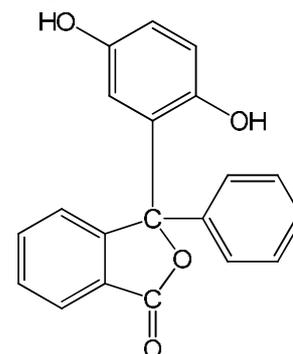
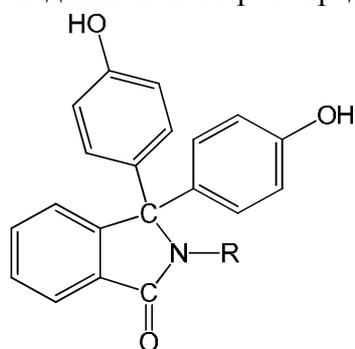


Рис. 2

гидных соолигомеров и полимеров бисфенолов с улучшенными свойствами. В качестве исходных мономеров представляют интерес фталидсодержащие бисфенолы иного типа, отличающиеся от фенолфталеина тем, что они содержат гидроксильные группы только в одном из ароматических ядер (рис. 1, рис. 2) [2, 3], а также фталимидинсодержащие бисфенолы на основе имида, анилида, гидроксиэтилимида фенолфталеина (рис. 3) [4]. На их основе были получены соолигомеры как новолачного, так и резольного типов, которые использовались в дальнейшем для создания сшитых сополимеров, отличающиеся высокими прочностными характеристиками, повышенной огнестойкостью, высокими термическими свойствами и физико-механическими показателями, представляющими интерес для создания ценных термостойких материалов [1 - 4].



R = H, Ph,
C₂H₄OH

Рис. 3

Список литературы:

1. Мачуленко Л.Н., Шитиков В.К., Нечаев А.И. Комарова и др. // Пластмассы. – 2007. - №12. - С. 16-19.
2. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н. и др. // Пластмассы. - 2009. - №9. - С. 20.
3. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н. и др. // Пластмассы. - 2009. - №12. - С. 37-41.
4. Мачуленко Л.Н., Шитиков В.К., Нечаев А.И., и др. // Пластмассы. - 2007. - №12. - С. 16-19.

Содокладчик:

Основной докладчик:

З.А.Михайлова

С.А.Донецкая

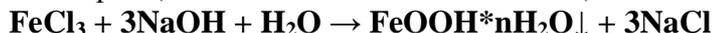
КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ И СТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНЫХ АНИОНИТОВ С НАНОДИСПЕРСНЫМИ ОКСИГИДРОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА. СОРБЦИЯ ФОСФАТОВ, АРСЕНАТОВ И ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

ЛУБЕНЦОВА Ксения Игоревна

аспирант 2-го года

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов

Получение новых эффективных сорбентов имеет первостепенное значение для решения экологических проблем, связанных с повышенным содержанием токсичных неорганических соединений в природных водах и стоках промышленных производств. С этой целью в настоящей работе были разработаны 11 ранее не описанных в литературе композитных сорбентов с различным содержанием оксидов железа (29-54 масс.%), полученных на основе промышленных сверхсшитых полистиролов и стирол-дивинилбензольных анионитов («Purolite»). Для получения композитов в полимерную матрицу вводились оксигидроксиды железа, образующиеся в порах полимера в результате реакции водных растворов хлорида железа (III) с гидроксидом натрия (метод химического осаждения):



Методом РФА выявлено, что неорганическая фаза в композитах рентгеноаморфна. Размер частиц оксидов железа по данным просвечивающей электронной микроскопии составил в среднем 1,2 нм. Установлено, что композитные сорбенты на основе сверхсшитых полистиролов бипористого типа (MN200 и др.), содержащие макро- и микропоры, сохранили большую внутреннюю поверхность и, соответственно, хорошие сорбционные свойства. В сочетании с уникальными сорбционными свойствами сверхсшитых полистиролов наличие нанодисперсных гидратированных оксидов железа, депонированных в порах, позволяет использовать разработанные композитные сорбенты для комплексной очистки водных сред и биологических жидкостей от токсичных органических и неорганических соединений.

В результате сорбционных исследований установлено, что сорбционная емкость по фосфат-ионам композитов с оксигидроксидами железа на 40-50% превышает емкость исходных, ненаполненных сорбентов. При изучении динамики сорбции катионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) и арсенат-аниона ($[\text{AsO}_4]^{3-}$) из низкоконцентрированных водных растворов установлено, что для практического применения в сорбционных системах водоподготовки можно предложить композиты на основе сверхсшитых полистиролов (сорбент MN-100).

Полученные композиты могут быть применены в качестве перспективных сорбентов в медицинской практике при лечении больных с гиперфосфатемией, а также как эффективные сорбенты для комплексной очистки сточных вод и природной воды питьевого назначения при больших объемах загрузки сорбента и невысоких скоростях фильтрации.

Список публикаций:

1. Пастухов А. В., Даванков В. А., Лубенцова К. И., Косандрович Е. Г., Солдатов В. С. // Журн. Физ. Химии. – 2013. – Т. 87. – № 10. – С. 1721–1727.
2. Pastukhov A. V., Davankov V. A., Volkov V. V., Amarantov S. V., Lubentsova K. I. // J. Polym. Res. – 2014. – In press.

Руководитель:

Автор:

в.н.с., д.х.н. А.В. Пастухов

К.И. Лубенцова

СВЕРХСШИТЫЕ ПОЛИСТИРОЛЫ: ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

РУЛЕВ Юрий Александрович

аспирант 1-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Лубенцовой Ксении Игоревны

В настоящее время сверхсшитые полистиролы не только успешно конкурируют с такими традиционными сорбционными материалами, как силикагели, цеолиты и активированные угли, но и открывают новые возможности для совершенствования существующих и создания более современных сорбционных технологий.

Основной принцип формирования сверхсшитой полистирольной сетки заключается в интенсивном сшивании длинных полистирольных цепей в растворе (или в сильно набухшем геле сополимера стирола с дивинилбензолом) жесткими мостиками, содержащими, как правило, ароматические фрагменты. Размер пор в получаемой сетке составляет 1.5–3 нм и напрямую зависит от выбранного сшивающего агента (Схема 1), что позволяет синтезировать полимерные структуры с различной степенью пористости.

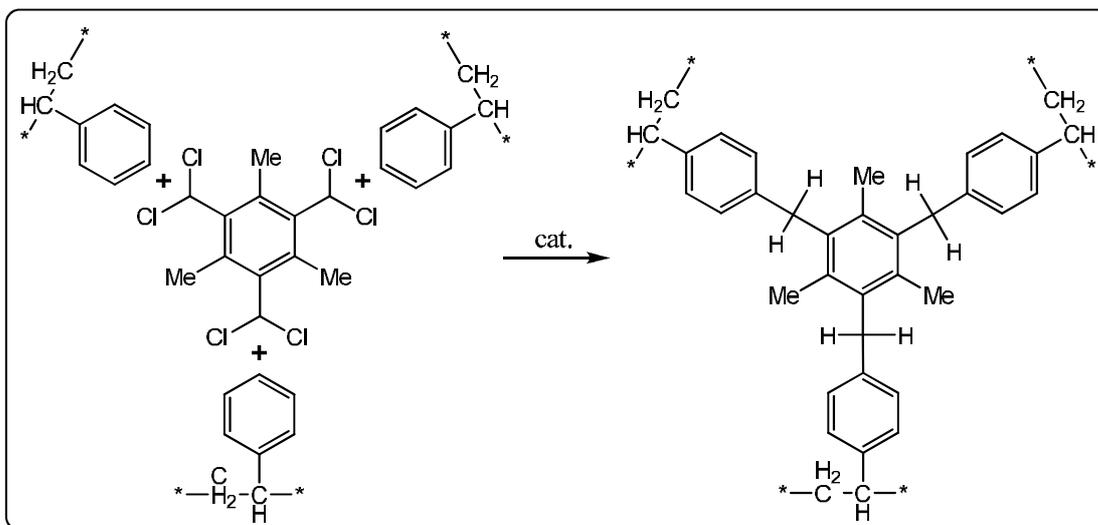
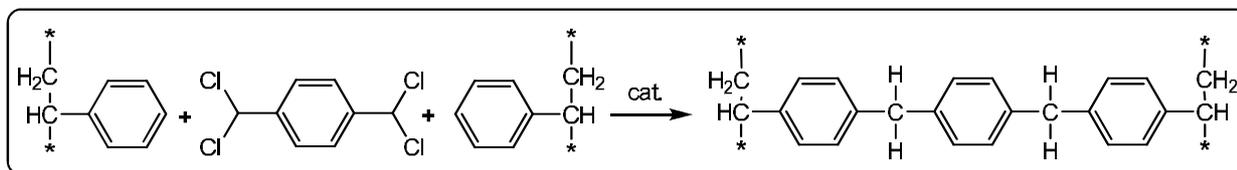


Схема 1. Примеры синтеза сверхсшитых полистиролов [1]

В проведенном литературном исследовании рассмотрен ряд способов получения сверхсшитых полистиролов [2-4], подчеркнуты основные особенности, а также достоинства и недостатки каждого подхода.

Список литературы:

1. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Comprehensive Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 56.
2. Fleischer G. // Macromolecules. – 1999. – Vol. 32. – P. 2382.
3. Xu M., Shi Z., He B. // Chin. J. React. Polym. – 1993. – Vol. 2. – P. 119.
4. Tsyurupa M.P., Lalaev V.V., Davankov V.A. // Acta Polym. – 1984. – Vol. 35. – P. 451.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

Ю.А.Рулев
К.И.Лубенцова

ИОННЫЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

МОРОЗОВА Софья Михайловна

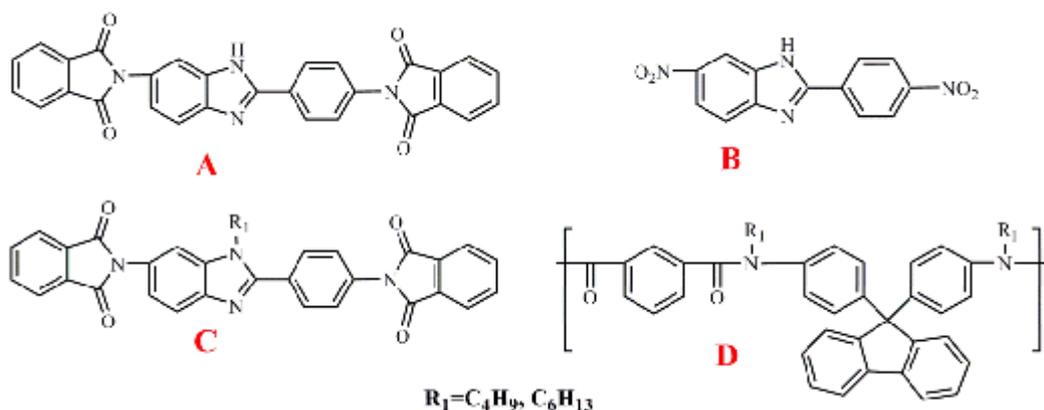
аспирантка 1-го года

лаборатория Высокомолекулярных соединений

Полиэлектролитами называют высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные к диссоциации на ионы. Благодаря своим специфическим свойствам синтетические полиамфолиты нашли широкое применение в современном мире: биосовместимые растворы, катионообменные смолы для очистки воды, токопроводящие пленки, газоразделительные системы и др.

Полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ), являющиеся частным случаем полиэлектролитов, представляют собой новый класс ВМС. Особенность ПИЖ состоит в том, что они, с одной стороны, сочетают в себе все уникальные свойства, характерные ИЖ (высокую электропроводность, термо- и хемостойкость, малую токсичность, широкое окно электрохимической стабильности и др.), с другой стороны, будучи высокомолекулярными соединениями, способны к образованию покрытий, пленок, мембран. Важно отметить, что в настоящее время синтез полимеров на основе мономерных ИЖ методом поликонденсации практически не изучен. Особый интерес представляет собой синтез несимметричных катионных и/или анионных мономеров, позволяющий контролировать свойства образующегося полимера посредством введения двух различных функциональных фрагментов. Таким образом, целью работы является изучение формирования ионных полиимидов и полиамидов с несимметричными катионами.

Для решения поставленной цели были выбраны два способа: синтез новых ионных мономеров (МИЖ) и модификация полимеров. В ходе работы были получены и охарактеризованы два соединения, содержащие бензимидазольные фрагменты (рис. А, В).



При исследовании N-алкилирования вещества А, найдено, что использование в качестве депротонирующего агента LiH и NaH приводит к получению алкилированного производного С с выходом 30 и 50%, соответственно.

Для реализации второго пути был синтезирован полиамид на основе анилинфлуорена и хлорангидрида изофталевой кислоты ($\eta_{\text{лог}}=1,1$ дл/г, НМП), который алкилировали с целью получения полимера, представленного на рис. D. Установлено, что алкилирование приводит к понижению вязкости образующегося полимера ($\eta_{\text{лог}}=0,16-0,17$ дл/г, НМП).

Руководители:
Автор:

доцент, к.х.н. А.С.Шаплов
С.М. Морозова

ПОЛИМЕРНЫЕ АНАЛОГИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

ЦЫЩУК Ирина Евгеньевна

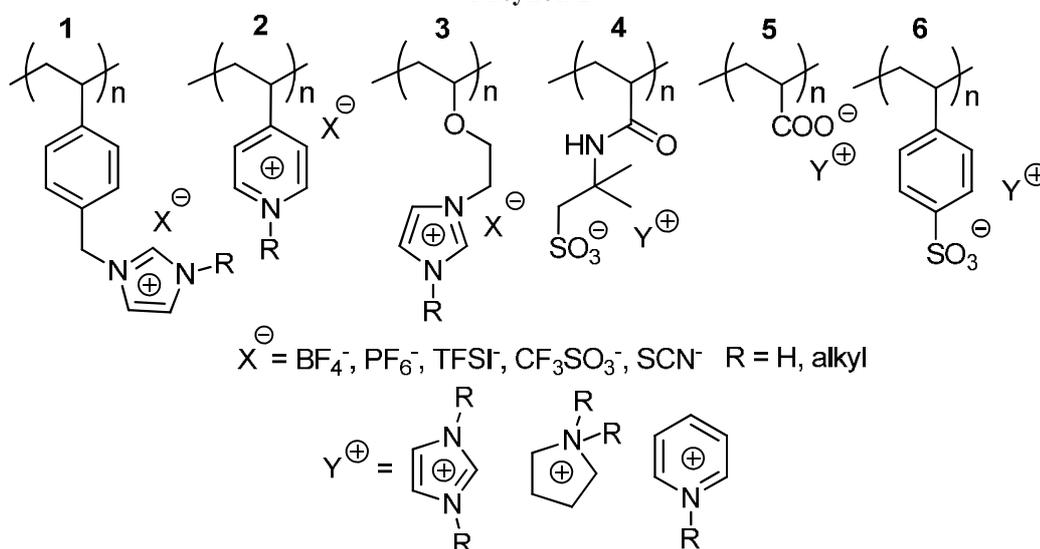
аспирант 1-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Морозовой Софьи Михайловны

В настоящее время все больший интерес привлекают полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ). Мономерные ионные жидкости (ИЖ) представляют собой низкотемпературные расплавы солей, которые обладают уникальным набором физико-химических свойств: высокая ионная проводимость, нелетучесть, химическая и электрохимическая стабильность [1]. Обычно катион и/или анион ИЖ представляет собой объемную органическую структуру, которую возможно модифицировать, присоединяя определенные функциональные фрагменты [2-4]. ПИЖ обладают всеми перечисленными свойствами ИЖ, а благодаря их полимерной природе ПИЖ могут образовывать пленки и покрытия [3]. Примеры структур ПИЖ представлены на рисунке 1 [2].

Рисунок 1



ПИЖ могут быть либо катионного **1-3**, либо анионного **4-6** типа в зависимости от заряда группы, входящей в их полимерную цепь (катион или анион) (рис. 1) [2]. Свойства ПИЖ, такие как электропроводность, гидрофильность/гидрофобность, можно контролировать, варьируя природу как иона основной полимерной цепи, так и противоиона [2,4].

Те немногие ПИЖ, которые синтезированы к настоящему времени, получены по радикальному механизму, простому и исторически сложившемуся методу [4]. Однако и реакции конденсации представляют огромный интерес для синтеза полимерных структур, поскольку позволяют вводить в полимерную цепь различные гетероатомы.

Список литературы:

1. Wasserscheid P., Welton T. // Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
2. Mecerreyes D. // Progress in Polymer Science. - 2011.- Vol. 12.- P. 1629.
3. Шаплов А. С., Понкратов Д. О., Власов П. С. и др. // Изв. АН, Сер. ВМС.- 2013.- т. 3. - с. 336.
4. Yuan J. et al. // Progress in Polymer Science. - 2013.- Vol. 38.- P. 1009.

Содокладчик:

Основной докладчик:

И.Е. Цыщук
С.М. Морозова

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБНОСТИ КАТИОННЫХ ПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗРУШАТЬ БЕЛКОВЫЕ АГРЕГАТЫ

СОРОКИНА Светлана Анатольевна
аспирант 2-го года
группа Макромолекулярной химии

Одним из ярких примеров макромолекулярных соединений, перспективных для применения в медицине, являются дендримеры. Наличие в структуре дендримеров полостей и каналов предопределяет их способность образовывать комплексы «хозяин-гость» и взаимодействовать с гидрофобными сайтами белков, что может послужить фундаментом для создания систем для диагностики и лечения нейродегенеративных заболеваний амилоидной природы, в том числе прионовых заболеваний. Одним из способов лечения таких заболеваний является разрушение амилоидных фибрилл – нерастворимых белковых агрегатов, возникающих при развитии болезни.

В данной работе исследована способность водорастворимых катионных пиридилфениленовых дендримеров, различающихся молекулярной массой, зарядом, плотностью заряда и гидрофильно-липофильным балансом, разрушать белковые агрегаты амилоидной природы на примере телец включения рекомбинантных овечьих прионов.

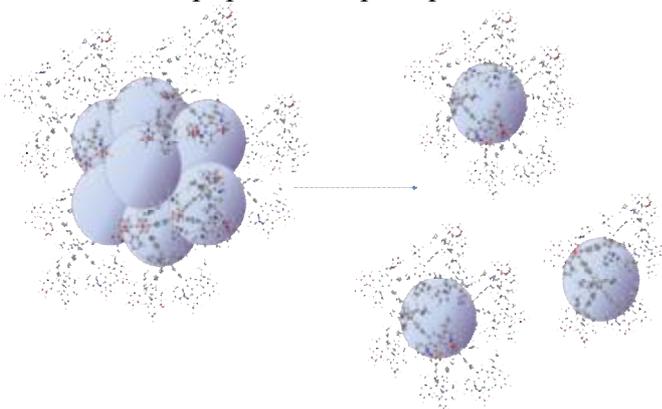


Рисунок 1- Общая схема процесса

Белковая природа комплексов была дополнительно подтверждена методом иммуноблоттинга. Обнаружено, что оптимальная концентрация дендримера, при которой происходит разрушение телец включения составляет 0,1 мМ; при этом дендример третьей генерации оказался наиболее эффективным. Результаты исследований дополнены данными флуоресцентной микроскопии.

Было показано, что инкубация телец включения с дендримерами приводит к их частичному растворению, что подтверждается данными динамического светорассеяния и результатами измерения флуоресценции тиофлавина Т. При этом высвободившийся в раствор белок образует комплекс с дендримером за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий.

Список публикаций:

1. N. Kuchkina, E. Yuzik-Klimova, S. Sorokina, A. Peregodov, D. Antonov, S. Gage, B. Boris, L. Nikoshvili, E. Sulman, D. Morgan, W. Mahmoud, A. Al-Ghamdi, L. Bronstein, Z. Shifrina // *Macromolecules*. – 20013. – V. 46. – P. 5890 – 5898.
2. S. Sorokina, Y. Stroylova, V. Muronetz, Z. Shifrina // 12th Chemistry Conference for Young Scientists. - Blankenberge, Belgium. – 2014. – P. 282
3. Сорокина С.А., Стройлова Ю.Ю., Муронец В.И., Шифрина З.Б. // Шестая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2014». – 2014. – С. 537

Руководитель: _____
Автор: _____

доц., к.х.н. З.Б.Шифрина
С.А.Сорокина

СПОСОБЫ БОРЬБЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ АМИЛОИДНЫХ ФИБРИЛЛ, ВЫЗЫВАЮЩИХ НЕЙРОДЕГЕНЕРАТИВНЫЕ ЗАБОЛЕВАНИЯ

ЯЛЫМОВ Алексей Игоревич

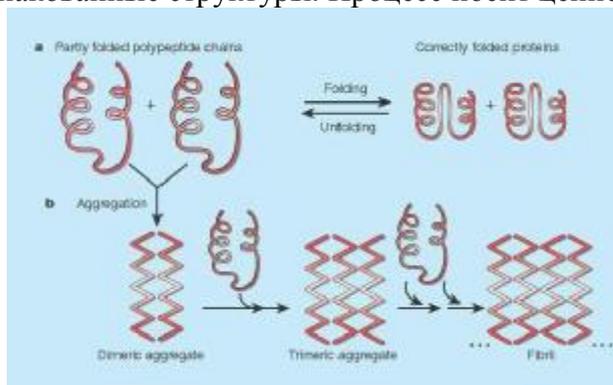
аспирант 2-го года

02.00.04 "Физическая химия", 02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Сорокиной Светланы Анатольевны

Нейродегенеративными заболеваниями (НДЗ) обозначается группа в основном медленно прогрессирующих, наследственных или приобретенных заболеваний нервной системы (болезни Альцгеймера, Паркинсона, инфекционная или губчатая энцефалопатия, хорea Геттингтона и др.) [1].

НДЗ заболевания животных и человека относят к «конформационным» болезням. Болезни этого типа вызваны нарушением процессов формирования пространственной структуры некоторых белков (например, синуклеина в болезни Паркинсона, β -амилоидного пептида в болезни Альцгеймера или приона в прионовых заболеваниях), приводящим к образованию амилоидных фибрилл – специфических нерастворимых белковых комплексов. Образование амилоидных фибрилл происходит при раскручивании третичной структуры (α -спирали) белков с образованием развернутой белковой β -структуры, которая способна упаковываться в слои и, в случае приона, взаимодействовать с нормальными белками, перестраивая их в такие же неправильно упакованные структуры. Процесс носит цепной характер [2].



Существуют различные методы борьбы с образованием амилоидных фибрилл. Одни из них основаны на стабилизации нативного состояния белка, другие – на разрушении уже сформированных агрегатов. Большинство исследований в этой области посвящены именно стабилизации, т.е. препятствию агрегации белка в амилоидные структуры, в то время как о разрушении уже сформированных агрегатов имеется лишь небольшое число сведений [3]. С целью стабилизации нативного состояния используются различные химические агенты, способные к образованию комплексов с белками. Например, анионный полиэлектролит поли(4-стиролсульфонат) (PSS) образует прочный комплекс с $A\beta$ 40-белком, который препятствует дальнейшему образованию $A\beta$ 40-амилоидных фибрилл (причина болезни Альцгеймера) [4]. Перспективными соединениями, способными ингибировать образование амилоидных фибрилл, являются дендримеры.

Список литературы:

1. Jonathan D.F. Wadsworth, John Collinge// Biochimica et Biophysica Acta. – 2007. – Vol.1772. – P.598-609.
2. I. Moreno-Gonzalez, C. Soto// Seminars in Cell & Developmental Biology. – 2011. – Vol.22. – P.482–487.
3. Torleif Härd and Christofer Lendel// J. Mol. Biol. – 2012. – Vol.421. – P. 441 – 465.
4. Bimlesh Ojha, Haiyang Liu, Samrat Dutta at all// J. Phys. Chem. B. – 2013. – Vol.117 – P.13975 – 13984.

Содокладчик:

Основной докладчик:

А.И.Ялымов
С.А.Сорокина

РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОДА ФОСФОРНОКИСЛОТНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

ЭЛЬМАНОВИЧ Игорь Владимирович

аспирант 3-го года

лаборатория Физической химии полимеров

Активный слой (АС) электрода топливного элемента (ТЭ) – это область электрода, где на частицах катализатора протекают химические реакции, обеспечивающие работу устройства. АС электрода состоит, как правило, из частиц катализатора, нанесенных на частицы сажи с развитой поверхностью, скрепленных полимерным связующим. Целью настоящей работы является изучение влияния состава и структуры АС на эффективность процессов катализа реакций, переноса заряда через границу раздела электрон- и протонпроводящей фаз, а также транспорта газовых реагентов к каталитическим центрам реакций.

Наличие в фосфорнокислотном топливном элементе с полимерной матрицей жидкого электролита делает задачу оптимизации структуры АС нетривиальной. Для обеспечения эффективной работы ТЭ, во всей толще АС должна быть организована развитая сеть газовых каналов на фоне равномерного присутствия в АС электролита. В нашей работе были систематически исследованы различные подходы к решению данной проблемы:

1. Использование стандартного для фосфорнокислотных топливных элементов связующего политетрафторэтилена, введенного в состав АС из водно-изопропанольных дисперсий.
2. Введение в состав АС, помимо фторполимерного связующего, неорганической добавки – регулятора присутствия фосфорной кислоты.
3. Модификация стандартного каталитического материала путем нанесения на поверхность сажи тонкой пленки аморфного сополимера Teflon AF из растворов с сверхкритическом диоксиде углерода.

Нами было показано, что последний подход позволяет организовать оптимальный баланс присутствия электролита в АС за счет малых количеств фторполимера, необходимых для модификации каталитического материала из растворов в СК CO_2 (рис. 1, слева).

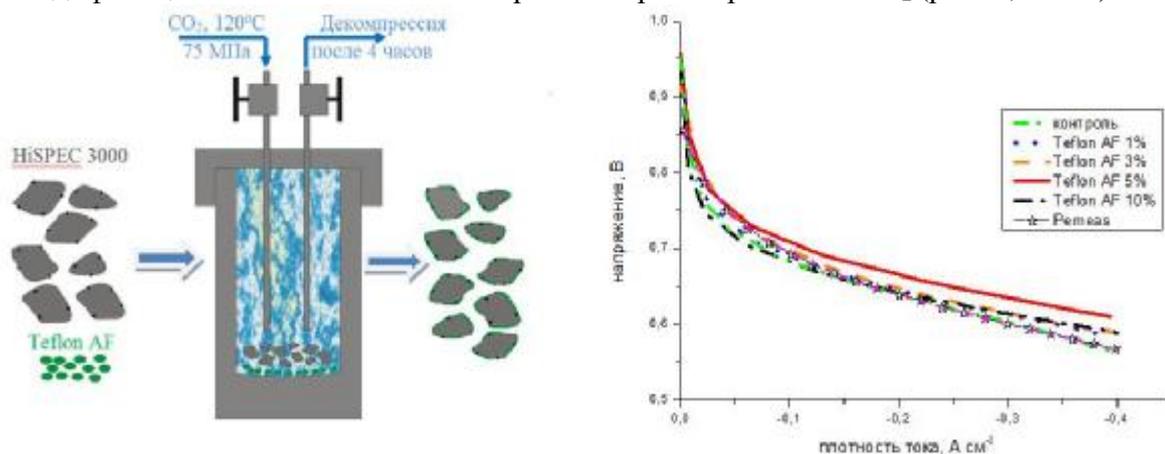


Рис. 1. Слева – схема эксперимента для приготовления модифицированного каталитического материала осаждением Teflon AF из растворов в СК CO_2 , справа - поляризационные кривые для ТЭ с разным содержанием внедренного из СК CO_2 Teflon AF в активных слоях

Топливные элементы, электроды которых содержат разработанный нами модифицированный материал, показывают при этом стабильно высокие характеристики, сравнимые с мировыми аналогами (рис. 1, справа) [1].

Вторая часть настоящей работы посвящена изучению новых подходов к созданию каталитических материалов для ТЭ с использованием СК CO_2 как растворителя. В работе был систематически изучен способ приготовления катализатора методом осаждения из растворов в СК CO_2 металлоорганического прекурсора платины с последующим его восстановлением до металла термически или в потоке водорода [2]. Был разработан метод контроля степени восстановленности прекурсора с использованием атомно-силовой микроскопии структур, образованных прекурсором на модельной подложке из высокоориентированного пиролитического графита, определены оптимальные параметры восстановления прекурсора до металлических частиц [3].

Помимо этого, в работе была продемонстрирована возможность осаждения регулярных структур металлических наночастиц катализаторов и организации присутствия следов фторполимера вблизи каждой каталитической наночастицы для обеспечения доступа к ней кислорода в фосфорнокислотном окружении. Для этого проводилось совместное или последовательное осаждение металлоорганических прекурсоров различной природы и частично фторированного диблок-сополимера, способного к образованию мицелл в растворе СК CO_2 .

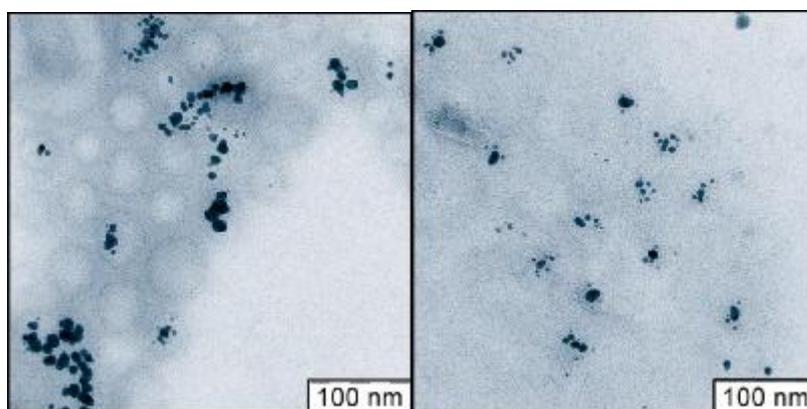


Рис. 2. Типичные ПЭМ изображения подложки с предварительно сформированными наноразмерными частицами палладия, предпочтительно декорирующими центры сотовидной ячеистой структуры мицелл фторированных блоксополимеров. Справа видна гексагональность распределения наночастиц Pd

Просвечивающая электронная микроскопия подтвердила повышение регулярности осаждения металлических наночастиц в такой схеме эксперимента (рис. 2). Развитый в работе подход к получению регулярных наночастиц катализатора в окружении перфторированного полимера является перспективным в первую очередь для применения в фосфорнокислотных ТЭ с полимерной матрицей, где доступ газовых реагентов к каталитическим центрам реакций затруднен из-за присутствия жидкого электролита в АС электродов.

Список публикаций:

1. Igor V. Elmanovich, Mikhail S. Kondratenko, Dmitry O. Kolomytkin, Marat O. Gallyamov, Alexei R. Khokhlov // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, v. 38(25), pp. 10592–10601 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.018>.
2. 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>
3. 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>

Руководитель: _____
Автор: _____

д.ф.-м.н. М.О. Галлямов
И.В. Эльманович

МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДЕНДРОНОВ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

ЮЗИК-КЛИМОВА Екатерина Юрьевна
аспирант 3-го года
группа Макромолекулярной химии

Наноконпозиты, состоящие из органической матрицы и наночастиц (НЧ) металла (оксида металла), являются перспективными системами для использования в качестве катализаторов в реакциях тонкого органического синтеза. Создание таких наноконпозитов с участием дендримеров представляет особый интерес, так как позволяет использовать преимущества дендримерной архитектуры. Присутствие магнитных частиц в подобных системах обеспечивает магнитное отделение и повторное использование катализатора.

Настоящая работа посвящена созданию эффективных магнитоотделяемых каталитических систем на основе магнитных НЧ Fe_3O_4 и пиридилфениленовых дендронов, содержащих каталитические НЧ Pd (рис. 1).

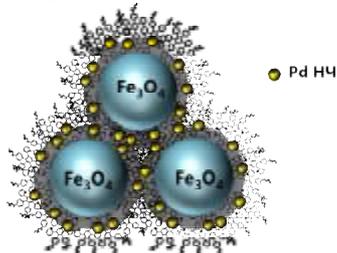


Рисунок 1. Магнитоотделяемые каталитические системы

Взаимодействие наноконпозитов дендрон/НЧ Fe_3O_4 с ацетатом палладия приводит к образованию комплексов с пиридиновыми фрагментами дендронов. При восстановлении данных комплексов водородом в дендритной оболочке магнитных частиц формируются НЧ Pd. Выявлена зависимость размеров НЧ Pd от химического строения дендронов. Методом просвечивающей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения определены размеры и подтверждена кристаллическая структура наночастиц.

Установлено, что полученные каталитические системы проявляют высокую эффективность в реакциях Z-селективного гидрирования нитрогруппы в изомерах алкена и селективного гидрирования тройной связи ацетиленового спирта C_5 (рис. 2).

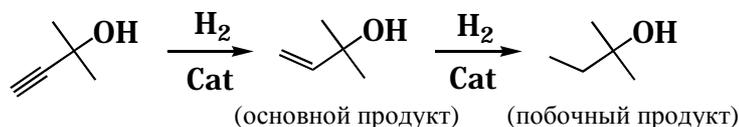


Рисунок 2. Гидрирование диметилэтинилкарбинола до диметилвинилкарбинола

Список публикаций:

1. Kuchkina N. V., Yuzik-Klimova E. Yu., Sorokina S. A., Peregudov A. S., Antonov D. Yu., Gage S. H., Boris B. S., Nikoshvili L. Z., Sulman E. M., Morgan D. G., Mahmoud W. E., Al-Ghamdi A. A., Bronstein L. M., Shifrina Z. B. // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46. – P. 5890–5898.
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. // *ChemCYS 2014*. – Blankenberge, Belgium. – 2014. – P. 193.

Руководитель: _____
Автор: _____

доцент, к.х.н. З.Б.Шифрина
Е.Ю.Юзик-Климова

ДЕНДРИМЕРЫ, КАК КАТАЛИЗАТОРЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.

КОЛЕСНИКОВ Павел Николаевич

аспирант 3-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Юзик-Климовой Екатерины Юрьевны

Дендример – макромолекула с симметричной древообразной с регулярными ветвлениями структурой.(рис 1) [1]

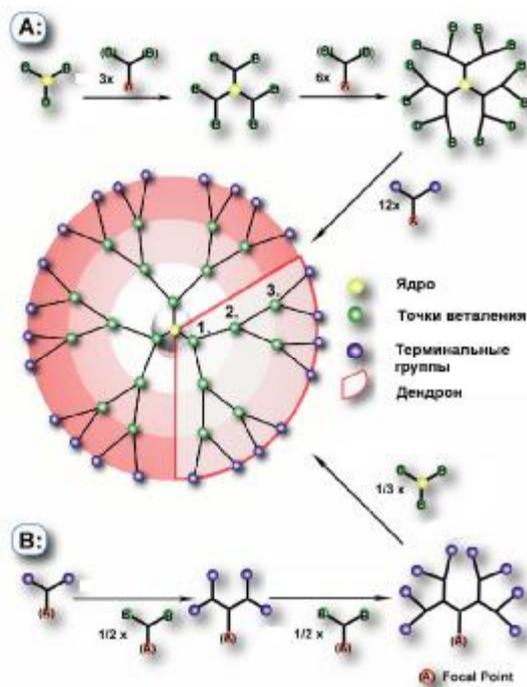


Рис.1 Дендримерный синтез

Класс соединений, нашедший широкое применение в таких областях как: наномедицина, в частности целевая доставка лекарственных препаратов и контрастные вещества для томографии, создание новых сенсоров, солнечных батарей, модификация поверхности и катализ. [2]

Начиная с первого применения дендримеров в катализе в середине 1990-х годов эта область быстро развивалась. Как следствие, каталитически активные дендримеры были выделены в отдельный класс молекулярных катализаторов, которые существенно обогатили гомогенный (и в некоторой степени гетерогенный) катализ.

В кратце, данные катализаторы были предложены для преодоления разрыва между гомогенными и гетерогенными катализаторами, и у них есть для этого серьезный потенциал.

Дендримерные катализаторы проявляют достоинства гомогенных катализаторов, в плане скорости реакции, кроме того их можно подстраивать под условия процесса путем варьирования их структуры, размера, формы, химической функциональности и растворимости. При этом данные катализаторы могут быть легко удалены из реакционной массы фильтрацией через мембраны либо нанофильтрацией, из-за их большого размера по сравнению с продуктами, что является одним из достоинств гетерогенных катализаторов

Отдельно стоит отметить, возможность дендримеров создавать металлические и биметаллические комплексы. В этом случае полученная частица может использоваться не только как непосредственно готовый катализатор, но и может служить для получения наноразмерных биметаллических частиц одинакового размера.[3]

Список литературы:

1. Хохлов А.Р. и Говорун Е.Н. // Словарь нанотехнологических терминов. Роснано.
2. Dong Wang, Didier. Astruc. // Coordination Chemistry Reviews 257 (2013) 2317 –2334
3. J. M. Brown P. H. Dixneuf A. Fürstner L. S. Hegedus P. Hofmann P. Knochel G. van Koten S. Murai M. Reetz. // Topics in organometallic chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006

Содокладчик:

Основной докладчик:

П.Н.Колесников
Е.Ю.Юзик-Климова

Секция
«Физическая химия»

СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ КОНСТИТУТИВНОЙ КИСЛОЙ ФОСФАТАЗЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

АРЗУМАНЯН Ирина Сергеевна
аспирант 1-го года
лаборатория Физической химии полимеров

Кислыми фосфатазами (КФ 3.1.3.2) принято называть ферменты, катализирующие гидролиз эфиров фосфорной кислоты при низких значениях рН. Эти ферменты обладают широкой субстратной специфичностью и выявлены у представителей всех царств живой природы. Показано их присутствие в тканях различных органов представителей высших организмов. Они обнаружены в мембранных структурах эукариотической клетки, таких как лизосомы, митохондрии, тилакоидные мембраны митохондрий.

Ранее было показано, что конститутивная кислая фосфатаза участвует в образовании клеточной структуры и почкообразовании, что свидетельствует о способности ее молекул собираться в плотные структурные тяжи.

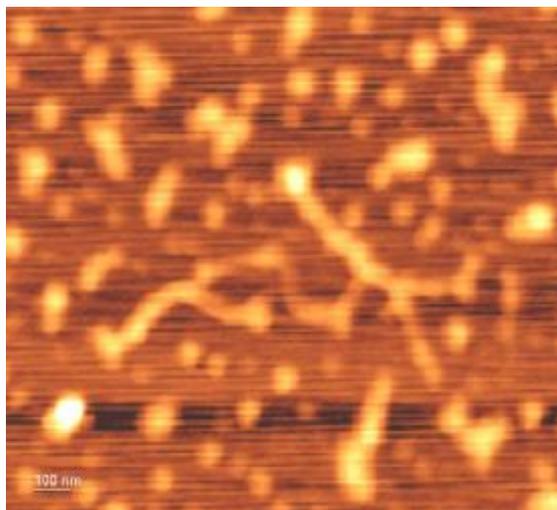


Рис. 1 – АСМ изображение конститутивной кислой фосфатазы, осажденной из дистиллированной воды на поверхность свежесколотой слюды. Размер кадра 1,5 мкм.

В данной работе были проведены эксперименты по визуализации фермента с помощью атомно-силового микроскопа с целью подтверждения его способности собираться в жесткие структуры, установления концентрации белка, при которой происходит сборка, а также с целью расчета физических свойств и параметров образовавшихся структур. На рис. 1 показано одно из полученных изображений жесткой структуры, которая образовалась при концентрации белка $45 \cdot 10^{-3}$ мг/мл. Длина структуры составила 800 ± 40 нм.

Список публикаций:

1. И.С. Арзуманян, И.В. Яминский, С.А. Кузнецов, С.Н. Егоров // «VI Всероссийский конгресс по медицинской микологии» – Москва – 2014 – принято в печать

Руководитель:

Автор:

проф., д.ф.м.-н. И.В. Яминский

И.С. Арзуманян

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ БИООБЪЕКТОВ

ЛУБЕНЦОВА Ксения Игоревна

аспирант 2-го года

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Арзуманян Ирины Сергеевны

Сканирующая зондовая микроскопия является мощным методом трехмерной визуализации биологических объектов. Данный подход позволяет увидеть атомную и молекулярную структуру поверхности, модифицировать её на уровне отдельных атомов и молекул, проводить исследования объектов без специальных фиксаторов и красителей в различных средах: на воздухе, в чистых жидкостях и растворах, в вакууме. Высокое разрешение сканирующей зондовой микроскопии открывает возможность для изучения нативных (нефиксированных, в том числе живых) структур, отслеживая динамические изменения их физиологических и морфологических характеристик.

Наиболее широко применяемой разновидностью сканирующей зондовой микроскопии, в том числе в биологических и медицинских приложениях, является атомно-силовая микроскопия.

Принцип действия атомно-силового микроскопа [1] основывается на измерении силы взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и датчиком микроскопа. Атомно-силовой датчик представляет собой гибкий кантилевер с зондом на конце (Рис.1). Величина изгиба кантилевера, возникающего вследствие силового взаимодействия между образцом и зондом, измеряется с помощью оптической схемы регистрации [2].

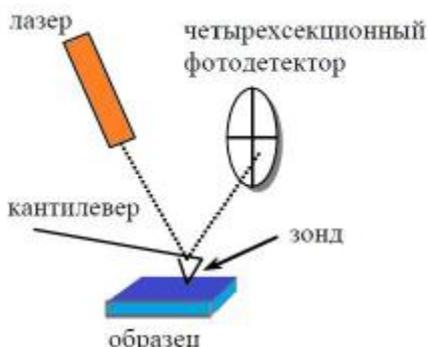


Рисунок 1. Схема силового датчика

В настоящем литературном исследовании приведен краткий обзор данных атомно-силовой микроскопии нуклеиновых кислот, белков, бактериальных клеток, генетически связанных штаммов бактерий, вирусов, а также рассмотрены методики приготовления биологических образцов [3,4].

Список литературы:

1. Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch. // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 56. – P. 930.
2. В.Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии. // Мир, М. – 2004.
3. Dufrene Y. F. // Micron. – 2001. – V. 32. – P. 153.
4. Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров. Под ред. Яминского И. Г. // Научный мир, М. – 1997.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

К.И.Лубенцова

И.С.Арзуманян

ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

БЕЛЕЦКИЙ Александр Геннадиевич

аспирант 1-го года

Лаборатория физической химии полимеров

Высокоориентированный пиролитический графит (НОРГ) широко применяется в нанотехнологии в качестве подложки для сканирующей зондовой микроскопии и для получения графена. Образцы НОРГ легко скалываются с помощью скотча, при этом образуется чистая, проводящая поверхность с атомно-гладкими террасами значительной протяженностью.

Целью данной работы является освоение методик анализа изображений, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также изучением подложки из пиролитического графита НАРГ, производство которого было оптимизировано по сравнению с НОРГ с целью получения более совершенной атомарной структуры. Исследования проводились с помощью атомно-силового микроскопа ФемтоСкан. Измерение длин и высот ступеней скола осуществлялось с помощью программы ФемтоСкан Онлайн.

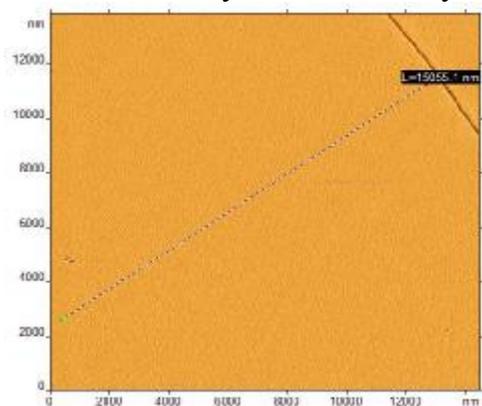


Рис. 1 АСМ-изображение поверхности скола НАРГ.
Протяженность террасы более 15 μm .

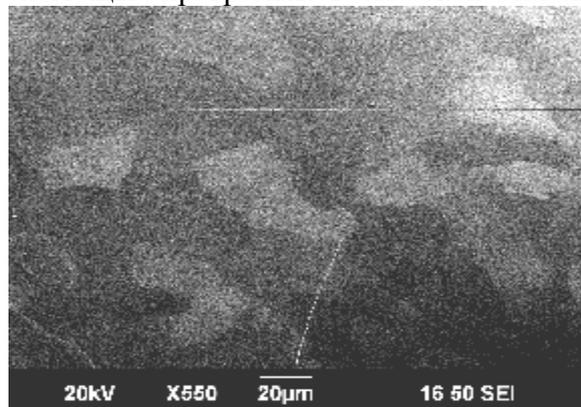


Рис. 2 СЭМ-изображение поверхности скола НАРГ.

Исследование образцов НОРГ с мозаичностью 0.4° и 0.8° и НАРГ методом АСМ показали, что поверхность скола для НАРГ является менее дефектной. Для образцов НОРГ отношение протяженности ступеней к площади поверхности составило $1.3 \mu\text{m}^{-1}$, тогда как протяженность ступеней для образцов НАРГ достигала $0.25 \mu\text{m}^{-1}$. На рисунке 1 показано типичное изображение поверхности скола НАРГ. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показала, что для образцов НАРГ существенно возрастает размер зерен. Для образцов НОРГ диаметр зерен составляет от $2 \mu\text{m}$ до $10 \mu\text{m}$. Для образцов НАРГ диаметр зерен превышает $20 \mu\text{m}$ (см. рисунок 2), а для некоторых образцов диаметр зерен превышает $100 \mu\text{m}$.

Список публикаций:

1. А.Г.Белецкий, О.В.Синицына, И.В.Яминский // "Современные достижения бионаноскопии" – 2012 – г.Москва – С. 13
2. А.Г.Белецкий, О.В.Синицына, И.Г.Григорьева, А.А.Антонов, И.В.Яминский // "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология" – 2012 – г.Троицк – С. 53-54
3. А.В.Большакова, А.Г.Белецкий // "Как это устроено. Сканирующий зондовый микроскоп" – Квантик – 2013 – № 9 – С.18-22

Руководитель: _____
Автор: _____

проф., д.ф.-м.н., И.В.Яминский
А.Г.Белецкий

ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ ГРАФИТ КАК ПОДЛОЖКА ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

БОБРОВСКИЙ Сергей Игоревич

аспирант 1-го года

02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Белецкого Александра Геннадиевича

Высокоориентированный пиролитический графит, ВОПГ (*англ.* Highly Ordered Pyrolytic Graphite, HOPG) – разновидность графита.

Графит, одна из аллотропных модификаций углерода, имеет слоистую структуру. Каждый слой состоит из атомов углерода упакованных в гексагональную решетку. Расстояние между соседними атомами углерода составляет 0,142 нм. Расстояние между слоями графита составляет 0,335 нм. Отдельные слои графита параллельны друг другу и соединены между собой Ван-дер-Ваальсовыми силами, образуя кристаллиты (кристаллические зерна). Как правило, в графите отдельные кристаллиты не упорядочены.

В ряде случаев отдельные кристаллиты упорядочены, т.е. все слои графита практически параллельны друг другу. Такой графит бывает как природный, так и искусственный. Искусственный, называют высокоориентированным пиролитическим графитом или ВОПГ.

Для сканирующей зондовой микроскопии ВОПГ интересен по ряду причин:

- ВОПГ является «природным» стандартом для сканирующей зондовой микроскопии. Благодаря тому, что точно известно расстояние между отдельными слоями, можно провести калибровку СЗМ по полученному изображению поверхности графита.

- В режиме сканирующего туннельного микроскопа можно провести визуализацию отдельных атомов в решетке графита и в последствии провести калибровку СТМ.

- ВОПГ обладает атомарно-гладкой поверхностью, что делает его хорошим материалом подложек для образцов [1].

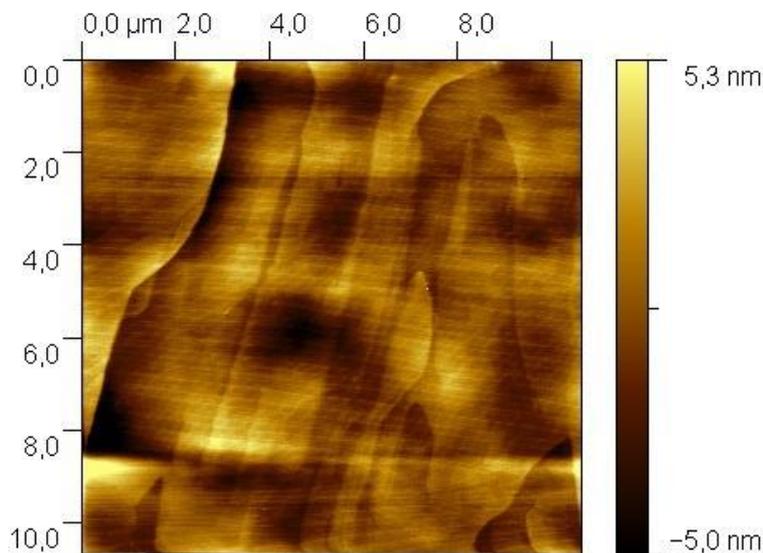


Рис.1 Высоко ориентированный пиролитический графит. АСМ изображение. Топография.

Список литературы:

1. N. Kurra, A.A. Sagad, G.U. Kulkarni. // *Advanced functional materials*, 2011 - Vol. 21 - Iss. 20 - P. 3797–3997

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

С.И.Бобровский

А.Г.Белецкий

ДИВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА: СПЕКТРАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

ГОЛУБ Игорь Евгеньевич

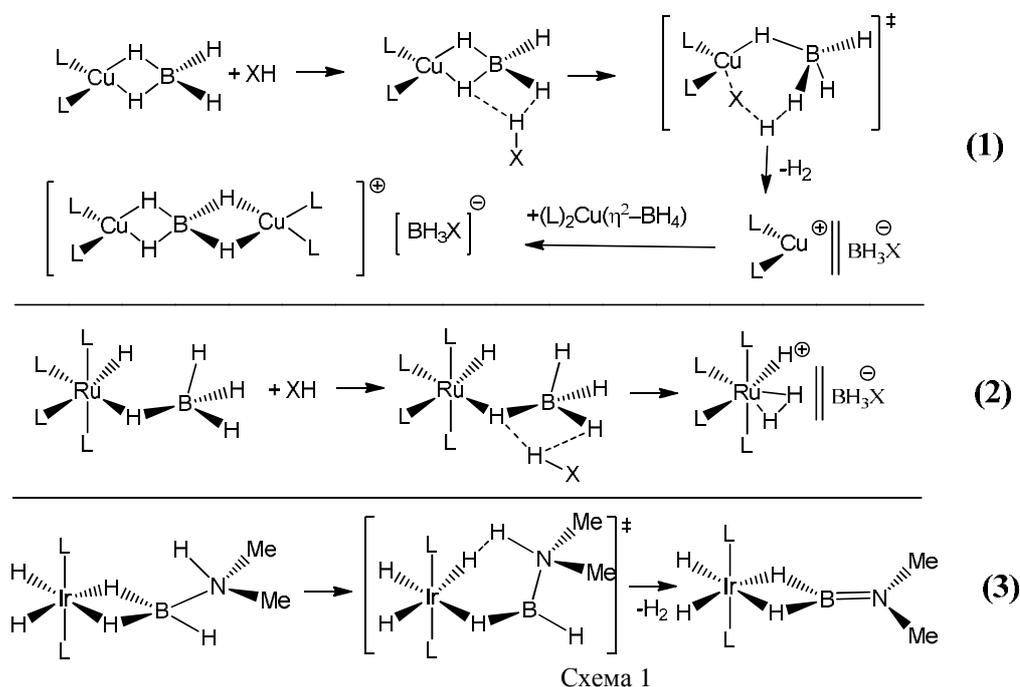
прикомандированный аспирант 3-го года МГУ имени М.В. Ломоносова
лаборатория Гидридов металлов

Активация Н–Е связей (где Е = Н, С, Si, В) комплексами переходных металлов это активно развивающаяся область химии элементов главных групп, металлоорганической химии и катализа, вызывающая огромный интерес многих исследователей. При координации Н–Е связей на атом переходного металла образуются σ -комплексы, которые рассматриваются в качестве интермедиатов активации Н–Э связи.

Активация В–Н связи происходит в самых разнообразных реакциях с участием гидридов бора, к примеру, в метал-катализируемых реакциях гидроборирования, дегидрирования и дегидросочетания.

Кроме того, тетрагидроборат-анион (BH_4^-), так и амин-бораны ($\text{R}_3\text{N}-\text{BH}_3$) изоэлектронны молекуле CH_4 , а их комплексы переходных металлов имеют схожую геометрию с σ -алкановыми комплексами, что позволяет использовать данный тип комплексов в качестве моделей активации С–Н связи.

В настоящее время гидриды бора, благодаря их высокой объемной и гравиметрической плотности по водороду, как тетрагидробораты, так и амин-бораны рассматривают как перспективные материалы для хранения и обратимого выделения водорода.



В рамках данной работы было проведено экспериментальное и теоретическое исследование боргидридных комплексов переходных металлов.

Методом низкотемпературной (190–300 К) ИК спектроскопии впервые охарактеризованы диводородно-связанные (ДВС) комплексы с участием гидридных лигандов боргидридных комплексов (тетрагидроборатов и амин-боранов) переходных металлов: тетрагидроборатные комплексы $(\text{PPh}_2)_2\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)$, $(\text{CP}_3)\text{Cu}(\eta^1\text{-HBH}_3)$, $(\text{PP}_3)\text{Ru}(\eta^1\text{-HBH}_3)$ (где $\text{CP}_3 = \kappa^4\text{-C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ и $\text{CP}_3 = \kappa^4\text{-P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) и амин-

борановые комплексы $[(PCy_3)_2IrH_2(\eta^2-H_2B(H)NRMe_2)]^+[BAr_4F]^-$ (где R = H, Me). Энтальпии образования ДВС комплексов, находятся в диапазоне 2.0–5.6 ккал/моль.

На основе ИК-спектральных данных определены факторы основности (E_j), которые характеризует протоноакцепторную способность гидридного лиганда ($BH_{терм.}$) в тетрагидроборатных комплексах переходных металлов $(CP_3)Cu(\eta^1-NBH_3)$ $E_j = 0.84 < (PPh_2)_2Cu(\eta^2-H_2BH_2)$ $E_j = 0.91 < (PP_3)Ru(\eta^1-NBH_3)$ $E_j = 0.98$. Установлено, что координация BH_4^- лиганда по атому металла сопровождается понижением гидридного характера B–H связи, однако увеличивает её реакционную способность в реакциях переноса протона.

Установлено, что ДВС комплексы боргидридов переходных металлов являются интермедиатами реакции переноса протона и выделения водорода. Кинетика этих процессов исследована методом ИК-спектроскопии, на основании спектральных данных предложена кинетическая схема реакции. Методом квантово-химических расчетов (DFT/M06) переноса протона установлен механизм реакций с переносом протона (Схема 1).

В результате проведённого исследования установлена ключевая роль межмолекулярных взаимодействий в процессах с участием переноса протона. Выявлено, что активным интермедиатом реакции переноса протона к тетрагидроборатным комплексам является бифуркатный ДВС комплекс с одновременным участием $BH_{терм.}$ и $BH_{мост.}$ групп. Установлено, что в зависимости от природы атома металла активация B–H связи может протекать с диссоциацией M– $H_{мост.}$ (в случае Cu) либо B– $H_{мост.}$ связи (BH активация в случае Ru и Ir).

Список публикаций:

1. Golub I. E., Filippov O. A., Gutsul E. I., Belkova N. V., Epstein L. M., Rossin A., Peruzzini M., Shubina E. S. // Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 51. – P. 6486–6497.
2. Титов А. А., Гусева Е. А., Смольяков А. Ф., Долгушин Ф. М., Филиппов О. А., Голуб И. Е., Крылова А. И., Бабахина Г. М., Эпштейн Л. М., Шубина Е. С. // Изв. АН. Сер. Хим. – 2013. – Vol. 8. – С. 1829–1835.
3. Belkova N. V., Bakhmutova-Albert E. V., Gutsul E. I., Bakhmutov V. I., Golub I. E., Filippov O. A., Epstein L. M., Peruzzini M., Rossin A., Zanobini F., Shubina E. S. // Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 53. – P. 1080–1090.

Руководители: _____

доцент, д.х.н. В.П.Дядченко

Автор: _____

с.н.с., к.х.н. О.А.Филиппов

И.Е.Голуб

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТОЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

ДМИТРИЕНКО Артем Олегович

аспирант 3-го года

лаборатория Рентгеноструктурных исследований

Порошковая рентгеновская дифракция – это современный метод исследования, позволяющий получать структурную информацию об объектах, недоступных для традиционных монокристалльных экспериментов. К сожалению, трудности в обработке данных и низкая точность полученных структурных моделей сильно ограничивают его применение. Целью настоящей работы являлось получение структурных данных необходимой для типовых кристаллохимических задач точности методом порошковой рентгеновской дифракции.

Все рентгенодифракционные эксперименты выполнены на базе лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН и синхротронного источника Курчатовского института. Было исследовано более десяти объектов, в том числе обладающие биологической активностью соединения, предоставленные Институтом фармакологии РАМН, металлокомплексы и органические цвиттер-ионы, полученные в ИНЭОСе.

Обработка всех экспериментальных результатов включала индицирование средствами TOPAS4-2, поиск структурного мотива методами Монте-Карло, реализованными в программе FOX, и уточнение полученных структурных моделей методом Ритвельда в TOPAS4-2.

Значительную часть работы составляет разработка и усовершенствование новой методологии ограниченного Ритвельдовского уточнения, позволяющей как упрощать и автоматизировать процесс уточнения, так и надёжно выявлять возникшие на стадиях решения и уточнения ошибки. Методология основана на статистическом анализе отклонений длин связей от заданных значений в ограниченном уточнении методом Ритвельда (Рисунок 1). Результат статистического анализа уточнения неверной структуры. Нами была разработана комплементарная данной методологии схема ограничений, основанная на потенциале Морзе. Метод применен к уточнению порошкограмм широкого круга органических и координационных соединений. В частности, была продемонстрирована возможность отличить верную структуру от ошибочной для сложных литературных примеров: ацетолон и γ -хинакридон. Для нашего собственного примера конформационно гибкого дипептидного анксиолитика удалось верифицировать верное решение, несмотря на преимущественную ориентацию.

Метод был успешно применен для уточнения структуры дииминатного медного комплекса и привел к результатам, сходным с данными квантовомеханического расчета кристалла.

Для дальнейшего усовершенствования метода была предложена новая схема уточнения и проверки, включающая штрафную функцию на основе симметризованного потенциала Морзе и учет погрешности МНК уточнения. Подробное сравнение новой и старой схем было проведено с использованием сахарозы в качестве стандартного образца. Новая схема уточнения и проверки структур была применена к двум тяжёлым задачам, практически недоступным при использовании традиционных методов: уточнена полностью разупорядоченная структура циклического тетрафенилтетрагидроксисилоксана и проанализировано смещение кобальта из центра клатрохелатной клетки. Был предложен общий подход к обнаружению тонких структурных особенностей по лабораторным порошковым данным.

В качестве дальнейшего развития метода, мы исследовали область существования структурной модели в зависимости от заданных ограничений. Таким образом были определены ошибки индивидуальных связей. Показано, что ошибки конкретных связей хотя

и подчиняются некоторым закономерностям (например, связи в циклах определяются точнее), но неустойчивы по отношению к малым изменениям модели, данных и деталей уточнения. В то же время средняя ошибка связи остаётся относительно постоянной для дифрактограмм сопоставимого качества. Данные для сопоставления результатов, полученных в различных экспериментальных условиях были получены на приборной базе лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС и ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Таким образом, нами был разработан метод уточнения и верификации структурных моделей по порошковым данным. Применение его в ходе уточнения методом Ритвельда позволяет:

- надёжно полуавтоматически отсеивать неверные структурные модели, полученные при решении методами Монте-Карло,
- исследовать тонкие структурные особенности (такие как разупорядочение и альтернирование длин связей) по данным порошковой дифракции,
- оценивать абсолютную погрешность параметров структурной модели полученной в ходе уточнения методом Ритвельда без использования реперных данных, полученных другими методами.

В ходе работы было расшифровано по данным порошковой рентгеновской дифракции более десяти структур, опубликованы две статьи, результаты были доложены на EPDIC13 и VII Национальной кристаллохимической конференции.

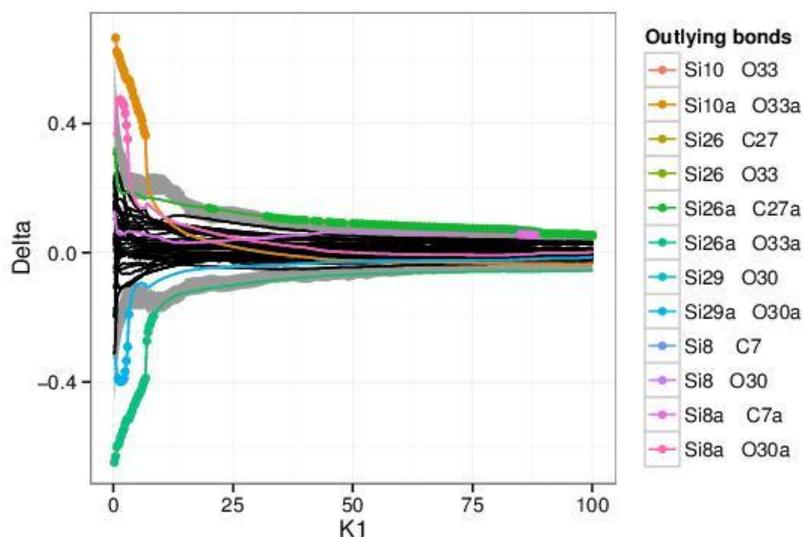


Рисунок 1 Результат статистического анализа уточнения неверной структуры

Список публикаций:

1. I. S. Bushmarinov, A. O. Dmitrienko, A. A. Korlyukov, M. Y. Antipin, Rietveld refinement and structure verification using "Morse" restraints, *J. Appl. Cryst.*, **45**, 1187–1197 (2012)
2. S. Shuvaev, I. S. Bushmarinov, I. Sinev, A. O. Dmitrienko, K. A. Lyssenko, V. Baulin, W. Grünert, A. Y. Tsivadze, N. Kuzmina, Copper(II) Complexes with Aromatic *o*-Phosphorylated Phenols - Synthesis, Crystal Structures, and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 4823–4831 (2013)

Руководители:

Автор:

к.х.н. И.С.Бушмаринов

А.О.Дмитриенко

ПАРАМАГНИТНЫЕ КЛАТРОХЕЛАТЫ КОБАЛЬТА(II) — ЗОНДЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУР МАКРОМОЛЕКУЛ

ПАВЛОВ Александр Александрович

аспирант 2-го года

лаборатория Ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ЯМР является одним из наиболее эффективных методов определения строения органических молекул. В последние десятилетия появление новых многомерных методик и приборов с более сильными магнитными полями послужило толчком к применению методов ЯМР для макромолекул, в том числе и биологических (белки, ДНК, РНК). Комплексный анализ спектров ЯМР 1D и 2D (^1H , COSY, ^1H - ^{15}N и ^1H - ^{13}C HSQC, NOESY, TOCSY и др.) позволяет определить трехмерную структуру белков. Однако, для этого требуется весьма трудоемкий процесс расшифровки спектров. В настоящей работе это показано на примере исследования структуры белка мелиттина, селективно меченого диамагнитным комплексом рутения(II).

Введение парамагнитных соединений в структуру макромолекулы индуцирует парамагнитные сдвиги, которые могут достигать колоссальных значений, что позволяет повысить информативность спектров ЯМР и, как следствие, точность определения структуры. На сегодняшний день наиболее популярными парамагнитными агентами являются комплексы лантаноидов ввиду больших значений анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi$, однако в последнее время комплексы переходных металлов также стали рассматриваться как перспективные парамагнитные зонды.

Клатрохелаты кобальта(II) демонстрируют значительные парамагнитные сдвиги, что позволяет наблюдать влияние парамагнитного центра на больших расстояниях.

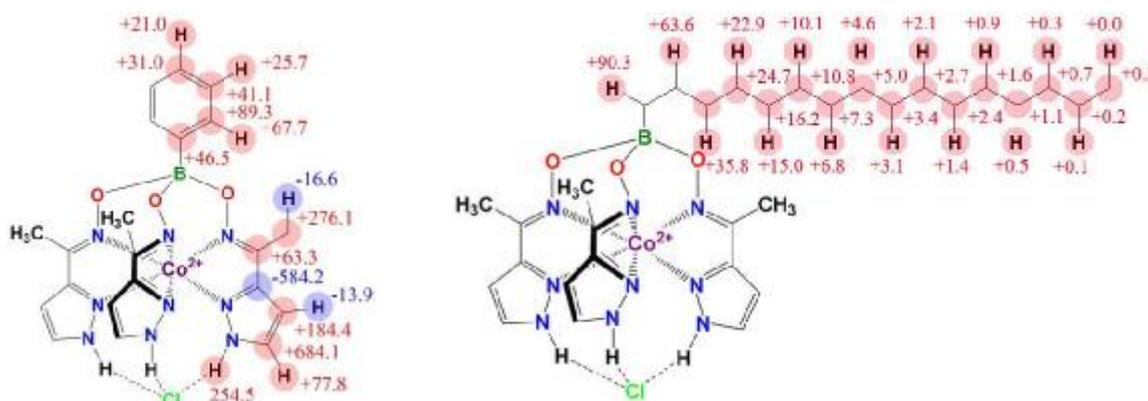


Рис. Клеточные комплексы кобальта(II) и их парамагнитные сдвиги в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР.

В настоящей работе при помощи спектроскопии ЯМР и квантовохимических расчетов установлены магнитные характеристики клеточных комплексов и сделан вывод о перспективности их использования в качестве парамагнитных зондов.

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*, 339 (2013) pp.67-78
2. V.V. Novikov, I.V. Ananyev, A.A. Pavlov, M.V. Fedin, K.A. Lyssenko, Y.Z. Voloshin // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, pp 496–500
3. O.A. Varzatskii, L.V. Penkova, S.V. Kats, A.V. Dolganov, A.V. Vologzhanina, A.A. Pavlov, V.V. Novikov, A.S. Bogomyakov, V.N. Nemykin, Y.Z. Voloshin // *Inorg. Chem.*, 2014, DOI: 10.1021/ic4029047

Руководители: _____

Автор: _____

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

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ

АЛИЕВ Теймур Мовланович

аспирант 2-го года

02.00.03 "Органическая химия", 02.00.04 "Физическая химия"

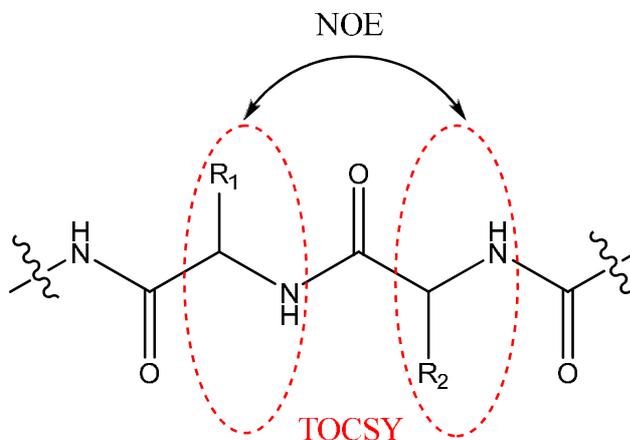
Содоклад к работе Павлова Александра Александровича

Одной из наиболее интересных и важных задач современной физической химии является установление трехмерной структуры биологических молекул. Знание 3D структуры этих молекул, а также геометрии их невалентных взаимодействий с малыми молекулами или другими биомолекулами являются ключевыми моментами в понимании того, как они работают на молекулярном уровне.

Основным инструментом в данных исследованиях долгое время служил рентгеноструктурный анализ, однако структуры, полученные данным методом, являются статическими. Кроме того, для РСИ необходимо получить кристаллы белков, что порой является достаточно трудоемким процессом. Применение методик ЯМР позволяет изучать не только трехмерную структуру, но и динамическое изменение конформации белков в растворах, т.е. в максимально приближенных к природе условиях[1].

Для установления структуры белков используется большой набор одномерных и многомерных методик (вплоть до 7D), среди которых наиболее важными являются COSY, ^1H - ^{13}C и ^1H - ^{15}N HSQC, TOCSY, NOESY. Методика TOCSY позволяет выделить полную спиновую систему, что помогает определить тип аминокислотного остатка. NOESY устанавливает корреляции между пространственно сближенными ядрами, тем самым позволяя связать соседние аминокислотные остатки и определить их последовательность в белке (схема 1). Комплексный анализ спектров, полученных с использованием данных методик, применяется для описания вторичной структуры белка[2].

Схема 1.



Список литературы:

1. Neil E Jacobsen. NMR Spectroscopy Explained : Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology. John Wiley & Sons, Inc, 2007.
2. S. A. Richards, J. C. Hollerton. Essential Practical NMR for Organic Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, 2011

Содокладчик:

Основной докладчик:

Т.М.Алиев

А.А.Павлов

25.03.2014

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХРОМНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА

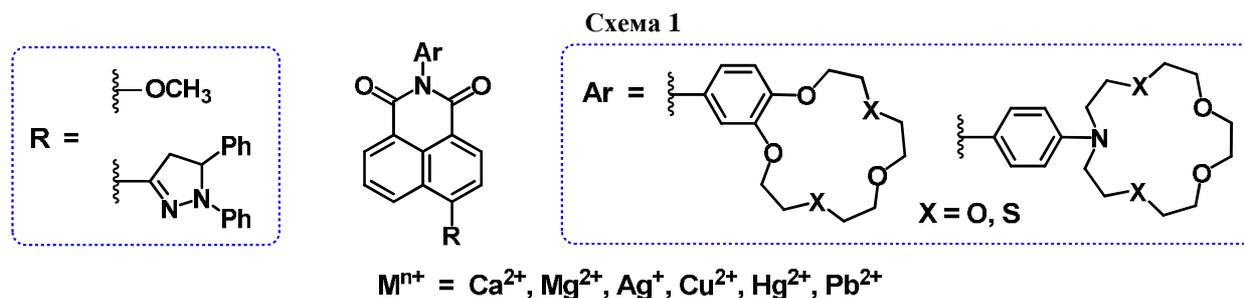
СЕРГЕЕВА Антонина Николаевна

аспирант 4-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Органические люминофоры на основе имида нафталевой кислоты (1,8-нафталимида) имеют большое практическое значение. Они применяются в качестве красителей для природных и синтетических волокон, активной среды для лазеров на растворах красителей, оптических отбеливателей, флуоресцентных маркеров в биологии, а также для создания электролюминесцентных материалов, широко используемых в OLED-технологиях. Весьма привлекательной представляется идея использовать имида нафталевой кислоты для конструирования различного типа гибридных молекулярных устройств, в которых флуоресцентные характеристики могли бы сочетаться с другими функциями системы. В настоящем исследовании нами разработаны синтезы и исследованы три типа гибридных молекулярных систем: флуоресцентные комплексоны на катионы металлов, флуоресцентные фотохромы и флуоресцентные конъюгаты с бактериохлорофиллом *a*.

В настоящей работе осуществлен синтез и рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства производных 4-метокси и 4-пиразолинил-1,8-нафталимида, содержащих ионофорные краун-эфирные группировки в составе *N*-арильного фрагмента (схема 1) [1, 2].

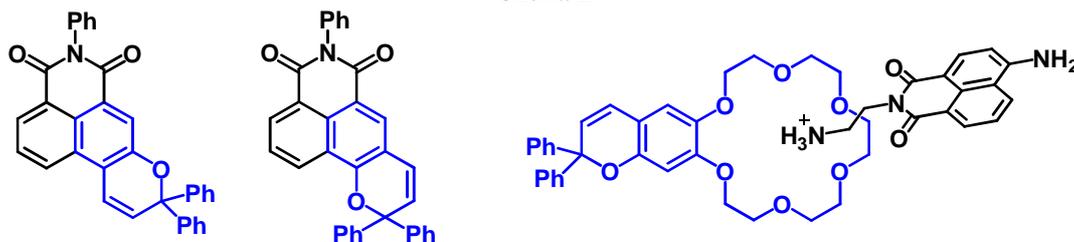


Комплексообразование краунсодержащих производных нафталимида изучалось в ацетонитрильных и водных растворах. Связывание катионов металлов различной природы в большинстве случаев сопровождалось увеличением интенсивности флуоресценции, при этом величина спектрального эффекта зависела от природы краун-эфирной группы в молекуле и природы катиона металла.

С целью получения систем с фотоуправляемой флуоресценцией нами были синтезированы производные нафталимида, содержащие фотохромный нафтопирановый фрагмент (схема 2). Введение нафтопиранового фрагмента в хромофорную систему нафталимида привело к двум типам флуоресцентных фотохромов, которые отличаются положением пиранового атома кислорода по отношению к карбоксимидной группировке нафталимида. Полученные соединения демонстрировали тушение интенсивности флуоресценции в результате протекания фотохимической изомеризации в открытую форму при облучении УФ светом. Указанное свойство делает данные фотохромы перспективными соединениями для использования в качестве компонентов светофильтров и оптических элементов памяти.

Также в рамках данной работы нами было изучено взаимное влияние между флуорофором и фотохромом, находящихся не в одной молекуле, а связанных супрамолекулярно. В качестве фотохромной единицы нами был выбран хромен, содержащий фрагмент бензо-18-краун-6-эфира, а протонированная форма 4-аминонафталимида выполнила роль флуорофора (схема 2).

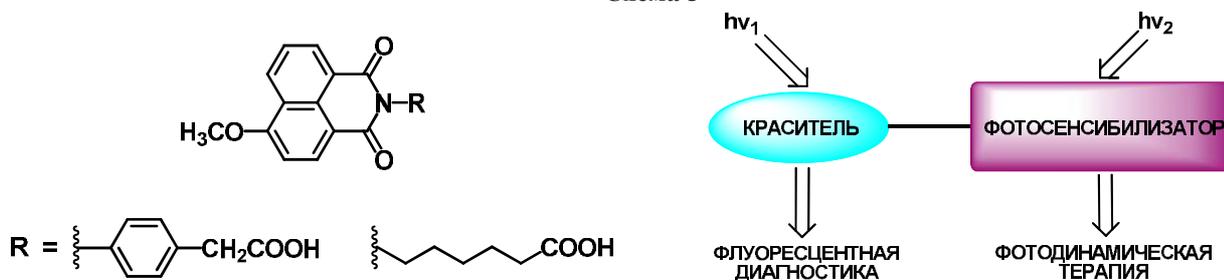
Схема 2



В результате спектрофотометрического титрования ацетонитрильного раствора хрома 4-аминонафталимидом наблюдалось снижение эффективности фотоизомеризации в супрамолекулярной системе, а также смещение спектра флуоресценции нафталимидной компоненты при комплексообразовании. Это означает, что в супрамолекулярном комплексе развиваются другие фотоиндуцированные фотофизические процессы. Одним из возможных процессов может быть обмен электроном между компонентами супрамолекулярного комплекса при фотовозбуждении.

С целью создания сенсibilizаторов для использования в фотодинамической терапии опухолевых заболеваний нами были получены конъюгаты на основе бактериохлорофилла *a* и производных 4-метоксинафталимида с различной природой заместителей при имидном атоме азота (схема 3) [3].

Схема 3



Анализ спектральных свойств синтезированных конъюгатов показал, что в возбужденном состоянии возможно протекание безызлучательного процесса, связанного с переносом электрона / энергии между фрагментом порфирина и нафталимида, в результате которого наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции последнего. Но в случае конъюгата с более гибким алкильным спейсером между красителем и порфирином степень перекрытия эмиссионной полосы нафталимида со спектром поглощения порфирина невелика, что снижает эффективность резонансного переноса энергии между двумя ковалентно связанными хромофорами и определяет возможность использования эмиссии 4-метоксинафталимида для проведения флуоресцентной диагностики 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).
3. Panchenko P. A., Sergeeva A. N., Fedorova O. A., Fedorov Yu. V., Reshetnikov R. I., Schelkunova A. E., Grin M. A., Mironov A. F., Jonusauskas G. // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. *Принято к печати.*

Руководитель: _____
Автор: _____

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С УЧАСТИЕМ ГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРУ И РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

СИЛАНТЬЕВ Глеб Александрович
аспирант 3-го года
лаборатория Гидридов металлов

Нековалентные взаимодействия имеют фундаментальное значение в химии, как, например, в образовании структуры молекул ДНК, механизмах молекулярного распознавания и супрамолекулярного дизайна. Одну из ключевых ролей в химии гидридов переходных металлов играют протон-гидридные взаимодействия (диводородные связи). Известно, что образование водородной связи с гидридным лигандом предшествует переносу протона с образованием комплекса с молекулярным водородом. Другим примером роли нековалентных взаимодействий между гидридом и протоном может служить их участие в Н/D изотопном обмене и различных стехиометрических и каталитических процессах. Настоящее исследование направлено на изучение внутри- и межмолекулярных взаимодействий с участием гидридных комплексов рутения и иридия с целью выявления их влияния на структуру и реакционную способность металлокомплексов.

В докладе будут представлены результаты детального экспериментального и теоретического исследования механизма протонирования гидридного комплекса рутения **1** методами ИК и ЯМР спектроскопии в широком интервале температур в комбинации с квантово-химическим расчетом методом функционала плотности (DFT/B3PW91). Установлено, что взаимодействие **1** со слабыми донорами протона (индол, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) приводит к образованию диводородносвязанного (ДВС) комплекса (**2**, Схема 1). На основании экспериментальных данных получены термодинамические параметры процесса, определены значения расстояния $\text{H}\cdots\text{H}$ в **2**, а также фактора основности E_j гидридного комплекса **1**.

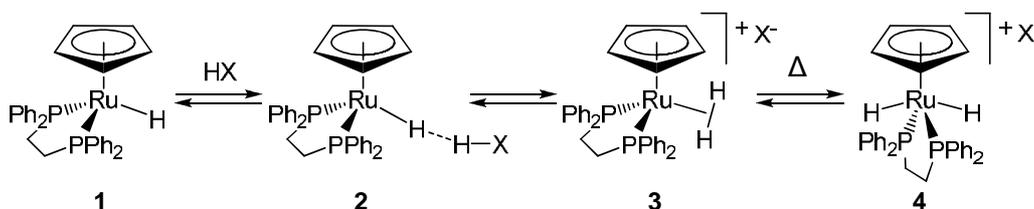


Схема 1. Протонирование гидридного комплекса $\text{CpRuH}(\text{dppe})$.

Взаимодействие **1** с более сильными донорами протона ($(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, CF_3COOH) при низких температурах (200 К) приводит к образованию катионного комплекса с молекулярным водородом (**3**, Схема 1) через ДВС интермедиат. Термодинамические параметры стадии переноса протона получены экспериментально в случае $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$. При нагревании выше 240 К **3** трансформируется в *транс*-дигидрид (**4**) с образованием смеси **3** и **4** в соотношении 1:2. Изучение процесса изомеризации при различных температурах и с различными противоионами показало, что кинетика процесса подчиняется закону обратимой реакции первого порядка в отличие от необратимой $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})]^+ \rightarrow [\text{транс-}\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{H})_2(\text{dppe})]^+$ изомеризации аналогичного пентаметилциклопентадиенильного комплекса. На основании экспериментальных данных и квантово-химического расчета показано, что трансформация **3** в **4** осуществляется путем депротонирования комплекса с молекулярным водородом **3** с последующим переносом протона к атому металла.

Наличие внутримолекулярного взаимодействия между гидридом и протоном функциональной группы в комплексе **5** – катализаторе реакций дегидрирования спиртов и

гидрирования/гидриформилирования олефинов, – может приводить к выделению водорода и, таким образом, служить причиной высокой каталитической активности металлокомплекса. Таким образом, на следующем этапе нами проведено исследование серии гидридных комплексов иридия с пинцетными дибензобарреленовыми и триптиценовыми $PC(sp^3)P$ лигандами (Схема 2).

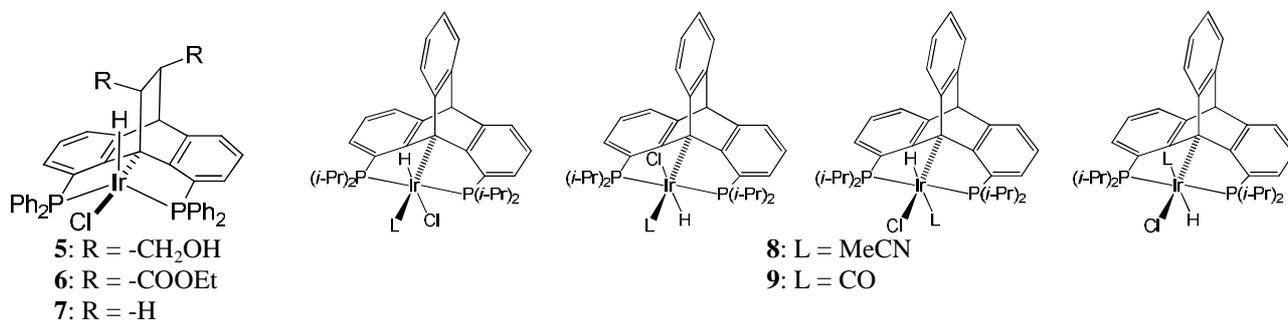


Схема 2.

Квантово-химический расчет, проведенный на комплексах **5-6** и модельном комплексе **7**, показал возможность существования ряда структур, отличающихся конфигурацией пинцетного лиганда и взаимным расположением –H, –Cl лигандов в координационной сфере иридия. На основании спектральных данных установлено, что в отсутствие координирующих оснований и растворителей комплексы **5-6** существуют в виде смеси изомеров с граневой конфигурацией пинцетного лиганда ($\angle P-Ir-P \approx 100^\circ$), находящихся в динамическом равновесии; наличие дополнительного взаимодействия между атомом иридия и кислородом –CH₂OH и –COOEt групп комплексов **5** и **6** показано теоретически. Подвижность заместителей в пинцетном лиганде обуславливает образование серии конформеров для каждого изомера комплексов **5-6** с различным набором внутримолекулярных взаимодействий. Для ряда структур показано существование взаимодействия гидроксильного или метиленового протона с атомом (H или Cl), находящимся в *цис*-положении относительно sp^3 -гибридного атома углерода. Установлено, что внутримолекулярное протон-гидридное взаимодействие в комплексе **5** способствует протеканию H/D изотопного обмена.

Изучено взаимодействие комплексов **5-6** с серией оснований (MeCN, ДМСО, Et₃N, пиридин), обладающих различной координирующей способностью; показана роль основания в стабилизации различных структур. В случае координации основания по атому металла наблюдаются структурные трансформации металлокомплекса и изменение граневой конфигурации пинцетного лиганда на реберную; получены термодинамические и активационные параметры различных стадий процесса. В отличие от соединений **5-7** пинцетный лиганд в триптиценовых комплексах **8-9** координирован в реберной конфигурации. Как экспериментально, так и теоретически установлено существование серии структур с различным взаимным расположением лигандов (Схема 2). Показана лабильность MeCN-лиганда в **8** при взаимодействии с пиридином и ДМСО; изучено взаимодействие с фторированными спиртами и сильными донорами протона.

Список публикаций:

1. Silantyev 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. Musa S., Filippov O. A., Belkova N. V., Shubina E. S., Silantyev G. A., Ackermann L., Gelman D. // Chem. Eur. J. – 2013. – Vol. 19. – P. 16906–16909.

Руководители:

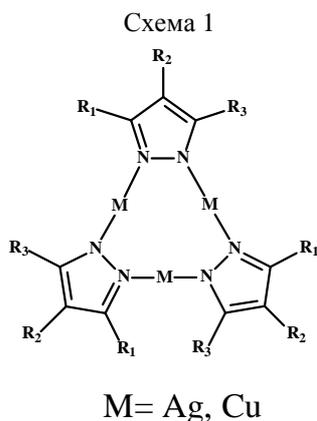
Автор:

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

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТРИМЕРНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРАЗОЛАТОВ СЕРЕБРА (I) И МЕДИ (I) С ОРГАНИЧЕСКИМИ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

ТИТОВ Алексей Александрович
аспирант 3-го года
лаборатория Гидридов металлов

Дизайн комплексов на основе металлосодержащих макроциклических кислот Льюиса, обладающих заданными свойствами, является одной из приоритетных проблем химии. Макроциклические пиразолаты металлов 11 группы (схема 1) являются перспективным классом координационных соединений для создания супрамолекулярных ансамблей, систем гость-хозяин и эксимерных комплексов. Особенности подобных соединений - специфические фотофизические свойства, которые могут варьироваться в широком диапазоне, что делает их потенциальными кандидатами для создания молекулярных светоиспускающих материалов. Несмотря на значительный интерес, комплексообразование с пиразолатными макроциклами практически не изучено. В литературе представлены данные только о качественной оценке взаимодействия с рядом ароматических соединений и влияния растворителя на люминисцентные свойства растворов подобных соединений. Поэтому основной задачей данной работы было изучение комплексообразования макроциклических пиразолатов металлов 11 группы с основаниями различной природы в растворе, выделение комплекса в твердом состоянии и определение структуры и его свойств (строение в растворе-структура-свойство).



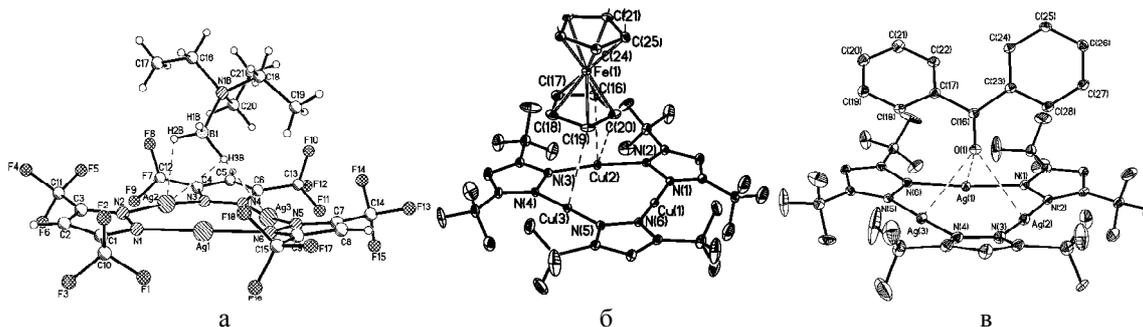
В рамках данной работы было проведено исследование комплексообразования трехчленных пиразолатов меди и серебра с металлоорганическими и органическими соединениями, содержащими гидридные, карбонильные, π -электронные и галогенидные лиганды методами ИК-, ЯМР-спектроскопии в широком диапазоне температур, а так же в твердом состоянии.

Показано огромное сродство макроциклических пиразолатов металлов 11 группы к гидридным атомам ВН групп как для анионных ($B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$) константы комплексообразования имеют порядок 10^3 - 10^4 , так и для нейтральных (BH_3NEt_3) гидридов бора [1,2] (схема 2а).

Несмотря на то что, макроциклы образуют стабильные комплексы с ферроценом [3] (схема 2б), селективность координации по боргидридному лиганду сохраняется при конкуренции с π -электронной системой, что доказано на примере $SrCo(C_2B_9H_{11})$. Влияние заместителей в пиразольном лиганде на Льюисову кислотность металлоцентров в макроцикле, изменяющуюся в ряду $[(3,5-CF_3)_2PzM]_3 > [(3-CF_3,4-Br,5-Ph)PzM]_3 > [(3-CF_3,5-Ph)PzM]_3$, установлено при взаимодействии с боргидридами

Для $(cot)Fe(CO)_3$ и $(C_8H_8)Fe(CO)_3$ показана селективность комплексообразования макроциклических пиразолатов с π -электронными системами, по отношению к металлоорганическим карбонилам [3]. В случае же СО групп, как органических (бутанон-2, бензофенон) [4], так и металлоорганических (ацетилферроцен, (фенилацетил)ферроцен) кетонах [5], в растворах центром координации к макроциклам является только атом кислорода карбонильной группы (схема 2в). При переходе в твердое состояние образование супрамолекулярной упаковки происходит за счет дополнительных взаимодействий с π -электронными лигандами. Прочность комплексов с кето-группами меняется в ряду $Ph_2CO < Alk_2CO < PhCH_2(CO)Fc < CH_3(CO)Fc$, что согласуется с рядом основности кетонов.

Схема 2



На примере π -аллильных комплексов железа $((R-C_3H_4)Fe(CO)_3X$; $R=H, Me, Ph, X=Cl, Br$) впервые показано обратимое образование комплексов макроциклическими пиразолатами меди и серебра с галогенсодержащими основаниями.

В результате проведенного исследования установлены закономерности образования (центры координации, составы, термодинамические характеристики) комплексов типа хозяин-гость трехчленными макроциклическими пиразолатами меди(I) и серебра(I) с основаниями в растворах. Установлено, что при переходе в твердое состояние центр и тип координации изученных в растворе комплексов сохраняется. Выявлены особенности кристаллической упаковки. Определены фотофизических свойств ряда комплексов. Оценено влияние атома металла, растворителя и природы основания на прочность изученных комплексов.

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. А. А. Титов, Е. А. Гусева, А. Ф. Смольяков, Ф. М. Долгушин, О. А. Филиппов, И. Е. Голуб, А. И. Крылова, Г. М. Бабахина, Л. М. Эпштейн, Е. С. Шубина // *ИАН.* – 2013. – Vol. 8. – С. 1829–1835.
3. 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.
4. 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.
5. A. A. Titov, O. A. Filippov, E. A. Guseva, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, L. M. Epstein, V. K. Belsky, E. S. Shubina // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 8350–8359.

Руководители:

Автор:

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

Сведения об участниках конференции

Авторский указатель

<i>Фамилия, имя, отчество, статус</i>	<i>Лаборатория/группа</i>	<i>Руководитель</i>	<i>Стр.</i>
Алиев Теймур Мовланович аспирант 2-го года	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н., проф., зав. лаб. Ольга Анатольевна Федорова	31
Анисимов Антон Александрович аспирант 2-го года	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Ольга Ивановна Щеголихина	58
Ануфриев Сергей Александрович аспирант 1-го года	Алюминий- и борорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Игорь Борисович Сиваев	2
Арзуманян Ирина Сергеевна аспирантка 1-го года	Физической химии полимеров	д.ф-м.н., проф., в.н.с. Игорь Владимирович Яминский	79
Бабушкина Марина Александровна аспирантка 4-го года	группа Функциональных полимеров	д.х.н., в.н.с. Ирина Анатольевна Хотина ; к.х.н., с.н.с. Алексей Иванович Ковалев	60
Белецкий Александр Геннадиевич аспирант 1-го года	Физической химии полимеров	д.ф-м.н., проф., в.н.с. Игорь Владимирович Яминский	81
Беляева Елизавета Викторовна аспирантка 1-го года	Физиологически активных фторорганических соединений	д.х.н., зав. лаб. Николай Дмитриевич Чкаников	33
Бобровский Сергей Игоревич аспирант 1-го года	Металлакарбонатов переходных металлов	д.х.н., проф., зав. лаб. Игорь Тимофеевич Чижевский	4
Бовальдинова Кермен Александровна аспирантка 1-го года	Физической химии полимеров	д.х.н., проф., в.н.с. Михаил Майорович Фельдштейн	62
Бурдина Анна Валерьевна выпускница РХТУ 2014г.	Физиологически активных биополимеров	к.б.н., н.с. Ольга Геннадьевна Куликова	35
Возняк Алена Игоревна аспирантка 1-го года	Фторорганических соединений	д.х.н., с.н.с., зав. лаб. Сергей Михайлович Игумнов	6
Голуб Игорь Евгеньевич прикомандированный аспирант химфака МГУ 3 года	Гидридов металлов	д.х.н., доцент МГУ Виктор Прохорович Дядченко ; к.х.н., с.н.с. Олег Андреевич Филиппов	83
Горская Анна Сергеевна выпускница РХТУ 2014г.	гр. Функциональных полимерных систем	к.х.н., с.н.с. Наталья Сергеевна Кушакова	64
Грибанев Дмитрий Андреевич аспирант 3-го года	Металлокомплексной активации малых молекул	к.х.н., с.н.с. Кирилл Игоревич Тугашов ;	8

		к.х.н., с.н.с. Ирина Алексеевна Тихонова	
Дмитриенко Артем Олегович аспирант 3-го года	Рентгеноструктурных исследований	к.х.н., н.с. Иван Сергеевич Бушмаринов	85
Донецкая Светлана Александровна младший научный сотрудник	Полиариленов	к.х.н., с.н.с. Людмила Николаевна Мачуленко	66
Жеребкер Кира Яковлевна аспирантка 3-го года	Механизмов реакций	д.х.н., зав. лаб. Юрий Анатольевич Белоусов ; к.х.н., с.н.с. Александр Александрович Сименел	10
Захарко Марина Александровна выпускница РХТУ 2014г.	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н., проф., зав. лаб. Ольга Анатольевна Федорова ; к.х.н., н.с. Павел Александрович Панченко	37
Колесников Павел Николаевич аспирант 3-го года	Асимметрического катализа	к.х.н., с.н.с. Денис Александрович Чусов	39
Ларионов Владимир Анатольевич аспирант 3-го года	Асимметрического катализа	д.х.н., зав. лаб. Виктор Иванович Малеев	41
Лебедева Анна Юрьевна выпускница РХТУ 2014г.	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н. проф., зав. лаб. Ольга Анатольевна Федорова ; к.х.н., инж.-иссл. Дарья Владимировна Бердникова	43
Лубенцова Ксения Игоревна аспирантка 2-го года	Стереохимии сорбционных процессов	д.х.н., в.н.с. Александр Валерианович Пастухов	68
Михайлова Зоя Александровна аспирантка 2-го года	Алифатических борорганических соединений	д.х.н., проф., зав. лаб. Ян Зигфридович Волошин ; к.х.н., н.с. Александр Сергеевич Белов	12
Морозова Софья Михайловна аспирантка 1-го года	Высокомолекулярных соединений	к.х.н., с.н.с. Александр Сергеевич Шаплов	70
Озолин Дмитрий Владимирович аспирант 2-го года	Стереохимии сорбционных процессов	д.х.н., уч. секретарь Сергей Евгеньевич Любимов	14
Осипова Елена Сергеевна выпускница химического факультета МГУ 2014г.	Гидридов металлов	д.х.н., в.н.с. Наталья Викторовна Белкова	16
Осипова Елена Юрьевна аспирантка 4-го года	Механизмов реакций	д.х.н., зав. лаб. Юрий Анатольевич Белоусов ; к.х.н., с.н.с. Александр	18

		Александрович Сименел	
Павлов Александр Александрович аспирант 2-го года	Ядерного магнитного резонанса	к.х.н., с.н.с. Валентин Владимирович Новиков; д.х.н., проф., зав. лаб. Ян Зигфридович Волошин	87
Прохорова Екатерина Вадимовна выпускница РХТУ 2014г.	Тонкого органического синтеза	д.х.н., в.н.с. Сергей Константинович Моисеев	45
Рулев Юрий Александрович аспирант 1-го года	Асимметрического катализа	д.х.н., гл.н.с. Юрий Николаевич Белоконь	47
Самарская Алина Сергеевна аспирантка 3-ого года	Тонкого органического синтеза	д.х.н., проф., зав. лаб. Валерий Николаевич Калинин; к.х.н., с.н.с. Илья Александрович Черепанов	20
Самойличенко Юрий Владимирович аспирант 3-го года.	Асимметрического катализа	д.х.н., проф., гл.н.с. Юрий Николаевич Белоконь	49
Сергеева Антонина Николаевна аспирантка 4-го года	Фотоактивных супрамолекулярных систем	д.х.н., проф., зав.лаб. Ольга Анатольевна Федорова	89
Силантьев Глеб Александрович аспирант 3-го года	Гидридов металлов	д.х.н., проф.,зав. лаб. Елена Соломоновна Шубина; д.х.н., в.н.с. Наталья Викторовна Белкова	91
Сорокина Светлана Анатольевна аспирантка 2-го года	группа Макромолекулярных соединений	к.х.н., доц., рук. гр. Зинаида Борисовна Шифрина	72
Титов Алексей Александрович аспирант 3-го года	Гидридов металлов	д.х.н., проф.,зав. лаб. Елена Соломоновна Шубина; к.х.н, с.н.с. Олег Андреевич Филиппов	93
Тихов Рабдан Магомедович выпускник ВХК РАН 2014г.	Стереохимии металлоорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Николай Юрьевич Кузнецов	51
Трифонов Евгения Александровна аспирантка 2-го года	π -Комплексов переходных металлов	к.х.н., с.н.с. Дмитрий Сергеевич Перекалин	22
Тюрин Антон Павлович аспирант 3-го года	Металлакарборанов переходных металлов	д.х.н., проф., зав. лаб. Игорь Тимофеевич Чижевский	24
Цыщук Ирина Евгеньевна аспирантка 1-го года	Экологической химии	д.х.н., зав. лаб. Сергей Николаевич Осипов	53
Швыдкий Никита Вячеславович	π -Комплексов переходных металлов	к.х.н., с.н.с. Дмитрий Сергеевич	26

аспирант 1-го года		Перекалин	
Эльманович Игорь Владимирович аспирант 3-го года	Физической химии полимеров	д.ф.-м.н., в.н.с. Марат Олегович Галлямов	74
Юзик-Климова Екатерина Юрьевна аспирантка 3-го года	группа Макромолекулярной химии	к.х.н., доц., рук. гр. Зинаида Борисовна Шифрина	76
Ягафаров Нияз Закиевич аспирант 2-го года	Асимметрического катализа	к.х.н., с.н.с. Денис Александрович Чусов	55
Ялымов Алексей Игоревич аспирант 2-го года	Гидридов металлов	к.х.н., с.н.с. Алексей Николаевич Биляченко	28