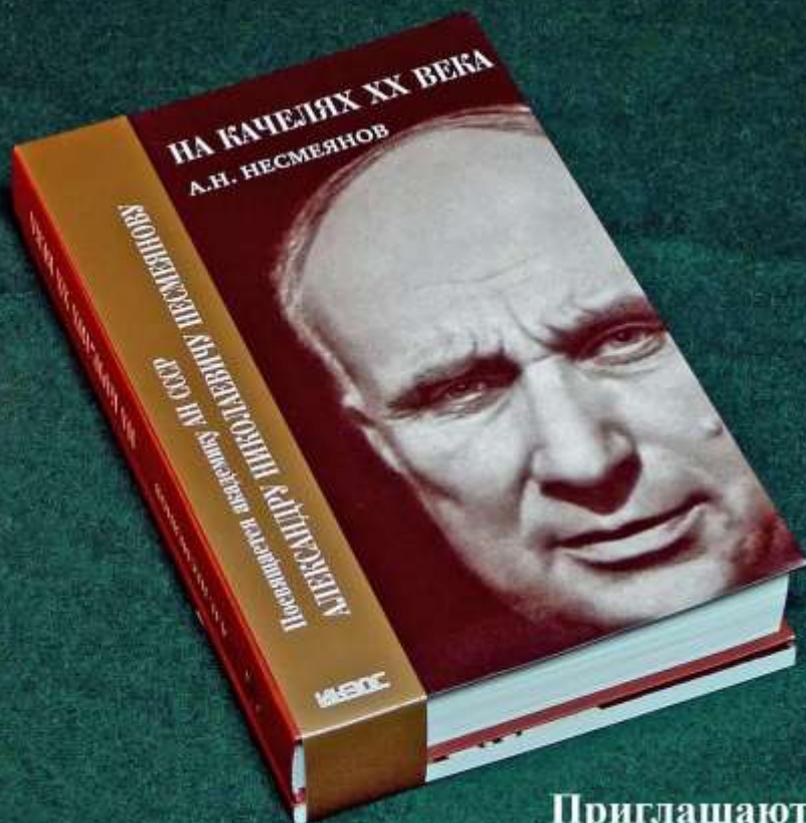




ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

МАТЕРИАЛЫ
конференции-аттестации «Веснянка-2018»
02 апреля - 05 апреля

Конференция - аттестация «Веснянка-2018»
состоится в БКЗ с 02 апреля по 05 апреля



ОТКРЫТИЕ
02 апреля 10 часов

ФХ	02 апреля 15 часов
ОБОХ	03 апреля 11 часов 03 апреля 15 часов
ВМС	04 апреля 11 часов 04 апреля 15 часов
ХЭОС	05 апреля 12 часов 05 апреля 15 часов

Тезисы и расписание заседаний находятся в библиотеке
и на сайте в разделе «Новости»

Приглашаются все заинтересованные!!!!!!!

МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

		стр.
Содержание		1, 2
I. Программа конференции		3-11
II. Тезисы докладов и содокладов		12
Химия элементоорганических соединений (ХЭОС)		13
Докладчик	Содокладчик	
1. АКАТЬЕВ Николай Владимирович	ПРОТОПОПОВА Полина Сергеевна	14, 15
2. АНДРЕЕВ Максим Владимирович	ПОПОВ Александр Юриевич	16, 17
3. ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна	МАЦЕЕВИЧ Андрей Вячеславович	18, 19
4. ЛАВРОВ Герман Викторович	МЕДВЕДЕВ Михаил Геннадьевич	20, 21
5. МОИСЕЕВА Александра Андреевна	ПОТОЦКИЙ Роман Александрович	22, 23
6. ПОТОЦКИЙ Роман Александрович	МАРТЬЯНОВА Екатерина Сергеевна	24, 25
7. СУКАТ Георгий Янович	АКМАЛОВ Тимур Рикзаевич	26, 27
8. ХРИСТОЛЮБОВ Дмитрий Олегович	ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич	28, 29
9. ЧАМКИН Александр Андреевич	СЕРКОВА Елена Сергеевна	30, 31
10. ШЕЯНОВА Александра Валерьевна	ПЕСТРИКОВА Анастасия Александровна	32,33
Высокомолекулярные соединения (ВМС)		34
Докладчик	Содокладчик	
1. АНДРОПОВА Ульяна Сергеевна	СИДОРСКИЙ Егор Владимирович	35, 36
2. ГОРОШКОВ Михаил Владимирович	СУКАТ Георгий Янович	37, 38
3. ЖИГАНШИНА Эльнара Ринатовна	ЛАВРОВ Герман Викторович	39, 40
4. МАРТЬЯНОВА Екатерина Сергеевна	СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна	41, 42
5. МАЦЕЕВИЧ Андрей Вячеславович	ВОЛОДИН Александр Дмитриевич	43, 44
6. ПЕСТРИКОВА Анастасия Александровна	АКАТЬЕВ Николай Владимирович	45, 46
7. ПОПОВ Александр Юриевич	ЕГОРОВ Александр Сергеевич	47, 48
8. СЕРКОВА Елена Сергеевна	ВОРОНОВА Евгения Дмитриевна	49, 50

9. ЧЕКУРОВ Кирилл Евгеньевич **ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна** 51, 52

Органическая и биоорганическая химия (ОБОХ) 53

Докладчик

Содокладчик

1. АКМАЛОВ Тимур Рикзаевич	ДЕНИСОВ Глеб Леонидович	54, 55
2. ЕГОРОВ Александр Сергеевич	АНДРОПОВА Ульяна Сергеевна	56, 57
3. ПОДЪЯЧЕВА Евгения Сергеевна	ЖИГАНШИНА Эльнара Ринатовна	58, 59
4. ПРОТОПОПОВА Полина Сергеевна	ГОРОШКОВ Михаил Владимирович	60, 61
5. РУНИХИНА София Александровна	ЧАМКИН Александр Андреевич	62, 63
6. СИДОРСКИЙ Егор Владимирович	ШЕЯНОВА Александра Валерьевна	64, 65
7. СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна	ХРИСТОЛЮБОВ Дмитрий Олегович	66, 67

Физическая химия (ФХ) 68

Докладчик

Содокладчик

1. ВОЛОДИН Александр Дмитриевич	ПОДЪЯЧЕВА Евгения Сергеевна	69, 70
2. ВОРОНОВА Евгения Дмитриевна	ЧЕКУРОВ Кирилл Евгеньевич	71, 72
3. ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич	РУНИХИНА София Александровна	73, 74
4. ДЕНИСОВ Глеб Леонидович	МОИСЕЕВА Александра Андреевна	75, 76
5. ЛАРИН Даниил Евгеньевич	АНДРЕЕВ Максим Владимирович	77, 78
6. МЕДВЕДЕВ Михаил Геннадьевич		79

**І. ПРОГРАММА
КОНФЕРЕНЦІИ**

УЧЕБНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-АТТЕСТАЦИЯ «ВЕСНЯНКА-2018»

02 апреля 2018 г. 10:00

ОТКРЫТИЕ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Михаил Геннадьевич Медведев аспирант 2-го года	Квантовохимическое моделирование химических реакций	Рентгеноструктурных исследований	д.х.н., проф. РАН, гл. науч. сотр. Константин Александрович Лысенко	Даниил Евгеньевич Ларин , аспирант 4-го года физического фак-та МГУ, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
2.	Эльнора Ринатовна Жиганшина аспирант 1-го года	Синтез и фотохимические превращения ди-о-бензохинонов	π -Комплексов переходных металлов	д.х.н., проф., ВрИО директора Александр Анатольевич Трифонов ; д.х.н. Сергей Артурович Чесноков (ИМХ РАН)	Герман Викторович Лавров , аспирант 3-го года, <i>лаб. Металлоорганической химии</i>
3.	Дмитрий Олегович Христолюбов аспирант 1-го года	Алкильные комплексы Ln(II) и Ca(II) в катализе межмолекулярных реакций гидрофункционализации алкенов и алкинов	π -Комплексов переходных металлов	д.х.н., проф., ВрИО директора Александр Анатольевич Трифонов	Александр Сергеевич Головешкин , аспирант 2-го года, <i>лаб. Рентгеноструктурных исследований</i>
4.	Александра Валерьевна Шеянова аспирант 1-го года	2,2'-Азобиспиридин в координационной химии фосфора	π -Комплексов переходных металлов	д.х.н., проф., ВрИО директора Александр Анатольевич Трифонов ; д.х.н., в.н.с. Александр Николаевич Корнев (ИМХ РАН)	Анастасия Александровна Пестрикова , аспирант 3-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>

02 апреля 2018 г. 15:00

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Даниил Евгеньевич Ларин аспирант 4 года физического факультета МГУ	Диаграмма состояний амфифильной H-graft-P макромолекулы в плохом растворителе	Физической химии полимеров	д. ф.-м.н., проф., в.н.с. Валентина Владимировна Василевская	Максим Владимирович Андреев , аспирант 2-го года, <i>лаб. Металлокомплексной активации малых молекул</i>
2.	Александр Сергеевич Головешкин аспирант 2-го года	Строение и электрокаталитические свойства слоистого соединения дисульфида молибдена с катионами фенантролина	Рентгено-структурных исследований	к.х.н., с.н.с. Александр Семёнович Голубь	София Александровна Рунихина , аспирант 3-го года, <i>гр. Эффективного катализа</i>
3.	Александр Дмитриевич Володин Аспирант 1-го года	Изучение кристаллических фаз элементоорганических соединений	Рентгено-структурных исследований	д.х.н., в.н.с. Александр Александрович Корлюков	Евгения Сергеевна Подъячева , аспирант 1-го года, <i>гр. Эффективного катализа</i>
4.	Евгения Дмитриевна Воронова аспирант 3-го года	Диводородные связи и механизм реакции гидридов кремния с ОН-кислотами	Гидридов металлов	д.х.н., в.н.с. Наталья Викторовна Белкова	Кирилл Евгеньевич Чекуров , аспирант 3-го года, <i>лаб. Физической химии полимеров</i>
5.	Глеб Леонидович Денисов , аспирант 1-го года	Автоматическая система для комбинаторного синтеза координационных соединений	Ядерного магнитного резонанса	к.х.н., зам. директора Валентин Владимирович Новиков	Александра Андреевна Моисеева , выпускница РХТУ, <i>лаб. Фосфорорганических соединений</i>

03 апреля 2018 г. 11:00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	София Александровна Рунихина аспирант 3-го года	Разработка восстановительных систем на основе монооксида углерода	Эффективного катализа	к.х.н., с.н.с., рук. группы Денис Александрович Чусов	Александр Андреевич Чамкин , аспирант 3 года, <i>лаб. Металлоорганических соединений.</i>
2.	Тимур Рикзаевич Акмалов аспирант 2-го года	Рутениевые и медные комплексы с фторсодержащими трициклическими NHC-лигандами	Экологической химии	д.х.н., гл. науч. сотр. Сергей Николаевич Осипов	Глеб Леонидович Денисов , аспирант 1-го года, <i>лаб. Ядерного магнитного резонанса</i>
3.	Полина Сергеевна Протопопова аспирант 3-го года	Амидоалкилирование циклическими α -гидроксиалкиламидами в синтезе бисгетероциклов	Гомолитических реакций элементоорганических соединений	д.х.н., гл. науч. сотр. Константин Александрович Кочетков	Михаил Владимирович Горошков , аспирант 3-го года, <i>лаб. Полиариленов</i>

03 апреля 2018 г. 15:00

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Евгения Сергеевна Подъячева аспирант 1-го года	Деоксигенирование без внешнего источника водорода	Эффективного катализа	к.х.н., с. н.с. Денис Александрович Чусов	Эльнара Ринатовна Жиганшина , аспирант 1-го года, <i>лаб. π-Комплексов переходных металлов</i>
2.	Егор Владимирович Сидорский аспирант 1-го года	Изучение пространственной организации и физико-химических свойств супромолекулярной структуры ткани склеры	Гетероцепных полимеров	д.х.н., проф., гл. науч. сотр. Игорь Александрович Ямсков	Александра Валерьевна Шеянова , аспирант 1-го года, <i>лаб. π-Комплексов переходных металлов</i>
3.	Александр Сергеевич Егоров аспирант 3-го года	Влияние некоторых аминокислотных производных фуллерена C ₆₀ на растения	Гетероцепных полимеров	д.х.н., проф., гл. науч. сотр. Игорь Александрович Ямсков ; к.х.н., н.с. Ольга Васильевна Ямскова (ИБР РАН)	Ульяна Сергеевна Андропова , младший научный сотрудник, <i>лаб. Полимерных материалов</i>
4.	Надежда Владимировна Столетова аспирант 1-го года	Асимметрический синтез производных аминокислот	Асимметрического катализа	д.х.н., доц., зам. директора Виктор Иванович Малеев ; к.х.н., с.н.с. Владимир Анатольевич Ларионов	Дмитрий Олегович Христолюбов , аспирант 1-го года, <i>лаб. π-Комплексов переходных металлов</i>

04 апреля 2018 г. 11:00

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Кирилл Евгеньевич Чекуров аспирант 3-го года	Синтез фторсодержащих диблок-сополимеров и исследование морфологии пленок на их основе	Физической химии полимеров	к.х.н., с.н.с. Анна Ивановна Барабанова	Ирина Константиновна Гончарова , выпускница Московского технологического ун-та (МИТХТ), <i>лаб. Кремнийорганических соединений</i>
2.	Михаил Владимирович Горошков аспирант 3-го года	Влияние химического строения термостойких термопластов на трение по стали	Полиариленов	д.х.н., проф., гл. науч. сотр. Александр Петрович Краснов	Георгий Янович Сукат , аспирант 2-го года, <i>лаб. Фосфорорганических соединений</i>
3.	Анастасия Александровна Пестрикова аспирант 3-го года	Гидрофобные покрытия на основе тройных сополимеров, полученные из среды сверхкритического диоксида углерода	Физической химии полимеров	д.ф.-м.н., в.н.с. Лев Николаевич Никитин	Николай Владимирович Акатьев аспирант 2-ого года, <i>лаб. Асимметрического катализа</i>
4.	Андрей Вячеславович Мацеевич младший научный сотрудник	Исследование истираемости композитов на основе ПВХ и АБС-пластика	Полимерных материалов	д.х.н., проф., гл. науч. сотр. Андрей Александрович Аскадский	Александр Дмитриевич Володин , аспирант 1-го года, <i>лаб. Рентгеноструктурных исследований</i>

04 апреля 2018 г. 15:00

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Елена Сергеевна Серкова младший научный сотрудник	Магнитоотделяемые катализаторы на основе сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров и оксидов металлов	Макромолекулярной химии	д.х.н., гл. науч. сотр. Зинаида Борисовна Шифрина	Евгения Дмитриевна Воронова , аспирант 3-го года, <i>лаб. Гидридов металлов</i>
2.	Александр Юриевич Попов аспирант 3-го года	Оптимизация твёрдофазной экстракции фенилкарбоновых кислот с помощью сверхсшитого сорбента ограниченного доступа	Стереохимии сорбционных процессов	д.х.н., в.н.с. Мария Петровна Цюрупа	Александр Сергеевич Егоров , аспирант 2-го года, <i>лаб. Гетероцепных полимеров</i>
3.	Ульяна Сергеевна Андропова младший научный сотрудник	Морфология и свойства нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетонов с разной химической структурой	Полимерных материалов	д.х.н., проф., гл. науч. сотр. Андрей Александрович Аскадский	Егор Владимирович Сидорский , аспирант 1-го года, <i>лаб. Гетероцепных полимеров</i>
4.	Екатерина Сергеевна Мартьянова выпускница Московского технологического университета, Ин-т тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова	Микропористые полифенилены на основе ацетилароматических соединений	Стереохимии сорбционных процессов	к.х.н., с.н.с. Алексей Иванович Ковалев	Надежда Владимировна Столетова , аспирант 1-го года, <i>лаб. Асимметрического катализа</i>

05 апреля 2018 г. 12:00

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Максим Владимирович Андреев аспирант 2-го года	Реакции семичленного цирконациклокумуленового комплекса с карбонильными соединениями	Металло-комплексной активации малых молекул	д.х.н., в.н.с. Владимир Васильевич Бурлаков ; к.х.н., н.с. Вячеслав Сергеевич Богданов	Александр Юрьевич Попов , аспирант 3-го года, <i>лаб. Стереохимии сорбционных процессов</i>
2.	Герман Викторович Лавров аспирант 3-го года	Новые полидентатные лиганды для разделения актинидов	Металло-органических соединений	д.х.н., проф., гл. науч. сотр. Николай Александрович Устынюк	Михаил Геннадьевич Медведев , аспирант 2-го года, <i>лаб. Рентгено-структурных исследований</i>
3.	Роман Александрович Потоцкий аспирант 1-ого года	Синтез и реакционная способность циклогексаденильных комплексов родия	π -Комплексов переходных металлов	д.х.н., с.н.с. Дмитрий Сергеевич Перекалин	Екатерина Сергеевна Мартянова , выпускница Московского технологического ун-та (МИТХТ), <i>лаб. Стереохимии сорбционных процессов</i>

05 апреля 2018 г. 15:00

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

№ п/п	Имя, отчество, фамилия, статус	Название доклада	Лаборатория/ группа	Руководитель	Содокладчик
1.	Николай Владимирович Акатьев аспирант 2-го года	Биядерные комплексы меди (II) как катализаторы льюисовского и редокс-типов в реакциях образования С-С-связи	Асимметрического катализа	д.х.н., гл. науч. сотр. Юрий Николаевич Белоконь	Полина Сергеевна Протопопова , аспирант 3-го года, <i>лаб. Гомолитических реакций элементоорганических соединений</i>
2.	Александр Андреевич Чамкин аспирант 3-го года	Взаимодействие катион-радикала ферроцения с Р-О и Р-N нуклеофилами	Металло-органических соединений	д.х.н., проф., гл. науч. сотр. Николай Александрович Устынюк ; д.х.н., с.н.с. Василий Васильевич Кривых	Елена Сергеевна Серкова , мл. науч. сотр., <i>лаб. Макромолекулярной химии</i>
3.	Ирина Константиновна Гончарова выпускница Московского технологического университета, Ин-т тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова	Аэробное окисление гидридсилоксанов: новый метод получения силоксанолов	Кремнийорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Ашот Вачикович Арзуманян ; акад., зав. лаб. Азиз Мансурович Музафаров	Андрей Вячеславович Мацевич , мл. науч. сотр., <i>лаб. Полимерных материалов</i>
4.	Александра Андреевна Моисеева выпускница РХТУ им. Д.И. Менделеева	Функционализация даунорубицина с целью синтеза новых противораковых препаратов	Фосфорорганических соединений	к.х.н., с.н.с. Олег Иванович Артюшин	Роман Александрович Потоцкий , аспирант 1-го года, <i>лаб. π-Комплексов переходных металлов</i>
5.	Георгий Янович Сукат аспирант 2-го года	Методы синтеза некоторых триподальных лигандов на основе орто-замещенных триарилфосфиноксидов	Фосфорорганических соединений	д.х.н., проф., гл. науч. сотр. Валерий Кузьмич Брель	Тимур Рикзаевич Акмалов , аспирант 2-го года, <i>лаб. Экологической химии</i>

II. Т Е З И С Ы
Д О К Л А Д О В
И
С О Д О К Л А Д О В

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

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ЛЬЮИСОВСКОГО И РЕДОКС-ТИПОВ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ С-С СВЯЗИ

АКАТЬЕВ Николай Владимирович

аспирант 2-го года

лаборатория Асимметрического катализа

Катализ комплексами переходных металлов обогатил современный органический синтез, став дешевым и надежным инструментом получения ценных соединений.

Хорошо известно, что катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Ru, Rh и т.д.) проявляют высокую каталитическую активность в редокс-реакциях протекающих по механизму окислительное присоединение – восстановительное элиминирование. Однако следовое содержание этих элементов в земной коре, а, соответственно, и высокая стоимость, резко ограничивают возможности и области их использования.

Очевидно, что наилучшей альтернативой в этом случае является применение более дешевых и легкодоступных металлов, в частности переходных металлов первого ряда (Cu, Mn, Zn и т.д.)

Нами синтезирован ряд моно- и биядерных гомометаллических Cu^{2+} -комплексов на основе органических лигандов различной природы (рис. 1).

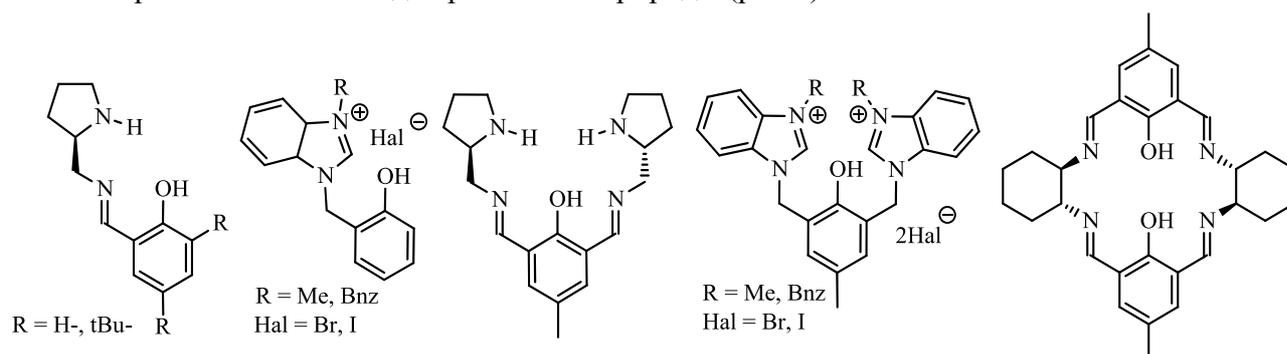


Рис.1 Примеры лигандов для получения моно- и биядерных комплексов меди(II)

Каталитическая активность полученных комплексов изучается на реакциях Реформатского, Анри и Нозаки-Хияма-Киши, выбранных в качестве модельных.

Показано, что применение моноядерных комплексов не дает хороших результатов, в то время как в случае биядерных комплексов реакции идут значительно лучше, что в полной мере согласуется с высказанным нами предположением.

Публикации:

Vladimir A. Larionov, Lidiya V. Yashkina, Alexander F. Smol'yakov, Yan V. Zubavichus, Kirill K. Babievsky, Nikolay V. Akat'yev, Aleksei A. Titov, Yuri N. Belokon, and Victor I. Maleev* *Synthesis and Investigations of Chiral NNO Type Copper(II) Coordination Polymers* *Chemistry select* Vol. 3, Issue 2, **2018**, 653–656.

Автор:

Н.В. Акатьев

Руководитель:

г.н.с., д.х.н., профессор Ю.Н. Белоконь
27.02.2018

БИЯДЕРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ОБРАЗОВАНИИ С–С И С–О – СВЯЗЕЙ

ПРОТОПОПОВА Полина Сергеевна
аспирант 3-го года
02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Акатьева Николая Владимировича

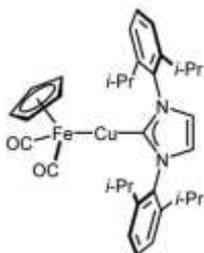
Поиск новых, эффективных катализаторов реакций образования связей С-С и С-гетероатом, в частности С-О, являются наиболее интенсивно и продуктивно развивающимися областями органического синтеза последних десятилетий. Повышенный интерес к металлокомплексным катализаторам связан с высокой скоростью и селективностью вызываемых ими превращений, а также возможностью осуществлять новые реакции, трудно реализуемые другими методами.

В настоящее время интенсивно ведется разработка новых подходов, которые призваны стать заменой традиционным катализаторам, созданным на основе комплексов редких и дорогостоящих благородных металлов (Rh, Ru, Ir, Pd). Одной из наиболее перспективных альтернатив является использование каталитических систем на основе переходных металлов 1-го ряда [1].

Известно, что повышенная локальная концентрация каталитически активных центров в многоядерных каталитических системах приводит к резкому увеличению реакционной способности и селективности [3]. На сегодняшний день имеется ряд подходов для объединения двух или нескольких металлоцентров в один молекулярный блок:

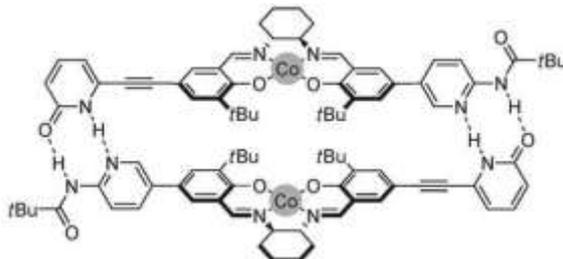
- получение комплексов, содержащих связи металл-металл (**рис.1**),
- объединение нескольких моноядерных систем в би- и полиядерные надмолекулярные структуры (в т.ч. олигомеры, дендримеры, полимеры и пр.) (**рис.2**),
- получение би- и полиядерных комплексов, содержащих, соответственно, два и более металлоцентра на одном лиганде (**рис.3**).

Рис.1



Гетеробиметаллический комплекс Fp-Cu(IPr)

Рис.2



Биядерный Co^{II} – salenовый катализатор, образованный при участии водородных связей

Рис.3



Гомобиметаллический катализатор
M = Ni, Co

Последний подход представляет наибольший практический интерес т.к. позволяет производить «более тонкую настройку» взаимной ориентации и расстояния между каталитическими центрами под конкретные типы химических взаимодействий. Подобные биядерные системы, содержащие Cu, Mn, Zn, Fe, Ni эффективно функционируют и в живых организмах, являясь реакционными центрами ферментов различных классов [4].

В настоящем докладе обсуждаются наиболее интересные достижения последнего времени в разработках биядерных каталитических систем для реакций образования связей С-С и С-О.

Список литературы:

1. Dominic R. Pye and Neal P. Mankad *Chem. Sci.*, **2017**, 8, 1705–1718
2. Lutz Ackermann *et al. Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 7399-7420
3. Arjan W. Kleij *et al. Chem. Commun.*, **2010**, 46, 2713–2723
4. Esther K. van den Beuken and Ben L. Feringa *Tetrahedron* **1998**, 54, 12985-13011.

Автор:

П.С. Протопопова

Основной докладчик:

Н.В. Акатьев

14.03.2018

РЕАКЦИИ СЕМИЧЛЕННОГО ЦИРКОНАЦИКЛОКУМУЛЕНОВОГО КОМПЛЕКСА С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

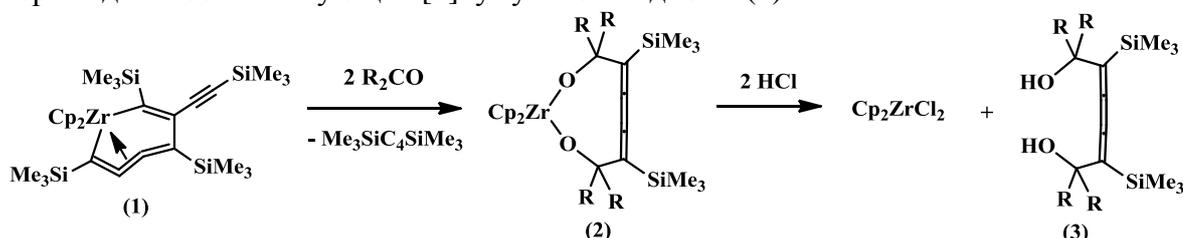
АНДРЕЕВ Максим Владимирович

аспирант 2-го года

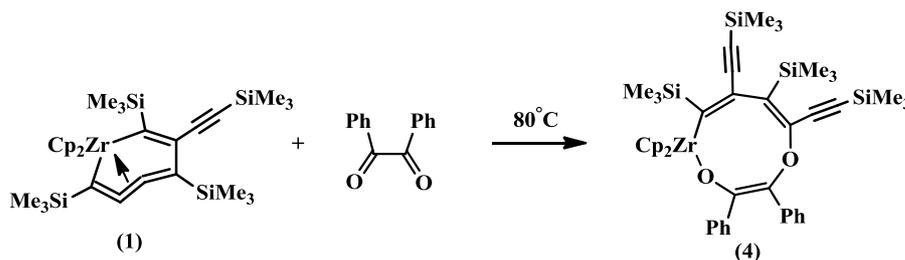
лаборатория **Металлокомплексной активации малых молекул**

Семичленные цирконациклокумуленовые комплексы представляют собой новый класс соединений, перспективный для синтеза и катализа. Для изучения возможности применения этих цирконациклов в органическом и металлоорганическом синтезе мы исследовали реакции семичленного цирконациклокумулена $\text{Cp}_2\text{Zr}[\eta^4\text{-Me}_3\text{SiC}_4(\text{SiMe}_3)\text{-C}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{SiMe}_3)]$ (**1**) с различными карбонильными соединениями.

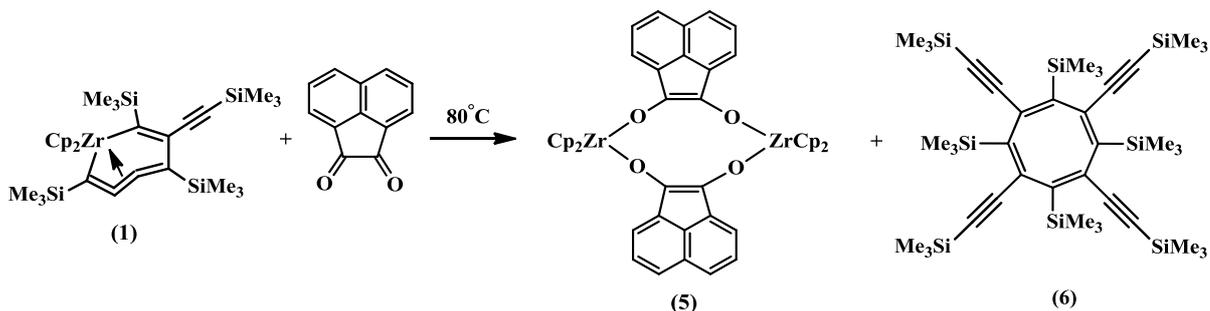
Оказалось, что при взаимодействии **1** с бензофеноном, 9-флуореноном и кетоном Михлера при 100°C образуются девятичленные цирконациклокумулены (**2**), протолиз которых дает соответствующие [3]кумуленовые диолы (**3**).



Иная картина наблюдалась в реакции **1** с бензилом при 80°C . В этом случае внедрение дикетона приводило к образованию девятичленного металацикла (**4**).



В таких же условиях при взаимодействии **1** с аценафтенхиноном образовывался металацикл (**5**) и октазамещенный циклооктатетраен (**6**).



Найдено также, что комплекс **1** способен катализировать полимеризацию ϵ -капролактона с раскрытием цикла уже при комнатной температуре.

Автор:

М.В. Андреев

Руководители:

В.С. Богданов

В.В. Бурлаков

27.02.2018

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАПРЯЖЁННЫХ СЕМИЧЛЕННЫХ ЦИРКОНАЦИКЛОКУМУЛЕНОВ

ПОПОВ Александр Юриевич

аспирант 3-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Андреева Максима Владимировича

Металлациклокумулены – удивительные металлоорганические соединения, содержащие бутатриеновый фрагмент в металлоцикле. Эти комплексы, несмотря на сильное угловое напряжение в цикле, оказались весьма устойчивыми соединениями. Этот факт становится ещё более удивительным, если учесть, что полностью углеродные аналоги таких циклов либо не существуют, либо могут образовываться в качестве промежуточных короткоживущих интермедиатов [1]. В этой работе будут рассмотрены семичленные цирконациклокумулены (Схема 1). Стоит отметить, что недавно были получены ториевый и урановый семичленные металлоциклокумулены [2].

Парадоксальные свойства семичленного кольца, содержащего [3]кумуленовый фрагмент обусловлены особенностями его электронного строения. По данным структурного анализа, семичленный цикл практически плоский (Рис. 1Б), а бутатриеновый фрагмент находится в “транс” конфигурации (Рис. 1А). Важная особенность электронного строения заключается в том, что центральная связь бутатриенового фрагмента значительно длиннее аналогичной связи в некоординированных органических бутатриенах. При этом связь (С3)=С4 соответствует длине нормальной двойной связи, а связь (С1)=С2 существенно короче, занимая по длине промежуточное значение между двойной и тройной связью. Таким образом, можно предположить, что существенный вклад в электронную структуру вносит резонансная цирконациклопентадиеновая форма (Схема 1) [3]. Этот вывод согласуется с результатами протолиза, семичленных цирконациклокумуленов, полученными основным докладчиком ранее [4]. В докладе будет обсуждаться получение и реакционная способность таких комплексов.

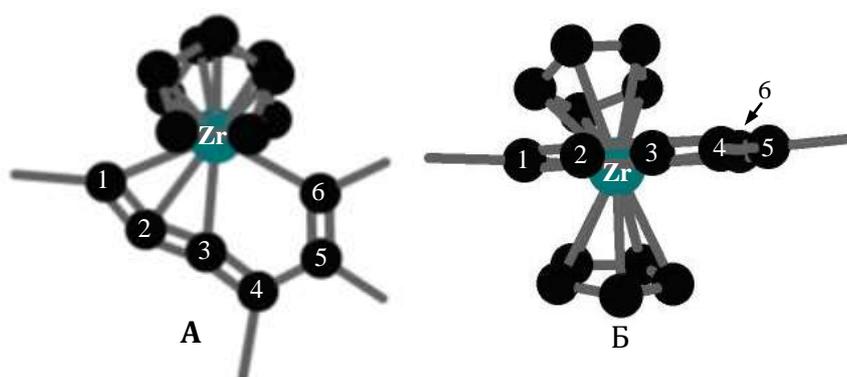


Рисунок 1. Вид “сверху” - А, и вид “сбоку” - Б на цирконациклокумуленовый фрагмент 1.

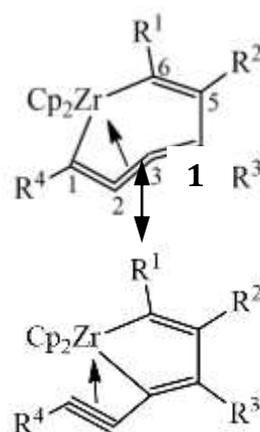


Схема 1. Предполагаемые резонансные формы

Список литературы:

- 1 I.V. Komarov // *Russ. Chem. Rev.*, **2001**, V 70, P 991.
- 2 L. Zhang, B. Fang et. al. // *Organometallics*, **2017**, V 34, P 5669
- 3 V.V. Burlakov, V. S. Bogdanov, P. Arndt, et. al. // *Organometallics*, **2015**, V 34, P 2471
- 4 М. В. Андреев. // Сборник тез. докл. и содокладов уч. конф.-аттестации “Веснянка-2017”. **2017**, С 8

Автор:

А.Ю. Попов

Основной докладчик:

М.В. Андреев

15.03.2018

АЭРОБНОЕ Co ИЛИ Cu / NHPI – КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГИДРИДСИЛОКСАНОВ: СИНТЕЗ СИЛОКСАНОЛОВ

ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна
студентка 6 курса МГУ (МИТХТ)
лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Силоксанолы – востребованный класс кремнийорганических соединений, привлекающий значительное внимание исследователей в силу уникальных физико-химических свойств и высокого потенциала применимости в различных областях химии. Они являются важными строительными блоками в золь-гель процессах, супрамолекулярной химии, при получении дендримеров и других структур с четко заданной архитектурой. Кроме того, один из самых распространенных примеров использования силоксанолов на практике: RTV композиции, основой которых являются полидиметилсилоксановые телехелики с концевыми Si–ОН-группами.

Однако, к настоящему моменту не существовало общего метода получения силоксанолов, кроме единичных случаев, имеющих скорее частный характер [1-3 и др.]. В связи с этим, целью настоящего исследования являлась разработка универсального метода получения силоксанолов различной структуры.

Нами предложен высокоэффективный препаративный метод синтеза силоксанолов, который основан на аэробном [Co] или [Cu] / NHPI - катализируемом окислении гидридсилоксанов. Данный подход базируется на "зеленых", коммерчески доступных, дешевых, простых реагентах и мягких реакционных условиях [4].

Реакция является общей как для получения моно-, так и олиго- и полимерных силоксанолов различной структуры: линейных, разветвленных и циклических. Исследована возможность использования силоксанолов в качестве строительных блоков при получении силоксановых структур, в частности монодендронов, по двухстадийному или одностадийному (без выделения силоксанола) *in situ* методу – этот подход может быть применен при синтезе сложных молекулярных систем заданной структуры. Все силоксанолы получены и выделены в граммовых количествах (0.5 – 11 г) с выходами 58 – 98% по ГЖХ/ЯМР и 20 – 96% на выделенный продукт, охарактеризованы с использованием данных ^1H , ^{13}C , ^{29}Si и ^1H , ^{29}Si – НМВС ЯМР спектроскопии, ESI-HRMS спектрометрии, ик-спектроскопии и ГПХ. Структура бис(триметилсилокси)метилсиланола дополнительно подтверждена с применением РСА методом кристаллизации *in situ*.

Автор:

И.К. Гончарова

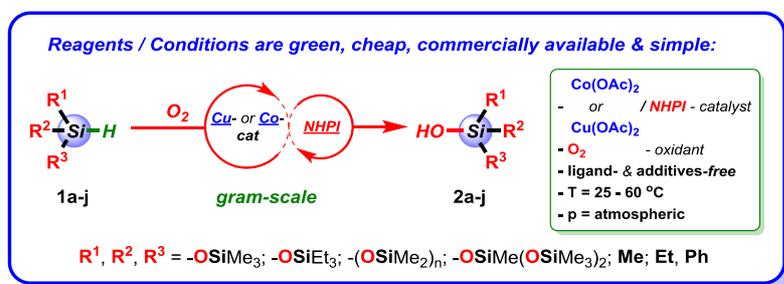
Руководители:

к.х.н. А.В. Арзуманян А.В.

акад. А.М. Музафаров

27.02.2018

1. Arzumanyan, A.V.; Goncharova, I.K.; Novikov, R.A.; Milenin, S.A.; Muzafarov, A.M. *Synlett*. **2018**, 29, 489-492.
2. Goncharova, I.K.; Arzumanyan, A.V.; Muzafarov A.M. *INEOS Open*. **2018** (в печати).
3. Арзуманян, А.В., Музафаров, А.М., Гончарова, И.К., Калинина, А.А. Способ получения силанолов из гидросиланов. Патент РФ №2633351, 13.12.2016.
4. Arzumanyan, A.V.; Goncharova, I.K.; Novikov, R.A.; Milenin, S.A.; Boldyrev, K.L.; Solyev, P.N.; Volodin, A.D.; Smol'yakov, A.F.; Korlyukov, A.A.; Muzafarov, A.M. *Green Chem.* **2018** (в печати).



ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛАНОЛА

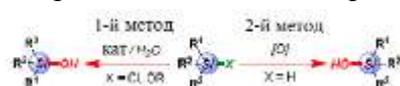
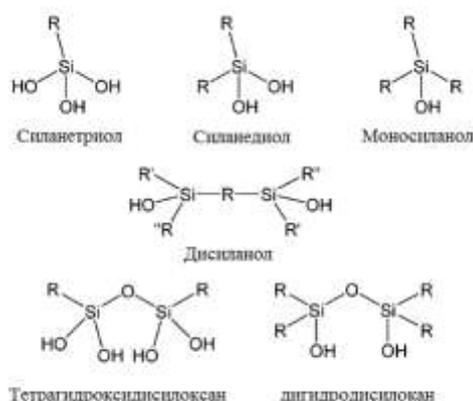
МАЦЕЕВИЧ Андрей Вячеславович

младший научный сотрудник

05.16.09 «Материаловедение»

Содоклад к работе Гончаровой Ирины Константиновны

Силанолы – это соединения, содержащие связи Si-OH и представляющие собой кремниевые аналоги спиртов. Соединения с Si-OH-группой достаточно распространенное в природе соединение. К примеру, общее содержание неассоциированной ортокремневой кислоты, $\text{Si}(\text{OH})_4$, в мировом океане оценивается в 10^7 моль, со средней концентрацией 70 μM . Органосиланолы можно классифицировать по количеству OH-групп. К 1-й группе относятся соединения, содержащие одну или несколько Si-OH-групп. Ко второй, содержащие одну или несколько $\text{Si}(\text{OH})_2$ -группы. Третьей группой соединений относятся те, которые содержат один или более $\text{Si}(\text{OH})_3$ -группу. Такие термины, как силантриолы и силандиолы используются для обозначения соединений, которые содержат три и две гидроксильные группы при одном и том же Si центр.Mono-, ди- и трисиланолы используются для обозначения соединений, содержащих один, два и три -Si(OH), соответственно в составе молекулы.



Существует несколько подходов синтеза силанолов.

Классический метод синтезу силанолов включает гидролиз хлоро- и алкоксисиланов. В этом случае необходимо строго соблюдать условия процесса (в первую очередь, pH-среды), чтобы избежать образования силоксанов в качестве основных побочных продуктов. Еще одним недостатком этого метода является ограниченная взаимная растворимость исходных силанов и воды, что приводит к необходимости изучения трехкомпонентных систем (вода-растворитель-силан) для нахождения оптимальных условий¹. Другой общий подход к синтезу силанолов включает окисление соответствующих гидрид-силанов. Они предпочтительны в качестве исходных реагентов по сравнению с хлор- и алкоксипроизводными по следующим причинам: являются более «зелеными» реагентами, чем хлор- и алкоксипроизводные; не образуют хлоро- и алкоксисодержащие побочные продукты; требуемый силанол может быть синтезирован селективно, выбирая структуру исходного гидрид-силана. Здесь можно выделить две группы процессов: процессы с использованием органических или неорганических окислителей в стехиометрических или избыточных количествах; окисление, катализируемое металлом. Эти процессы протекают обычно в присутствии дорогостоящих, токсичных и коммерчески недоступных окислителей и катализаторов. Кроме того, в большинстве этих исследований продукты (силанолы) не выделены в индивидуальной виде, а вместо этого идентифицированы в реакционной смеси с использованием методов GLC и ¹NMR.

Список литературы:

1. Arzumanyan, A. V.; Goncharova, I. K.; Novikov, R. A.; et al. *Green Chemistry* **2017**. DOI 0.1039/C8GC00424
2. Arzumanyan, A.V.; Goncharova, I.K.; Novikov, R.A.; Milenin, S.A.; Muzafarov A.M. *Synlett* **2017**. DOI 10.1055/s-0036-1591512
3. Vadapalli Chandrasekhar, Ramamoorthy Boomishankar, Selvarajan Nagendran. Recent Developments in the Synthesis and Structure of Organosilanols //, India. *Chem. Rev.*, 2004, 104 (12), pp 5847–5910.

Автор:

А.В.Мацеевич

Основной докладчик:

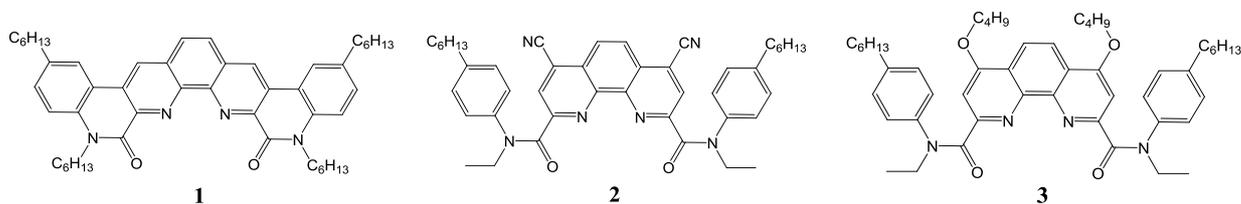
И.К.Гончарова
14.03.2018

НОВЫЕ ПОЛИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АКТИНИДОВ

ЛАВРОВ Герман Викторович
аспирант 3-го года
лаборатория **Металлоорганических соединений**

Энергопотребление в мире неуклонно растет, что приводит к строительству всё новых и новых АЭС. Несмотря на все преимущества использования ядерной энергетики, происходит накопление всё большего объема радиоактивных отходов. В связи с этим разработка эффективных технологий переработки ВАО является одной из наиболее приоритетных задач. Особый интерес представляют технологии экстракции минорных актинидов (Am, Cm), поскольку они являются ценным промышленным сырьем (например, кюрий-242 может быть переработан в калифорний-252). Создание высокоселективных экстракционных систем для таких процессов представляет непростую задачу вследствие исключительной близости свойств f-элементов.

За прошедший год были получены, охарактеризованы и частично исследованы в качестве экстрагентов соединения **1**, **2** и **3**.



Экстракционные эксперименты для модельной пары Am/Cm дали следующие результаты: Для **1** (концентрация 0.001 M) было достигнуто значение фактора селективности $SF_{Am/Cm} = 3$ (система м-нитробензотрифторид / 3M азотная кислота). Для **2** (концентрация 0.05 M) $SF_{Am/Cm} = 5,4$ (система нитробензол / 3M азотная кислота). Для **3** (концентрация 0.05 M) $SF_{Am/Cm} = 1,7$ (система нитробензол / 3M азотная кислота).

Для модельной пары Am/Eu:

Для **1** (концентрация 0.004 M) было достигнуто значение фактора селективности $SF_{Am/Eu} = 146$ для системы нитробензол / 0,01M азотная кислота. Для **2** (концентрация 0.05 M) $SF_{Am/Eu} = 84$ для системы нитробензол / 1M азотная кислота. Для **3** (концентрация 0.05 M) $SF_{Am/Eu} = 16$ для системы нитробензол / 2M азотная кислота.

Продемонстрирована высокая радиационная стойкость для лиганда **2**. При облучении электронами (поглощенная доза 500 кГр, система нитробензол – 1,5 M азотная кислота, концентрация лиганда 0,05 M) он потерял около 20 % экстракционной способности (D_{Am} падает с 9,8 до 7,75, D_{Eu} с 0,29 до 0,20), что заметно меньше, чем у большинства известных экстрагентов (например, TODGA в аналогичных условиях теряет около 50%).

Список литературы

H.V. Lavrov, N.A. Ustynyuk, P.I. Matveev, I. P. Gloriozov, S.S. Zhokov, M. Yu. Alyapyshev, L.I. Tkachenko, I.G. Voronaev, V.A. Babain, S.N. Kalmykov and Yu. A. Ustynyuk, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 10926 - 10934.

Автор:

Г.В. Лавров

Руководитель:

проф., д.х.н. Н.А. Устынюк

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ

МЕДВЕДЕВ Михаил Геннадьевич

аспирант 2-го года

02.00.04 «Физическая химия»

Содоклад к работе Лаврова Германа Викторовича

Количество потребляемой человечеством энергии растёт год от года. Одним из наиболее рентабельных источников энергии является ядерная энергия, однако, побочным результатом её получения являются большие объёмы радиоактивных отходов. Для переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), наиболее часто используется PUREX-процесс [1] (Рисунок 1), в ходе которого ОЯТ растворяется в азотной кислоте, после чего содержащиеся в ОЯТ уран и плутоний выделяют экстракционными методами. Отходы PUREX-процесса могут быть разделены для дальнейшего использования, либо захоронены; однако, надёжное захоронение также требует их разделения ввиду сложности создания единой высокоустойчивой матрицы для всех содержащихся радиоактивных элементов.

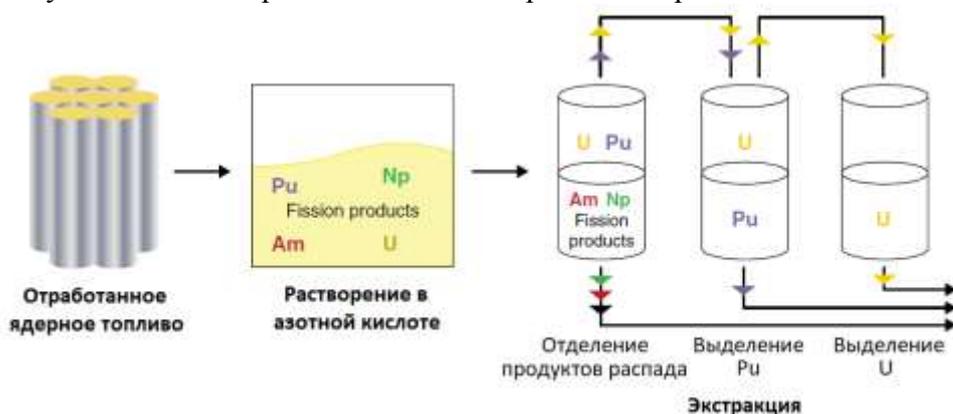


Рисунок 1. PUREX-процесс, упрощённое представление. Отделяемые продукты распада

Таким образом, важной задачей является разработка лигандов для разделения актиноидов и лантанидов, содержащихся в отходах PUREX-процесса [2]. Ввиду сложности экспериментального определения эффективностей лигандов, широкое распространение получили квантовохимические методы их расчёта [3]. Квантовохимическое моделирование силы связывания лигандов с актиноидами и лантанидами позволяет устанавливать ценные закономерности, однако осложняется химической природой f-элементов (наличие f-орбиталей и неспаренных электронов на них, выраженность релятивистских эффектов, и др.), что делает необходимым экспериментальную проверку предсказанных эффектов.

Список используемой литературы:

1. Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry / ed. Gibson J.K., de Jong W.A. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2018.
2. Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Ustynyuk Y.A. Recovery of minor actinides from high-level wastes: modern trends // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85, № 9. P. 943.
3. Ustynyuk Y.A. et al. Quantum chemical modelling of extraction separation of minor actinides and lanthanides: the state of the art // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85, № 9. P. 917.

Автор:

М.Г. Медведев

Основной докладчик:

Г.В. Лавров
15.03.2018

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ДАУНОРУБИЦИНА С ЦЕЛЬЮ СИНТЕЗА НОВЫХ ПРОТИВОРАКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

МОИСЕЕВА Александра Андреевна
студентка 2 курса магистратуры РХТУ
лаборатория **Фосфорорганических соединений**

Даунорубицин и другие антрациклиновые антибиотики, выделенные в 60-е годы XX века из *Streptomyces peucetius*, в настоящее время широко используются в терапии онкологических заболеваний и входят в «Перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов». Однако они обладают рядом побочных эффектов, таких как кардиотоксичность и способность развития лекарственной резистентности.

В связи с этим целью данной работы является синтез новых противораковых агентов - производных даунорубицина с улучшенными антипролиферативными свойствами. Для этого даунорубицин модифицировали по даунозаминной части молекулы (схема 1), используя два подхода: 1) взаимодействие с п-нитрофенилкарбонатными производными спиртов, содержащих SF₅- и CF₃-группы (соединения **2-4**) [1]; 2) восстановительное аминирование с использованием ароматических альдегидов (продукты **5-11**) [2, 3].

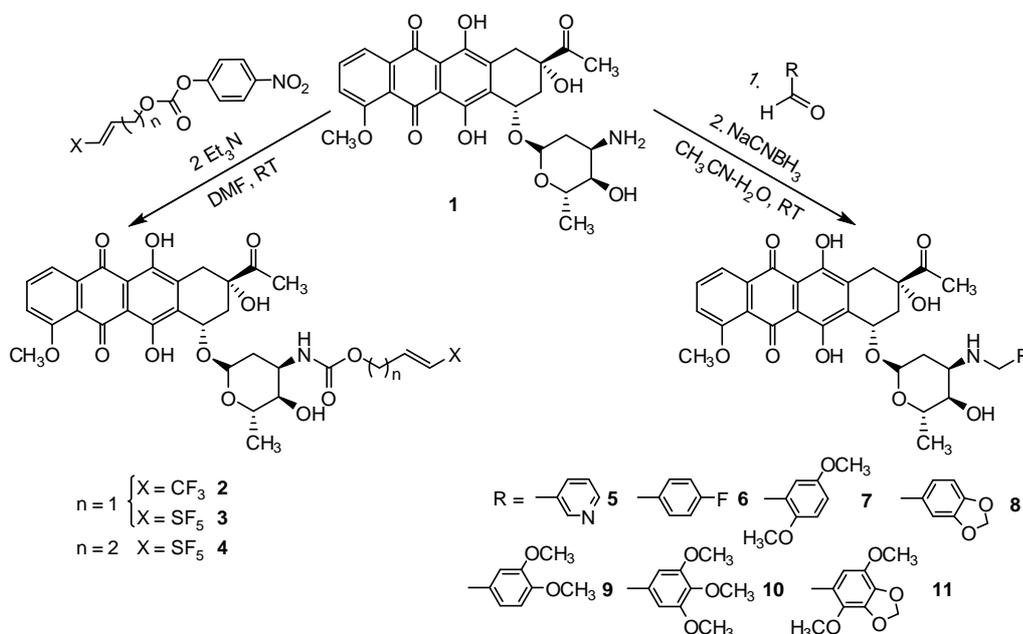


Схема 1.

Все синтезированные нами производные даунорубицина испытаны на противоопухолевую активность в ИФВ РАН г. Черноголовка. Соединения **8, 11** оказались наиболее перспективными в качестве антипролиферативных препаратов [3], исследования с учетом полученных результатов в этой области продолжаются.

Список публикаций

- [1] Brel V.K., Artyushin O.I., Sharova E.V., Vinogradova N.M., Genkina G.K., Moiseeva A.A., Buyanovskaja A.G., Nelyubina Y.V. *J Fluor Chem*, **2018** (in print).
- [2] Артюшин О.И., Шарова Е.В., Виноградова Н.М., Генкина Г.К., Моисеева А.А., Ходак А.А., Брель В.К. *ЖОХ*, **2017**, 87 (6), 1051-1054.
- [3] Пат. 2642068 РФ, МПК С07Н 15/22. N-пиперонильные производные даунорубицина, обладающие антипролиферативными свойствами / Брель В.К., Артюшин О.И., Шарова Е.В., Генкина Г.К., Виноградова Н.М., Моисеева А.А., Клочков С.Г., Аникина Л.В. - № 2017114488; заявл. 26.04.2017; опубл. 24.01.2018, Бюл. №3. – 2 с.

Автор:

А.А. Моисеева

Руководитель:

к.х.н., с.н.с. О.И. Артюшин
27.02.2018

ЛЕКАРСТВЕННАЯ ТЕРАПИЯ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

ПОТОЦКИЙ Роман Александрович

аспирант 1-ого года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Моисеевой Александры Андреевны

Во всем мире онкологические заболевания являются одной из главных причин смерти, так например, по данным на 2016 год, рак был выявлен у 1668 тыс. человек (всего заболевших 6927 тыс. человек) [1]. К настоящему времени предложено большое разнообразие методов борьбы с раком: химиотерапия, радиотерапия, фотодинамическая, гормональная, таргетная терапии и др. Каждый вид лечения на практике ограничивается множеством факторов, т. к. имеет свои положительные и отрицательные последствия применения. Чрезвычайно остро стоит проблема поиска эффективных и безопасных противоопухолевых лекарственных средств.

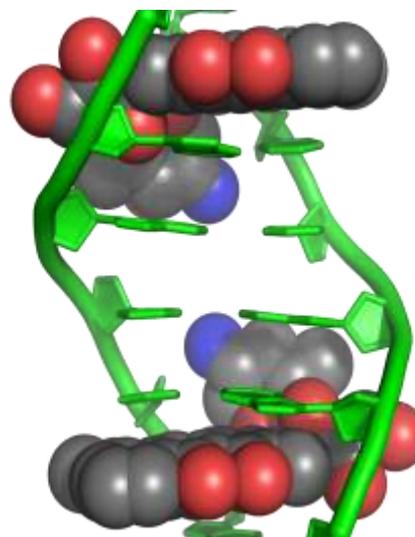
Такой класс препаратов, как производные тетрациклинов (даунорубицин, доксорубицин), исторически впервые использовался в качестве антибактериальных средств, получаемых полусинтетическим путём (открыты в 1944, внедрены в терапевтическую практику в 1964) [2, 3]. Однако дальнейшие исследования показали их активность в отношении различных форм рака (острый миелоидный лейкоз, разнообразные твердые опухоли) [4].

Первоначальным открытым механизмом их противоопухолевой активности была интеркаляция (внедрение) молекулы в структуру ДНК (показано на рисунке), что приводит к гибели клеток. Более поздние исследования показали, что тетрациклины также нарушают функцию топоизомеразы-II α , ингибируя ее, и участвуют в генерации активных форм кислорода [2, 5].

Антрациклинам, как любым лекарственным препаратам, присущи и отрицательные свойства, например, высокая кардиотоксичность и возможность формирования к ним лекарственной резистентности [5]. Поэтому, суммируя всё выше сказанное, актуальной задачей является поиск новых производных тетрациклинов с улучшенными свойствами.

Список литературы:

1. Здравоохранение в России. 2017. Статистический сборник.
2. H. Cortes-Funes, C. Coronado. Role of anthracyclines in the era of targeted therapy. // *Cardiovasc Toxicol.* – 2007. – Vol. 7. – pp. 56 – 60.
3. А.Н. Тевяшова, Е.Н. Олсуфьева, М.Н. Преображенская. Создание антибиотиков двойного действия как путь поиска новых перспективных лекарственных препаратов. // *Успехи химии.* – 2015. – Том 84. – стр. 61 – 97.
4. C. Monneret. Recent developments in the field of antitumour anthracyclines. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2001. – Vol. 36. – pp. 483 – 493.
5. M.V. Blagosklonny. Analysis of FDA approved anticancer drugs reveals the future of cancer therapy. // *Cell Cycle.* – 2004. – Vol. 3. – pp. 1035 – 1042.



Автор:

Р.А. Потоцкий

Основной докладчик:

А.А. Моисеева

15.03.2018

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

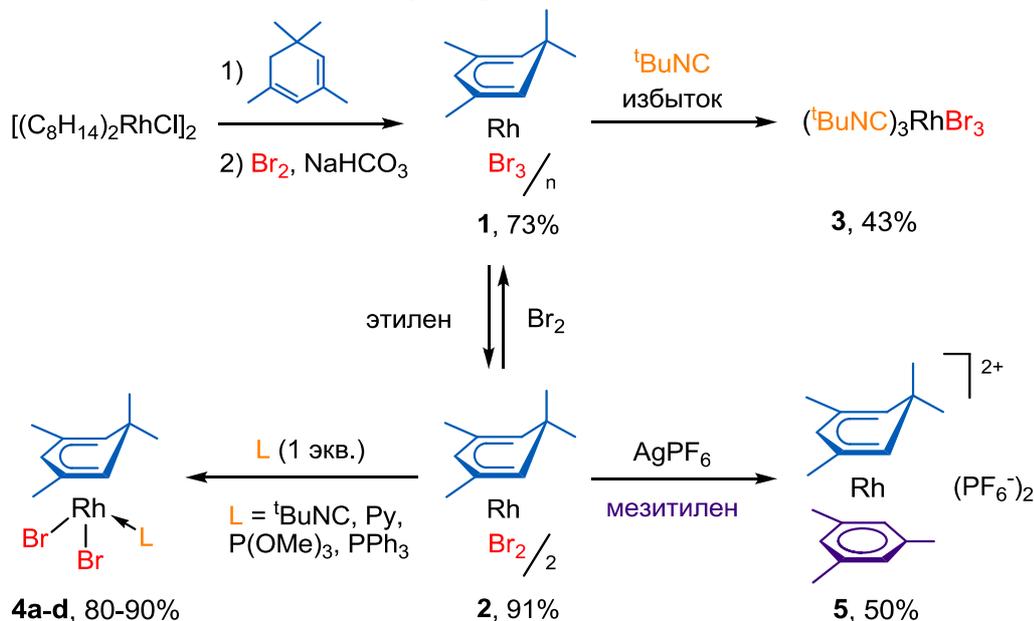
ПОТОЦКИЙ Роман Александрович

аспирант 1-ого года

лаборатория **π-Комплексов переходных металлов**

Реакции СН-активации, катализируемые комплексами родия(III), являются мощным методом синтеза разнообразных гетероциклов. Классическим катализатором в таких реакциях является циклопентадиенильный комплекс родия(III) $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$. С целью поиска более активного и селективного катализатора мы решили исследовать аналогичные комплексы родия(III) с циклогексадиенильным лигандом.

Поскольку соединения такого типа ранее не были известны, мы разработали первый метод их синтеза. Он основан на реакции комплекса $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ с 1,1,3,5-тетраметилциклогексадиеном-2,4 с последующим окислением бромом в присутствии $NaHCO_3$, что приводит к полибромиду **1**. Связывание избытка брома этиленом позволяет превратить **1** в целевой комплекс **2** (суммарный выход 66 %).



Соединение **2** является удобным общим предшественником для получения других циклогексадиенильных комплексов, таких как аддукты **4a-d** и сэндвичевый комплекс **5**. Исследование каталитической активности **2** в различных реакциях СН-активации не дало положительного результата, что, вероятно, связано с лёгким отщеплением циклогексадиенильного лиганда.

Список публикаций

[1] R.A. Pototskiy, O.I. Afanasyev, Y.V. Nelyubina, D.A. Chusov, A.R. Kudinov, D.S. Perekalin. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 835, 6-11.

Автор:

Р.А. Потоцкий

Руководитель:

Д.С. Перекалин
27.02.2018

РЕАКЦИИ СH-AКТИВАЦИИ – ПРОСТОЙ СПОСОБ СОЗДАНИЯ СЛОЖНЫХ СТРУКТУР

МАРТЬЯНОВА Екатерина Сергеевна

выпускница Московского технологического университета (МИТХТ) 2018 г.

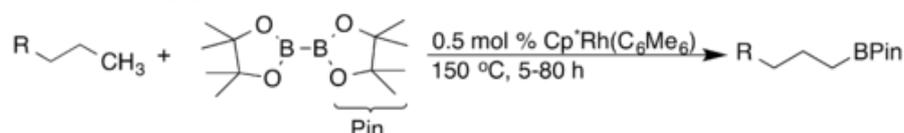
22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Физико-химические исследования новых материалов и процессов

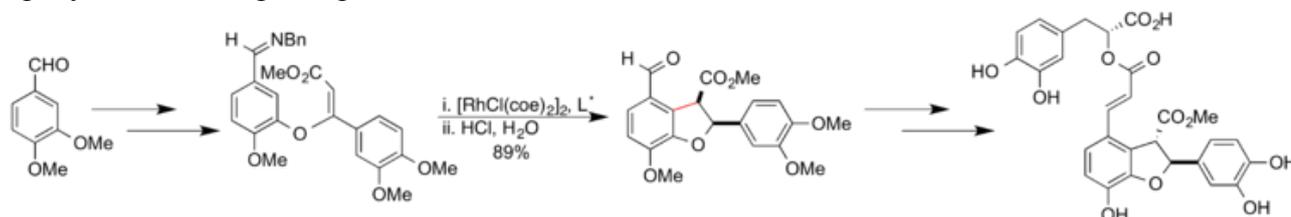
Содоклад к работе Потоцкого Романа Александровича

В последнее годы огромное внимание привлекает реакции СH-активации [1]. С их помощью стало возможным как направленная функционализация различных субстратов, так и создание сложных структур.

Например, селективное борилирование алканов позволяет получать в одну стадию различные линейные алкилбораны с выходами 61 – 92%, которые далее можно использовать в реакциях кросс-сочетания [2].



Другой пример, использование реакции СH-активации в синтезе природного соединения – (+)-литоспермовой кислоты [3]. Здесь с её помощью собирают дигидробензофурановый цикл, а использование хирального лиганда позволяет получить требуемый диастереомер.



Как можно видеть из представленных примеров химия СH-активации может потенциально трансформировать химический мир посредством разработки новых синтетических методов – способствовать превращению дешевых и доступных соединений в ценные функционализированные органические соединения или эффективно изменять структуру уже сложных молекул.

Список литературы:

1. G. Song, F. Wang, Xingwei Li. C–C, C–O and C–N bond formation via rhodium(III)-catalyzed oxidative C–H activation. // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41. – pp. 3651 – 3678.
2. H. Chen, S. Schlecht, T.C. Semple, J.F. Hartwig. Thermal, Catalytic, Regiospecific Functionalization of Alkanes. // *Science*. – 2000. – Vol. 287. – pp. 1995 – 1997.
3. S.J. O'Malley, K.L. Tan, A. Watzke, R.G. Bergman, J.A. Ellman. Total Synthesis of (+)-Lithospermic Acid by Asymmetric Intramolecular Alkylation via Catalytic C–H Bond Activation. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – pp. 13496 – 13497.

Автор:

Е.С. Мартыанова

Основной докладчик:

Р.А. Потоцкий
15.03.2018

МЕТОДЫ СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ ТРИПОДАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИАРИЛФОСФИНОКСИДОВ

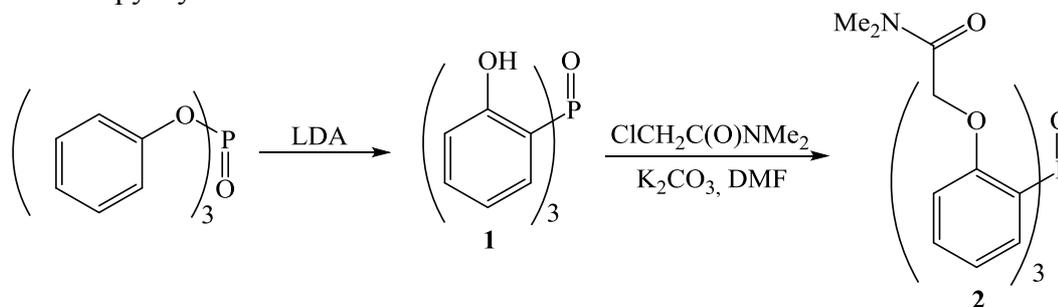
СУКАТ Георгий Янович

аспирант 2-го года

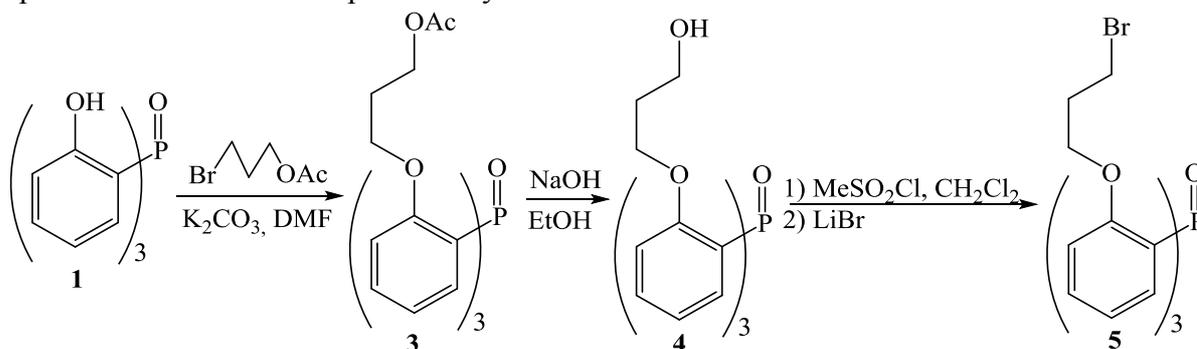
лаборатория Фосфорорганических соединений

Триподальные лиганды различного строения представляют интерес с точки зрения перспектив их использования в качестве экстрагентов в процессе экстракционного разделения катионов и в качестве рецепторов при определении ионов. Комплексы таких соединений могут найти свое применение в биологии и медицине. С точки зрения синтеза ионофоров, способных эффективно и селективно связывать катионы металлов, перспективной платформой представляются *орто*-замещенные триарилфосфиноксиды благодаря их конформационной жесткости и ориентации заместителей сонаправленно фосфорильной группе, что может способствовать согласованной координации по всем донорным группам в составе лиганда на такой платформе.

В отчетный период были синтезированы производные трисфенола **1**. Диметилкарбамоильный лиганд **2** был получен путем четырехстадийного синтеза из доступной хлоруксусной кислоты.



Координационные свойства лиганда **2** были изучены на ряде солей *f*-элементов и сравнены со свойствами ранее полученных аналогов.



Также был разработан метод синтеза предшественников триподальных лигандов нового типа с увеличенной длиной цепочек, соединяющих платформу и донорные группы. В результате были последовательно синтезированы триацетат **3**, триол **4** и трибромид **5**.

Список публикаций

[1] A.G. Matveeva, I. Yu. Kudryavtsev, M.P. Pasechnik, A.V. Vologzhanina, T.V. Baulina, A.V. Vavina, G.Y. Sukat, S.V. Matveev, I.A. Godovikov, A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.K. Brel, Polyhedron, **2018**, 142, 71-82.

Автор:

Г.Я. Сукат

Руководитель:

д.х.н. В.К. Брель
27.02.2017

МУЛЬТИДЕНТАТНЫЕ С₃-СИММЕТРИЧНЫЕ ТРИПОДАЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ. СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

АКМАЛОВ Тимур Рикзаевич
аспирант 2-го года
02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Суката Георгия Яновича

Впервые мультидентатные лиганды были получены и опубликованы в середине 60-х годов прошлого века (так называемые классические «скорпионатные лиганды Трофименко»). Такие лиганды находят свое применение в области гомогенного катализа, экстракции, утилизации различных металлосодержащих отходов и медицине. Одним из перспективных классов соединений такого типа являются триподальные лиганды, молекулы которых состоят из платформы и трёх цепочек, содержащих донорные группы.

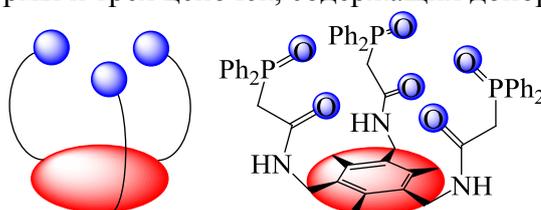


Схема 1. Схематическое изображение триподального лиганда и структура трипода на 1,3,5-триметилареновой платформе [1].

Координационные свойства таких лигандов напрямую зависят от типа платформы [2]. С точки зрения селективности и эффективности комплексообразования преимущество имеют наиболее конформационно жёсткие платформы, обеспечивающие возможность согласованного координирования по всем донорным группам.

Триподальные лиганды получают, как правило, путем сшивки платформы, содержащей функциональные группы, и фрагментов, включающих в свой состав донорные атомы [1,2,3,4]. Этот процесс может протекать в несколько стадий, если для проведения реакции необходимо предварительное модифицирование платформы с получением различного рода предшественников [2].

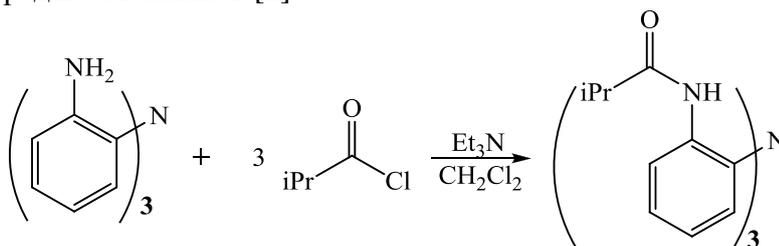


Схема 2. Получение триподального лиганда на основе трис(2-аминофенил)амина [3]

Такой подход позволяет получать различные лиганды путем варьирования природы реагента, действующего на платформу.

Список литературы:

1. Dominik Janczewski, et. al., *New J. Chem.*, **2007**, 31, 109–120
2. Henk H. Dam, David N. Reinhoudt and Willem Verboom, **2007**, *New Journal of Chemistry*, 31(9), 1620-1632
3. Matthew B. Jones, Kenneth I. Hardcastle, Cora E. MacBeth, *Polyhedron*, **2010**, 29, 116–119
4. Schirin Hanf, Raúl García-Rodríguez, Andrew D. Bond, Evamarie Hey-Hawkinsb, and Dominic S. Wrighta, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 276-283.

Автор:

Т.Р. Акмалов

Основной докладчик:

Г.Я. Сукат
28.03.2018

АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ln^{II} и Ca^{II} В КАТАЛИЗЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ ГИДРОФУНКЦИОАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ

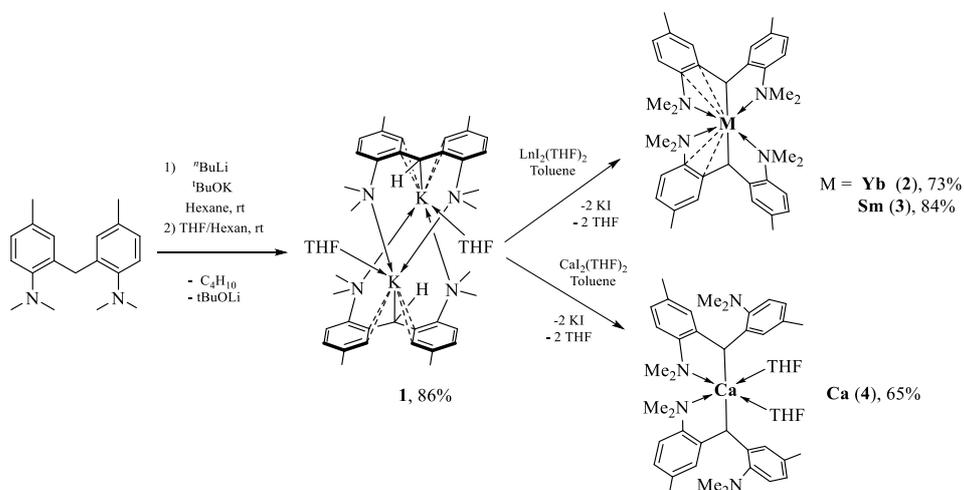
ХРИСТОЛЮБОВ Дмитрий Олегович

аспирант 1-го года

лаборатория π -Комплексов переходных металлов

Интенсивное развитие химии σ -связанных алкильных комплексов Ln^{III} обусловлено их уникальной реакционной способностью и каталитической активностью в широком ряде превращений ненасыщенных субстратов. Однако исследование их низковалентных алкильных аналогов Ln^{II} сильно затруднено в силу их неустойчивости и высокой реакционной способности. Известно, что ионные радиусы щелочноземельных металлов Ca^{II} и Sr^{II} практически идентичны двухвалентным Yb^{II} и Sm^{II} , и как следствие проявляют сходство в строении и реакционной способности. В связи с этим, изучение строения и реакционной способности алкильных комплексов Ln^{II} и щелочноземельных металлов является важной фундаментальной задачей.

В нашей работе в качестве σ -связанного алкильного лиганда использовался 2,2'-метилденбис(N,N,4-триметиланилин) $[2,2'-(4-MeC_6H_4-NMe_2)_2]CH_2$. С целью получения калиевого прекурсора $[2,2'-(4-MeC_6H_4-NMe_2)_2]CHK(THF)$ (**1**), была разработана методика металлирования $[2,2'-(4-MeC_6H_4-NMe_2)_2]CH_2$ супер-основанием Шлоссера ($n-BuLi/t-BuOK$). Последующие реакции комплекса **1** с $Ml_2(THF)_n$ ($M = Yb^{II}, Sm^{II}, Ca^{II}$) приводят к образованию соответствующих бис(алкильных) комплексов $\{[2,2'-(4-MeC_6H_4-NMe_2)_2]CH\}_2M$ ($M = Yb^{II}$ (**2**), Sm^{II} (**3**), Ca^{II}) (**4**), содержащих σ -связанные бис(2-(диметиламино)-5-метилфенил)метанидные анионы.



Установлено, что комплексы **2-4** являются эффективными катализаторами межмолекулярных реакций гидрофосфинирования, гидротииолирования, гидросилилирования алкенов и ацетиленов, позволяя получать продукты реакций с высокой хемо- и региоселективностью.

Автор:

Д.О. Христолюбов

Руководитель:

д.х.н. А.А. Трифонов
27.02.2018

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БЕНЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКО- И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич

аспирант 2-го года

02.00.04 «Физическая химия»

Содоклад к работе Христолюбова Дмитрия Олеговича

Синтез, выделение и исследование свойств алкильных соединений щелочно- и редкоземельных элементов Ln^{II} представляет сложности из-за низкой стабильности получаемых соединений. В последние два десятилетия основное внимание исследователей было направлено на поиск и разработку новых полидентатных лигандов, способных стабилизировать высокорекреационно-способные связи $M-C$, а также задавать необходимую геометрию координационного центра.

Данное литературное исследование посвящено описанию методов получения, строения и реакционной способности бензильных комплексов щелочно- и редкоземельных металлов в степени окисления +2. В качестве основного способа их получения используется обменная реакция между щелочными прекурсорами и дийодидами редко- или щелочноземельных металлов.

Введение в фенильное кольцо бензильного лиганда NMe_2 -донорного заместителя позволило получить новые типы бензильных комплексов щелочноземельных металлов, а также получить первые примеры стабильных бензильных комплексов двухвалентных лантаноидов (Рис.1) [1-3]. Стоит отметить, что без дополнительной стабилизации лиганда триметилсилильным заместителем комплексы с лантаноидами получить не удалось.

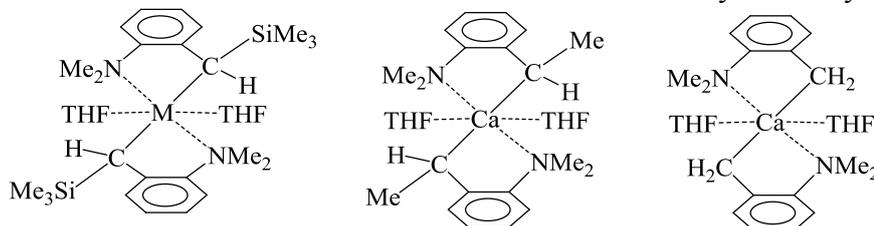


Рисунок 1. Дибензильные комплексы редко- и щелочноземельных металлов

Из описанных выше дибензильных комплексов была синтезирована серия гетеролептических комплексов Ca^{II} и Yb^{II} с различными производными флуорена. Уменьшение заместителя в α -положении бензильного лиганда значительно увеличивает реакционную способность металлокомплекса, поэтому для лантаноидов были получены комплексы только с 9-триметилсилилфлуореном, тогда как для кальция ряд выделенных соединений гораздо шире. Стоит отметить, что полученные соединения оказались эффективными катализаторами живой полимеризации стирола.

Таким образом, примеров синтеза бензильных комплексов лантаноидов на данный момент известно достаточно мало, поэтому синтез и изучение новых соединений данного класса является важной фундаментальной задачей.

Список литературы:

1. Harder S. et al. // *Organometallics*, **2002** Vol. 21, No. 11, 2273
2. Feil F., Harder S. // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2003**, 683, 56 - 63
3. Harder S. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2714 -2718

Автор:

А.С. Головешкин

Основной докладчик:

Д.О. Христолюбов
28.03.2018

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОН-РАДИКАЛА ФЕРРОЦЕНИЯ С Р-О И Р-N НУКЛЕОФИЛАМИ

ЧАМКИН Александр Андреевич

аспирант 3-го года

лаборатория **Металлоорганических соединений**

Достаточно давно известно, что ферроцений-катион способен подвергаться нуклеофильной атаке по циклопентадиенильному лиганду. Тем не менее, на настоящее время химия ферроцения насчитывает мало примеров таких реакций. Целью настоящей работы является изучение взаимодействия ферроцения с фосфорными нуклеофилами, содержащими Р-О и Р-N связи.

Было обнаружено, что взаимодействие ферроцениевой соли **1** с различными нуклеофилами может приводить к образованию как ферроценилквазифосфониевых солей **2**, так и продуктов замещения циклопентадиенила **3** (схема 1, PR_3 обозначает в т.ч. несимметричные фосфорные нуклеофилы). По первому пути (характерному для изученных ранее третичных фосфинов) реагирует фосфинит ${}^iPr_2P(OEt)$ (**2a**, 78%), а также аминофосфины $PhP(NEt_2)_2$ (**2b**, 42%), $Ph_2P(NEt_2)$ (**2c**, 23%) и $CyP(NEt_2)_2$ (**2d**, 47%). По второму пути реагируют фосфиты $P(OMe)_3$ (**3a**, 48%), $P(OEt)_3$ (**3b**, 29%), фосфониты $PhP(OMe)_2$ (**3c**, 60%), $PhP(OEt)_2$ (**3d**, 43%), а также вторичный фосфин Ph_2PH (**3e**, 38%). Реакция с $P(OPh)_3$ не идет.

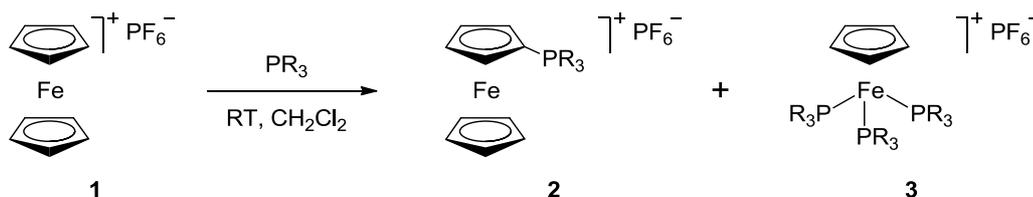


Схема 1. Общая схема взаимодействия.

Взаимодействие с такими нуклеофилами как фосфиниты $Ph_2P(OMe)$ и $Ph_2P(OEt)$, а также с фосфонитом $PhP(O^iPr)_2$ приводит к неразделимым смесям **2** и **3**. В случае $Ph_2P(OMe)$ выходы были оценены методом ЯМР-спектроскопии в 11% и 16% соответственно.

Полученные индивидуальные соединения **2a-d** и **3a-e** выделены и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии. Для обоих продуктов реакции с $Ph_2P(OEt)$ проведены рентгеноструктурные исследования.

Установлено, что направление протекания реакции коррелирует с электронными и пространственными параметрами изученных нуклеофилов. На основании мониторинга реакций посредством ЯМР-спектроскопии, а также теоретического анализа реакции ферроцений-катиона с $P(OMe)_3$ методами теории функционала плотности на уровне теории M06L/6-311++G(d,p), был предложен реакционный маршрут, приводящий к полусэндвичевым продуктам **3**.

Планируется дальнейшее изучение взаимодействия **1** с различными классами фосфорных нуклеофилов, содержащих связи Р-N, Р-S, Р-Si и Р-CN, а также дифосфинами, и изучение правил ориентации при взаимодействии с замещенным ферроцений-катионом.

Автор:

А.А. Чамкин

Руководители:

проф., д.х.н. Н.А. Устынюк
д.х.н. В.В. Кривых
27.02.2018

НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ФЕРРОЦЕНИЙ-КАТИОНА

СЕРКОВА Елена Сергеевна

младший научный сотрудник

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Чамкина Александра Андреевича

Большинство известных в настоящее время реакций взаимодействия катион-радикала ферроценения с нуклеофильными реагентами приводят к его разложению. Такими реагентами, например, выступают галоген- и роданид-ионы, 2,2'-бипиридин, фенантролин, ГМФТА, ДМСО и ДМФА [1].

Однако существуют немногочисленные примеры реакций, приводящих к замещению в цикlopentadiенильном кольце. Первой открытой реакцией замещения является цианирование соли ферроценения жидкой синильной кислотой (схема 1) [2].

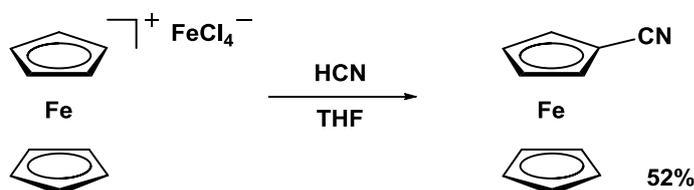


Схема 1.

Еще одним примером нуклеофильного замещения служит реакция азотирования (схема 2) [3]. Авторы работы заключают, что в ходе реакции образуются азотильные радикалы, далее взаимодействующие с катионом ферроценения.

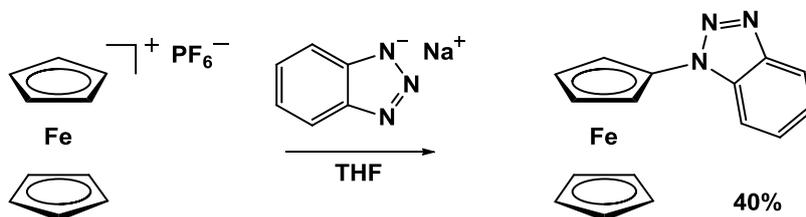


Схема 2.

Следует отметить также реакцию окислительного замещения в ферроцене под действием смеси $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ и реагента, выступающего предшественником радикальной частицы (NaCN , NaBPh_4 , $\text{Cu}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$, AIBN) [4]. Ферроцений-катион, образующийся в данных реакциях *in situ*, подвергается атаке радикалом, что приводит к замещению водорода на фрагменты $-\text{CN}$, $-\text{Ph}$, $-\text{SO}_2\text{Ph}$ и $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ соответственно.

Список литературы:

1. В. Prins, A.R. Korswagen, A.G.T.G. Kortbeek, Decomposition of the ferrocenium cation by nucleophilic reagents, *J. Org. Chem.*, **1972**, 39(2), 335-344.
2. A.N. Nesmejanow, E.G. Perewalowa, L.P. Jurjewa, Unmittelbare Cyanierung der Ferriciniumsalze, *Chem. Ber.*, **1960**, 93, 2729-2735.
3. В.Н. Бабин, Ю.А. Белоусов, Т.А. Белоусова, Ю.А. Борисов, В.В. Гуменюк, Ю.С. Некрасов, Реакции солей феррициния с основаниями Льюиса, *Известия РАН. Серия химическая.*, **2011**, 10, 2044-2050.
4. В.А. Нефедов, Л.К. Тарыгина, Высокая эффективность взаимодействия катион-радикал – радикал. Прямой синтез производных ферроцена, *Журн. Орг. Химии*, **1976**, 12(9), 2012-2019.

Автор:

Е.С. Серкова

Основной докладчик:

А.А. Чамкин

15.03.2018

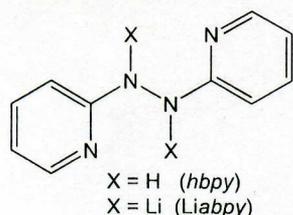
2,2'-АЗОБИСПИРИДИН В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ ФОСФОРА

ШЕЯНОВА Александра Валерьевна

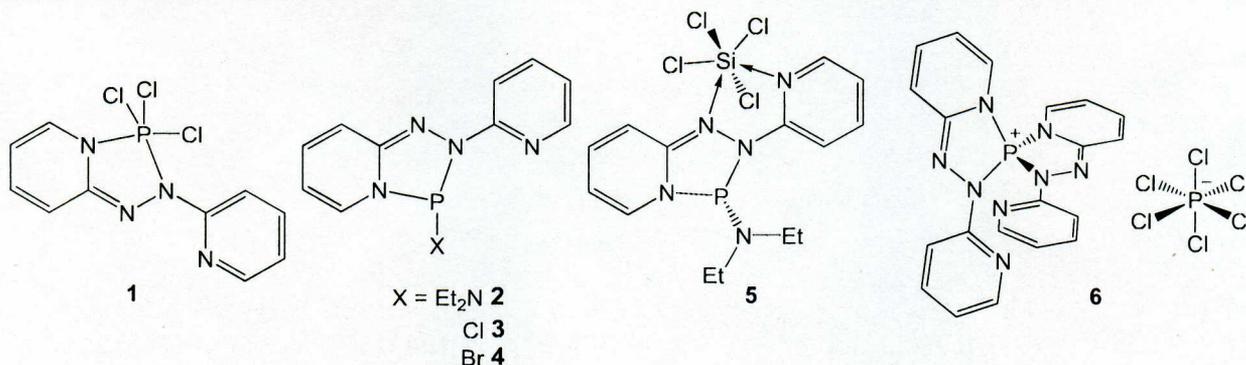
аспирант 1-го года обучения

лаборатория π -Комплексов переходных металлов

2,2'-Азобиспиридин (*abpy*) известен как лиганд в координационной химии переходных металлов, образующий моно-, би-, тридентантные комплексы. Целью настоящей работы является синтез, изучение химических свойств и структурных особенностей соединений фосфора (способного проявлять устойчивые степени окисления +3 и +5) на основе *abpy* и его восстановленной формы - 2,2'-гидразобиспиридина (*hbpy*).



Реакция *abpy* с PCl_3 приводит к образованию продукта окислительного присоединения **1**. Нами была разработана методика восстановления *abpy* гидразин-гидратом, позволяющая нарабатывать *hbpy* с выходом 90%. В результате реакции дилитиевого производного *Liabpy* с $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$ образуется моноциклическое соединение - триазафосфол **2**, при этом высвобождается $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$. Последующая обработка **2** PCl_3 или PBr_3 приводит к замещению Et_2N -группы на атомы галогенов (Cl, Br) с образованием продуктов **3** и **4**, соответственно. Диэтиламинопроизводное **2** с SiCl_4 образует комплекс **5**, содержащий шестикоординационный атом кремния (координация происходит за счет атомом азота пиридинского кольца и азо-группы), тогда как с соединением **3** подобного комплекса не образуется. При действии PCl_5 на **3** формируется спироциклический комплекс **6** с высвобождением молекулы PCl_3 . Структурно охарактеризованные соединения **2**, **3**, **4** и **6** показывают короткие расстояния между атомами азота пиридинского фрагмента и фосфора, вызванные Кулоновским взаимодействием между данными атомами.



Структурные особенности полученных соединений и данные DFT-расчетов представлены в докладе.

Автор:

Шеянова

Шеянова А.В

Руководители:

Трифонов

д.х.н. Трифонов А.А.,

д.х.н. Корнев А.Н.
27.02.2018

2,2'-АЗОБИСПИРИДИН В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

ПЕСТРИКОВА Анастасия Александровна

аспирантка 3-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Шеяновой Александры Валерьевны

Азопроизводные вызывают особый интерес в силу своей фармакологической активности, широкому использованию в химической промышленности в качестве красителей и пигментов, пищевых добавок, индикаторов, инициаторов радикальных реакций и терапевтических агентов [1]. Особое место занимает 2,2'-азобиспиридин как основа для строительных блоков при производстве функциональных материалов. Благодаря возможности фотоизомеризации, он может быть использован при создании фоточувствительных материалов и устройств для хранения данных [2].

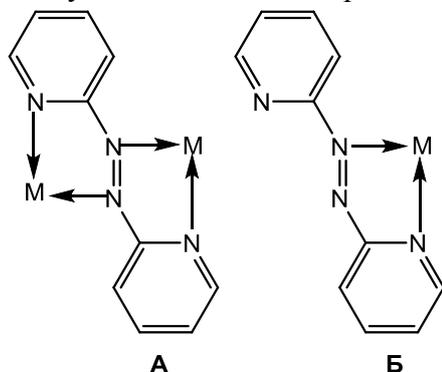


Рис. 1 Координации 2,2'-азобиспиридина на металл

В области координационной химии 2,2'-азобиспиридин и его производные привлекают внимание из-за высокой склонности к координации на металл через электронные пары атомов азота в кольце и -N=N- связи. Данное соединение как лиганд может проявлять две возможные координации с образованием 5-членного хелатного кольца (Рис. 1.) [4]. Большинство моноядерных соединений (Б) можно описать как комплекс невосстановленного 2,2-азобиспиридина, содержащий -N=N- связь в диапазоне 1.25–1.30 Å. Тем не менее, в нескольких комплексах (Ru, Os) 2,2'-азобиспиридин существует как анион-радикал с удлинённой связью N-N (1,34-1,37 Å) [5].

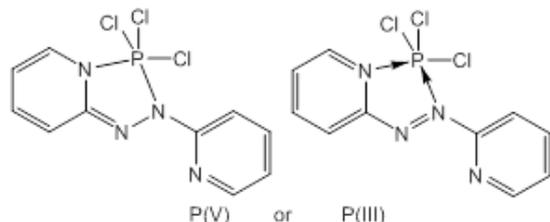


Рис. 2. Координации 2,2'-азобиспиридина на атоме фосфора

Интересно посмотреть поведение данного лиганда с соединениями фосфора (Рис. 2), поскольку атом фосфора может проявлять различные степени окисления (наиболее стабильные +3 и +5). Например, реакция 2,2'-азобиспиридина с PCl_3 может привести к двум возможным аддуктам, в которых атом фосфора может быть пятивалентным или трёхвалентным пятикоординационным.

Список литературы:

1. Y. Fu, A. Habtemariam, A. Basri, D. Braddick, P. Sadler // Dalton Trans., 2011, 40, 10553-10562.
2. M. Bardaji, M. Barrio, P. Espinet // Dalton Trans., 2011, 40, 2570-2577.
3. I. Uçar, F. Arslan, A. Bulut, H. İçbudak, O. Büyükgüngör // Acta Cryst., 2004, 60, 523-525.
4. A. Das, T. M. Scherer, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, // Chem. Eur. J., 2012, 18, 11007 – 11018.

Автор:

А.А. Пестрикова

Основной докладчик:

А.В. Шеянова
12.03.2018

Секция
«Высокомолекулярные соединения»

МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ С РАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

АНДРОПОВА Уляна Сергеевна

младший научный сотрудник

лаборатория **Полимерных материалов**

Научный и практический интерес к полимерным наноконпозициям, обусловлен возможностью не только направленно изменять свойства материала при меньшем, по сравнению с микроразмерными наполнителями, содержании, но и придать ему новые функциональные характеристики. Целью данной работы было создание наноконпозитивов и исследование свойств полученных материалов, в которых в качестве матрицы используются полиарилденэфиркетонны различного строения, а в качестве наполнителя – металлоалкоксисилоксаны: трис-(метилдиэтоксисилокси)железо, тетракис-(метилдиэтоксисилокси)цирконий, тетракис-(метилдиэтоксисилокси)гафний. У полученных образцов была изучена морфология методом просвечивающей электронной микроскопии, определены температуры стеклования и механические свойства.

При исследовании наноконпозитивов было показано, что в прочих равных условиях, при «замене» в алкилдиэтоксигруппе метильного заместителя на фенильный повышается стойкость прекурсора к гидролизу и конденсации связей Si–O–C из-за стерических затруднений при прохождении химических реакций гелеобразования. Как следствие, изменяется морфология дисперсной фазы наноконпозитива в зависимости от повышения или, наоборот, понижения скоростей реакций поликонденсации. Так же в работе было показано, что при одинаковом кремнийорганическом «обрамлении» металлоалкоксисилоксанов путем изменения только типа центрального атома металла (железо-, цирконий-, гафний-) можно варьировать морфологию неорганической фазы наноконпозитивов от дисперсных частиц до непрерывной сетки. При *in situ* наполнении полимерная матрица, в качестве стабилизатора роста частиц, в большинстве случаев рассматривается как инертная среда. В настоящей работе показано, что из-за взаимодействия полимер-наполнитель изменяются условия формирования неорганической фазы, что приводит к разной форме и характеру распределения наночастиц в матричном полимере.

Список публикаций:

1. У. С. Андропова, Н. А. Тебенева, А. Н. Тарасенков, М. С. Паршина, А. А. Аскадский, О. А. Серенко, А. М. Музафаров, *Выс. мол. соед., сер. Б., том 59*, **2017**, № 2, 154–161.
2. У. С. Андропова, М. С. Паршина, Н. А. Тебенева, А. Н. Тарасенков, М. И. Бузин, В. В. Шапошникова, О. А. Серенко, А. М. Музафаров, *Изв. АН, сер. хим.*, **2018**, № 2, 230-237.

Автор:

Андропова У. С.

Руководитель:

Аскадский А. А.

ВМС

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНО-
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Сидорский Егор Владимирович

Аспирант 1-го года обучения

02.00.06 Высокомолекулярные соединения

Содоклад к работе Андроповой Ульяны Сергеевны

Гибридные органо-неорганические материалы вызывают особый интерес благодаря своим уникальным, отличным от исходных материалов, свойствам. Они обладают повышенной механической прочностью, термостабильностью, пониженной газопроницаемостью, прозрачностью и находят широкое практическое применение благодаря своим физическим и химическим свойствам [1]. Введение неорганических наполнителей в полимеры по золь-гель технологии (метод *in situ* наполнения полимеров) позволяет получать продукты постоянного химического состава, высокой чистоты и с хорошей воспроизводимостью [2].

В качестве прекурсоров в золь-гель технологии часто используют алкоксиды металлов, а реакцию осуществляют в среде органических растворителей, преимущественно спиртов. Вода является реагентом, при добавлении которого происходит гидролиз $M(OR)_n$ ($M = Si, Ti, Zr$, и т.п., $R = C_nH_{2n+1}$; алкилароматические и непредельные лиганды). Так же в качестве прекурсоров используют хлорпроизводные или комплексообразующие агенты (уксусная и хлористоводородная кислота), которые обычно прочно связываются с поверхностью частиц SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 или Al_2O_3 [3].

К наиболее распространенным системам, традиционно применяемым для золь-гель синтеза наночастиц, относятся системы полимер/триэтоксидан на основе самых разных макромолекул: полиметилметакрилат, поли(н-бутилакрилат), поливиниловый спирт, поливинилацетат, поли-4-винилпиридин, поли(N,N-диметилакриламид), кремнийсодержащие полимеры, полиоксазолин, полифосфазен.

Однако необходимость проведения *in situ* формирования частиц во влажной среде ограничивает распространение этого метода получения нанокомпозитов. Решением данной проблемы может стать поиск и использование эффективных катализаторов или высоко реакционноспособных прекурсоров наночастиц, которые будут способствовать формированию неорганических структур в полимере в условиях нормальной влажности.

Список литературы:

- [1] Isik I., Yilmazer U., Bayram G. // *Polymer*. **2003**, 44, 6371-6377.
- [2] Oh E.O., Chakrabarti K., Jung H.Y., Whang C.M. // *Mater. Sci. Eng. B*. **2002**, 90, 60-66.
- [3] Arcos D., Lopez-Noriega A., Ruiz-Hernandez E., Terasaki O., Vallet-Regi M. // *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1000-1009.

Автор: _____ Сидорский Е. В., 11.03.2018

Основной докладчик: _____ Андропова У.С., 13.03.2018

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ТЕРМОПЛАСТОВ НА ТРЕНИЕ ПО СТАЛИ

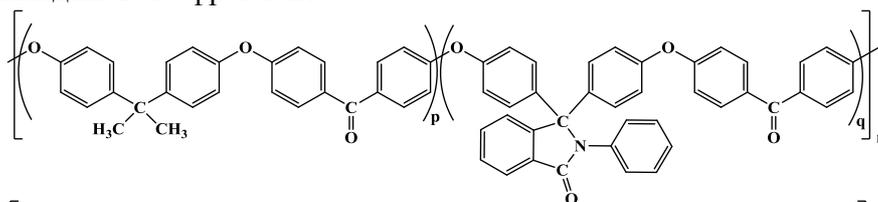
ГОРОШКОВ Михаил Владимирович

аспирант 3-го года
лаборатория Полиариленов

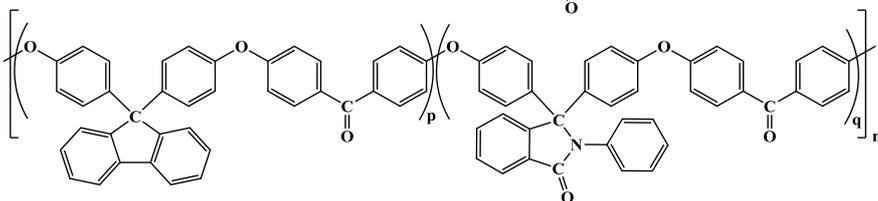
Целью исследования является разработка общих подходов к пониманию сложной природы трения двадцати представителей трибостабильных термостойких термопластов, включающих кардовые сополиариленэфиркетоны (со-ПАЭК).

Впервые установлена общая корреляционная зависимость трения исследованных термопластов от их химического строения, определяющего энергию межмолекулярного взаимодействия (дисперсионную составляющую) и от молекулярной массы. Специфические свойства, такие как эффект самосмазывания у полифениленсульфида и кристалличность, являются уточняющими факторами обнаруженной закономерности.

Трение со-ПАЭК с объемными кардовыми группами не подчиняется установленной зависимости. В этой группе полимеров дополнительным уточняющим фактором является гибкость макромолекулы. Трибохимические процессы в кардовых полимерах были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на примере «гибкоцепного» сополиариленэфиркетона ПАЭК-5 и «жесткоцепного» ПАЭК-8. Показано, что при введении гибких фрагментов в цепь удается достичь пониженного коэффициента трения и высокой износостойкости. «Жесткоцепные» со-ПАЭК имеют значительный износ и стабильный, но очень высокий коэффициент трения, что связано с деструкцией фталимидинового фрагмента.



ПАЭК-5
(p/q = 0,5/0,5)



ПАЭК-8
(p/q = 0,5/0,5)

Список публикаций

- [1] Краснов А.П., Аскадский А.А., Горошков М.В., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Наумкин А.В., Сорокин А.Е., Соловьева В.А. Доклады Академии наук, **2018**, 6 (479), с. 1-6
- [2] Горошков М.В., Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Благодатских И.В., Наумкин А.В., Салазкин С.Н., Краснов А.П. Трение и износ, **2018**, 2 (39), с. 149-156

Автор _____

М.В. Горошков

Руководитель _____

проф., д.х.н. А.П. Краснов

27.02.2018

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ КАРДОВЫХ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ

СУКАТ Георгий Янович

аспирант 2-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Горошкова Михаила Владимировича

Полиариленэфиркетоны – это перспективный класс конструкционных термопластов. Благодаря своей высокой термо-, тепло-, и хемостойкости, а также уникальным физико-механическим свойствам, эти полимеры имеют широкий спектр потенциальных областей применения [1].

Особый интерес представляют кардовые полиариленэфиркетоны, обладающие повышенными температурами стеклования, растворимостью в широком круге органических растворителей, значительной ударной вязкостью по сравнению с промышленно производимым полиэфирэфиркетоном [2,3].

Полиариленэфиркетоны получают путем поликонденсации с использованием реакций электрофильного или нуклеофильного замещения [4].

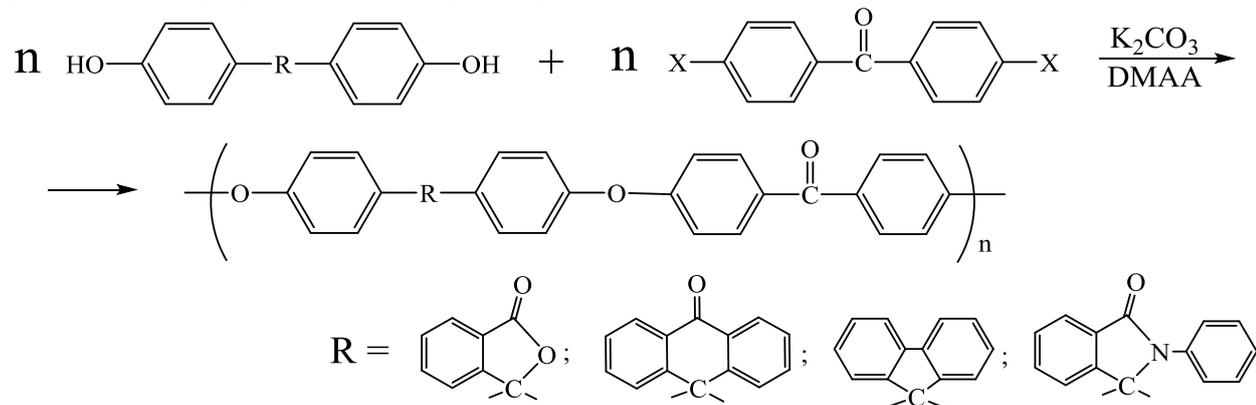


Схема 1. Синтез кардовых полиариленэфиркетонов реакцией нуклеофильного замещения активированных ароматических галогенидов (X = Cl; F)

Кардовые полимеры могут быть получены обоими методами, однако реакции электрофильного замещения имеют ряд недостатков, таких как необходимость использования большого количества катализатора и трудности при выгрузке монолитной реакционной массы из реактора. В этой связи более перспективным представляется второй способ (схема 1). Такой синтетический подход позволяет путем выбора используемого бисфенола получать полиариленэфиркетоны с заданными свойствами [2,4]. Таким же способом получают кардовые сополиариленэфиркетоны, используя два или более различных бисфенольных производных в ходе проведения поликонденсации [1,4].

Список литературы:

1. В.В. Шапошникова и др., Высокомолекулярные Соединения, Серия А, **1999**, 41(2), 217-225
2. В.В. Шапошникова и др., Высокомолекулярные Соединения, Серия А, **2002**, 44(6), 925-932
3. Ю.А. Михайлин. Термостойчивые полимеры и полимерные материалы. // СПб: Профессия. – **2006**
4. V. V. Shaposhnikova and S. N. Salazkin, Rus. Chem. Bul., International Edition, **2014**, 63(10), 2213-2223.

Автор: _____

Г.Я. Сукат

Основной докладчик: _____

М.В. Горошков
28.03.2018

СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИ-О-БЕНЗОХИНОНОВ

ЖИГАНШИНА Эльнара Ринатовна

Аспирант 1 года

Лаборатория **Пи-комплексов переходных металлов**

Поиск простых методов синтеза олигомерных пространственно-экранированных *о*-бензохинонов является важной задачей в получении новых компонентов фотоиницирующих свободно-радикальную полимеризацию систем. Нами был разработан двухстадийный метод синтеза пространственно-экранированных ди-*о*-бензохинонов (**Схема 1**) и исследована реакция их фотовосстановления в присутствии Н-доноров – производных *N,N*-диметиланилина. Данная реакция лежит в основе процесса инициирования фотополимеризации олигоэфир(мет)акрилатов.

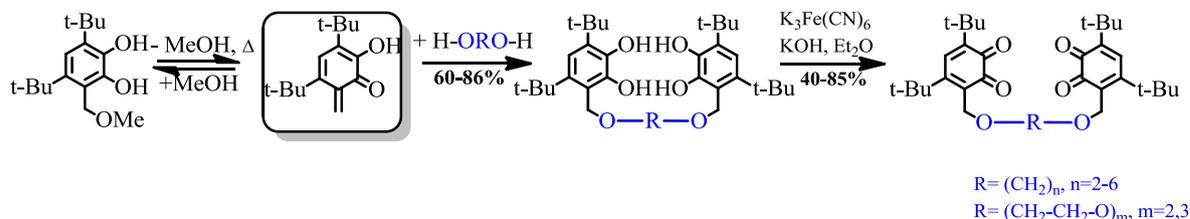


Схема 1

Было синтезировано семь новых биспирокатехинов и соответствующих ди-*о*-бензохинонов. Все полученные соединения охарактеризованы методами ИК, ЯМР-спектроскопии, структуры трех биспирокатехинов и двух ди-*о*-бензохинонов были подтверждены методом РСА. Установлено, что эффективная константа скорости фотовосстановления ди-*о*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилина практически не отличается от таковой в случае 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилбензохинона-1,2. Исследована кинетика фотовосстановления 6,6'-((этан-1,2-диилбис(окси))бис(метилден))бис(3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона) в присутствии *пара*-производных *N,N*-диметиланилина (*p*-X-DMA, X = (CH₃)₂N-, CH₃O-, CH₃-, H(O)C-, Br-, NC-). Показано, что зависимость константы скорости k_H фотовосстановления ди-*о*-бензохинонов в присутствии указанных *N,N*-диметиланилинов от свободной энергии переноса электрона ΔG_e имеет экстремальный характер с максимумом при $\Delta G_e \sim 0$.

Автор

Жиганшина Э. Р.

Руководители

д.х.н. Трифионов А. А.

д.х.н. Чесноков С. А.

27.02.2018

ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫЕ ПИРОКАТЕХИНЫ И ХИНОНЫ. ИХ СИНТЕЗ И РЕАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

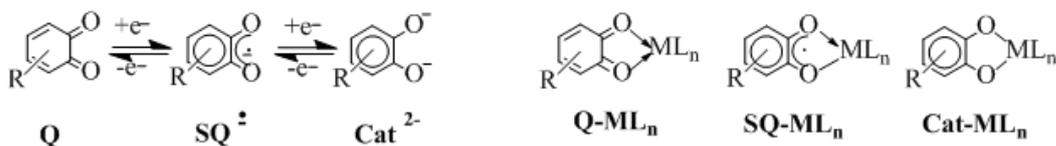
ЛАВРОВ Герман Викторович

аспирант 3-го года

02.00.08. Химия элементоорганических соединений.

Содоклад к работе Жиганшиной Эльнары Ринатовны

Система *o*-бензохинон (Q) - *o*-семихинон (SQH) - пирокатехин (CatH₂) является одной из активно изучаемых органических редокс-систем. Она интересна и многообразна как с точки зрения координационной химии, так и с точки зрения органической химии и химии полимеров. Природные нейромедиаторы - допамин, адреналин и др. – производные пирокатехина; *o*-бензохиноны и пирокатехины входят в состав иницирующих и ингибирующих систем свободно-радикальной (фото)полимеризации [1]. Особое место она занимает в координационной химии. Широко применяются катехолатные лиганды (Cat²⁻), являющиеся бидентатными дианионовыми лигандами с жесткой ароматической системой. Введение *трет*-бутильных групп (пространственных затруднений) в пирокатехиновый фрагмент приводит к стабилизации *o*-хиноновой и *o*-семихиноновой формы. При этом, варьирование донорно-акцепторных свойств заместителей в пирокатехиновом фрагменте позволяет изменять окислительно-восстановительные свойства системы Cat²⁻/Q в широком диапазоне. Это делает пространственно-экранированные *o*-бензохиноны и пирокатехины удобными стартовыми соединениями для синтеза комплексов переходных и непереходных металлов с редокс-активными лигандами, для изучения процессов в координационной сфере металла (спиновая метка) и процессов редокс-изомерии. Помимо способности к редокс-переходам эти соединения обладают ярко выраженной комплексообразующей способностью, что дает возможность расширить количество редокс-переходов и произвести тонкую настройку всей системы за счет введения различных атомов металла. К числу наиболее интересных свойств этих соединений следует отнести присоединение малых молекул (например, катехолат трифенилсурьмы способен обратимо взаимодействовать с кислородом воздуха с образованием эндоперекисного комплекса) [2]. Продемонстрирована возможность окисления воды на биядерных комплексах рутения с пирокатехинами [3] и ряд других интересных свойств.



Список литературы:

1. С. А. Чесноков, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов, О. Н. Мамышева, Ю. В. Чечет, В. И. Неводчиков // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. – 2001. - № 12. – С. 2258 -2263.
2. V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, E. V. Grunova, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Yu. A. Kurskii, L. G. Abakumova // Chem. Eur. J. – 2006. - V. 12. – N. 14. - P. 3916 - 3927.
3. T. Kikuchi, K. Tanaka // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – P. 607-618.

Автор:

Г.В. Лавров 14.03.2018

Основной докладчик:

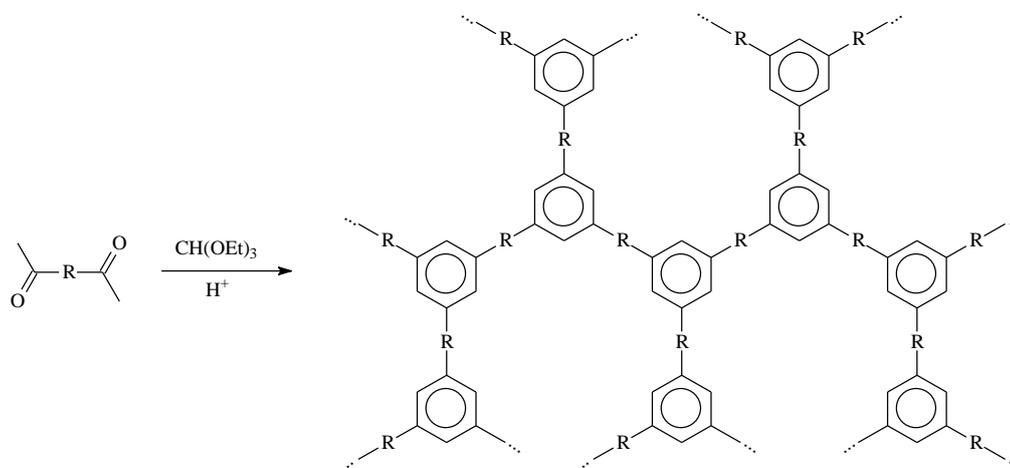
Э.Р. Жиганшина 14.03.2018

МИКРОПОРИСТЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Мартьянова Екатерина Сергеевна

Выпускница Московского технологического университета (МИТХТ) 2018 г.
Лаборатория Стереохимии сорбционных процессов

С целью получения термостойких микропористых полимеров использовали исключительно интересный и простой метод, основанный на тримеризационной полициклоконденсации диацетилароматических соединений [1]. Эта реакция не требует сверхчистых условий и использования дорогостоящих катализаторов. В процессе поликонденсации образуются 1,3,5-тризамещенные бензольные кольца, являющиеся центрами ветвления, и в результате формируется трехмерный полимер, имеющий непрерывную сеть взаимосвязанных внутримолекулярных пустот, образующихся как прямое следствие формы и жесткости фрагментов макромолекулы.



Были синтезированы полифенилены как с чисто фениленовой структурой, так и содержащие флуореновые, аценафтеновые и толановые фрагменты. Полимераналогичными превращениями были получены также пиридин- и имидазолсодержащие полифенилены. О пористости полимеров судили по данным удельной поверхности по БЭТ.

1. Khotina I.A., Shmakova O.E., Baranova D.Yu., Burenkova N.S., Gurskaja A.A., Valetsky P.M., Bronstein L.M. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 8353.

Автор:

/Мартьянова Е.С./

Руководитель:

/Ковалев А.И./

МИКРОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ**СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна**

аспирант 1-го года

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

Содоклад к работе Мартыяновой Екатерины Сергеевны

В последнее время уделяется особое внимание микропористым материалам (материалам с размерами пор менее 2 нм) на основе полимеров. Такие материалы сочетают в себе свойства микропористого материала и технологичность полимера.

Микропористые материалы на основе полимеров синтезируют таким образом, чтобы их внутренняя микропористость (прямое следствие формы и жесткости макромолекулярной цепи) была максимальной [1]. Для этого используют макромолекулярные фрагменты, обладающие высокой жесткостью. Из них получают высокомолекулярную форму, которая зафиксирована во время синтеза и не может самопроизвольно упаковываться в пространстве.

В качестве микропористого материала рассматривают полифенилены, которые получают тримеризационной поликонденсацией диацетилароматических соединений.

Данное литературное исследование посвящено синтезу и применению микропористых материалов на основе полимеров [2-4], одними из которых являются полифенилены. Микропористые материалы за счет своих свойств нашли применение в разных областях. Они могут избирательно принимать и транспортировать молекулы, что позволяет их использовать в качестве мембран и в качестве адсорбентов. На их основе создают мембраны для первапорации, мембраны для нанофильтрации, адсорбенты для обработки воды, адсорбенты для газового хранения. Кроме того, возможно применение в гетерогенном катализе в качестве матрицы для переходных металлов [5].

Возможности применения микропористых материалов на основе полимеров постоянно расширяются. Это приводит к поиску способов синтеза микропористых материалов с целью увеличения их внутренней микропористости.

Список литературы:

1. McKeown N.B., Budd P.M. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 5163.
2. Bengtson G., Neumann S., Filiz V. // *Membranes*. 2017. № 2. P. 28.
3. Ramimoghadam D., MacA Gray E., Webb C.J. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 38. P. 16944.
4. Abbott L.J., Colina C.M. // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 4511.
5. Mackintosh, H. J.; Budd, P. M.; McKeown, N. B. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 573–578.

Автор

Н. В. Столетова

Основной докладчик

Е. С. Мартыянова

15.03.2018

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТИРАЕМОСТИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПВХ И АБС-ПЛАСТИКА

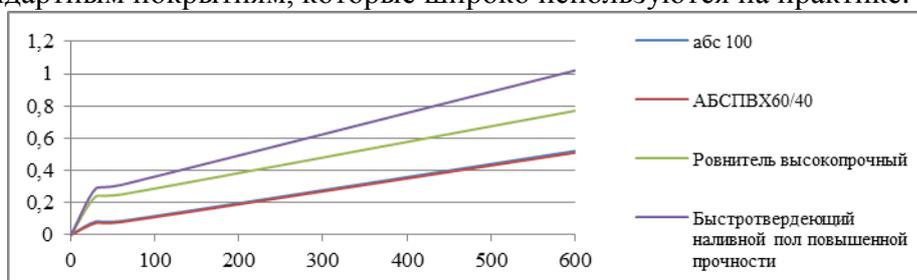
Мацевич Андрей Вячеславович
младший научный сотрудник
лаборатория **Полимерных материалов**

Тест на истирание на абразиметре Табера проводился для того, чтобы оценить устойчивость к истиранию покрытий из материалов полученных на основе смесей АБС-пластика с поливинилхлоридом. Для сравнения был испытан образец на основе АБС пластика без добавок. Результаты показали что смеси содержащие АБС пластик с добавлением ПВХ при содержании 60 ПВХ и 40 АБС обладает меньшей истираемостью, что является положительным фактором при производстве покрытий на основе этой смеси.

В таблице приведены данные по истираемости предложенных нами образцов чистого АБС и смеси АБС/ПВХ в концентрации 40/60.

Наименование смеси:	АБС/ПВХ 40/60	Чистый АБС
m1, масса образца до, г	52,227	58,453
Плотность образца, г/см ³	1,17	1,17
Жесткость абразива, Н**	p100	p100
100 оборотов = 30 метров		
m3, масса образца после 200 циклов испытания, г	52,153	58,370
TAR60,200(m) - истираемость одного образца при 200 циклах, г	0,074	0,083
G60,200(V) - истираемость одного образца по объему износа, см ³	0,06	0,07
G60,200(m/S) - истираемость одного образца по потере массы к поверхности, г/см ²	0,003	0,003
200 оборотов = 60 метров		
m4, масса образца после 1900 циклов испытания, г	52,148	58,368
TAR600,1900(m) - истираемость одного образца при 1900 циклах, г	0,079	0,085
G600,1900(V) - истираемость одного образца по объему износа, см ³	0,07	0,07
G600,1900(m/S) - истираемость одного образца по потере массы к поверхности, г/см ²	0,003	0,003

На рисунке также показаны зависимости истираемости наших образцов и стандартных образцов от длины истирающего пути. Видно, что наши образцы не уступают стандартным покрытиям, которые широко используются на практике.



Таким образом полученные смеси вполне могут найти применение для напольных покрытий поскольку они не только эффективной технология получения и окрашивания, но и малой истираемостью.

Автор:

Подпись

(расшифровка подписи)

Руководитель:

Подпись

(расшифровка подписи),

число

ИСТИРАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ВОЛОДИН Александр Дмитриевич

Аспирант 1-го года обучения

02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Мацеевича Андрея Вячеславовича

Долговечность используемых в современной промышленности и повседневной жизни материалов крайне важна. Большинство современных используемых повседневно материалов обладает сроком службы, превышающим 10 лет. Одним из основных показателей долговечности полимерных материалов и покрытий является истираемость материала. Это важный параметр не только для деталей промышленных установок таких, как турбины [1,2], но и для широко используемых предметов, например напольного покрытия.

Существует несколько основных методов измерения стираемости. Истираемость по Таберу [3] измеряется с помощью установки, представленной на рисунке 1. Образец закрепляется на вращающемся с частотой 60 об/мин диске под абразивными кругами, затем устанавливается требуемая нагрузка (250, 500 или 1000 г). Истираемость по Таберу измеряется в мг (уменьшения массы образца) на 1000 оборотов.

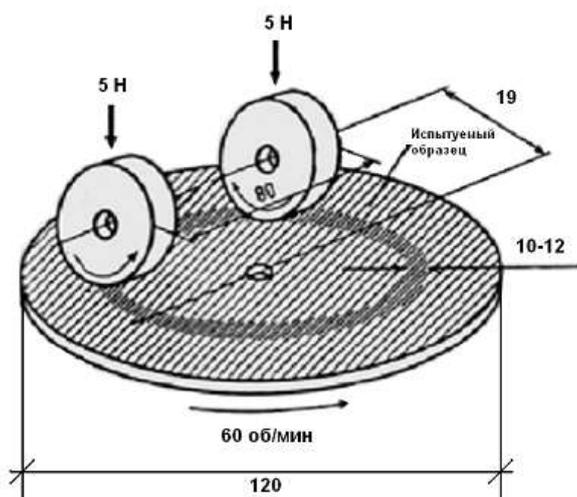


Рисунок 1

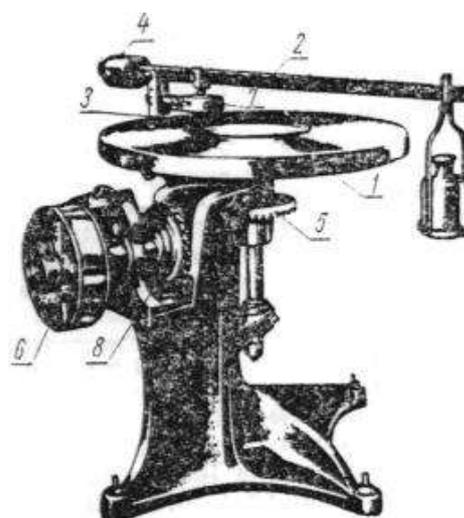


Рисунок 2

Другим способом измерить истираемость является испытание Бёме [4]. По данной методике измеряют потери массы образца в пересчете на площадь соприкасающейся с абразивным кругом поверхности (Рисунок 2). Испытание состоит из 4 циклов, в каждом из которых путь истирания образца составляет 150 м (всего 600 м). Истирание происходит под нагрузкой в 60 Н, со скоростью вращения 30 об/мин.

Список литературы:

1. Yi M. et al. Friction and wear behaviour and abrasability of abradable seal coating // Wear. – 1999. – Vol. 231, № 1. – P. 47–53.
2. Dowson P., Walker M.S., Watson A.P. Development of abradable and rub-tolerant seal materials for application in centrifugal compressors and steam turbines // Seal. Technol.– 2004. – Vol. 2004, № 12. – P. 5–10.
3. ISO 3537:2015
4. ГОСТ 13087-81

Автор:

Основной докладчик:

А.Д.Володин

А.В.Мацеевич

28.03.2018

ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ СРЕДЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Пестрикова Анастасия Александровна
аспирантка 3-ого года обучения
лаборатория **Физической химии полимеров**

Придание гидрофобных свойств различным материалам и изделиям – это актуальная задача с научной и практической точки зрения. Добиться таких свойств можно путем нанесения тонкого водоотталкивающего покрытия на всю поверхность материала. Гидрофобные покрытия получают несколькими способами, например, осаждением из растворителя или распылением. В обоих случаях из-за поверхностного натяжения растворителя и соответствующих капиллярных эффектов в структуре покрытия возникают дефекты, которые негативно сказываются на его гидрофобных и прочностных свойствах. Для устранения описанных недостатков традиционный растворитель можно заменить на сверхкритический диоксид углерода, который не обладает поверхностным натяжением, а его растворяющую способность возможно регулировать, изменяя температуру и давление процесса.

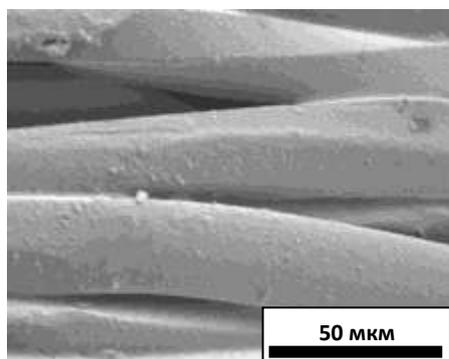


Рис. 2 Микрофотография поверхности ткани, покрытой гидрофобизирующим составом

значений 130-150°. Также были проведены испытания образцов на устойчивость к сухому трению и стирке в воде. Результаты свидетельствуют о высоких водоотталкивающих свойствах полученных композитов.

Цель данной работы – получение гидрофобных покрытий путем осаждения сополимера на хлопко-полиэфирную ткань в процессе его синтеза в среде сверхкритического диоксида углерода.

В ходе работы были разработаны несколько составов сополимеров, а также подобраны оптимальные условия их синтеза. В качестве основных мономеров были выбраны: метиловый и бутиловый эфиры метакриловой кислоты, а сомономеров: акриламид, виниллаурат (Рис. 1а) и винилтриэтоксисилан (Рис. 1б). Последние два мономера выполняют роль гидрофобизирующего компонента.

Размер и форму частиц полученных полимерных порошков, а также морфологию покрытий на ткани (Рис. 2) исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Для оценки водоотталкивающих свойств покрытия были измерены краевые углы смачивания образцов модифицированной ткани, которые достигали

Список публикаций

- [1] Tuzova S.Yu., Nikolaev A.Yu., Nikitin L.N., Pestrikova A.A., Gorbunova I.Yu. Redispersible Polymers Are Prepared in Supercritical Carbon Dioxide *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2015**, Vol. 60, No. 6, pp. 724–728
- [2] Тузова С. Ю., Пестрикова А. А., Никитин Л. Н., Николаев А. Ю., Горбунова И. Ю., Антипов Е. М., Кузьмина М. М. *Способ получения редиспергируемого в воде полимерного порошка*, **2016**, патент РФ № 2594215.

Автор:
Руководитель:

А.А. Пестрикова
Л.Н. Никитин
01.03.2018

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ (СФТ) ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И ИМПРЕГНАЦИИ

АКАТЬЕВ Николай Владимирович
аспирант 2-го года
02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Пестриковой Анастасии Александровны

Особенности сверхкритических сред, такие как практическое отсутствие поверхностного натяжения, низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии, приводят к постепенному вытеснению ими многих традиционных промышленных технологий, в частности процессов диспергирования (измельчения) и импрегнации (пропитки) различных материалов. Существенная зависимость растворяющей способности сверхкритического флюида (СКФ) от термодинамических параметров (температуры и давления), особенно вблизи критической точки, позволяет экспериментально определить и реализовать динамику указанных процессов [1].

Эти методы особенно подходят для обработки химически, термически и физически нестабильных веществ таких, как биологические, взрывчатые, красящие соединения, пищевые ингредиенты, фармацевтические препараты. СФТ, такие как SAS (Supercritical Anti-Solvent), RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions) и их модификации, позволяют получать мелкодисперсные, гомогенные порошки с определенными физико-химическими свойствами, контролируемой морфологией и размерами частиц (рис.1). Немаловажным фактором является экологическая безопасность и удобство реализации таких процессов в промышленных условиях [2,3].

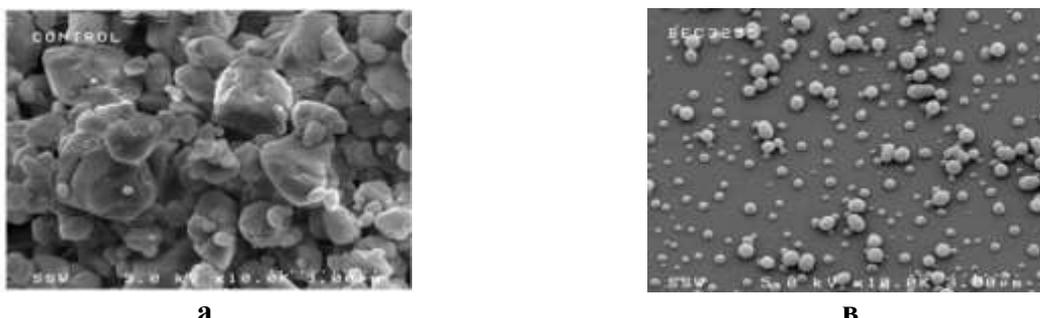


Рис. 1 Электронная микрофотография частиц препарата Beclomethasone dipropionate (BECD) (препарат для лечения астмы) **а)** до и **в)** после RESS-процесса (увеличение в 10000 раз).

В силу своих уникальных свойств, сверхкритический флюид заполняет весь предоставленный ему объем и способен проникать в любые открытые поры, что находит все более широкое применение в процессах импрегнации полимерных материалов наполнителями и модификаторами. При этом внедряемый в матрицу материал должен иметь достаточно низкую летучесть, чтобы сохраниться внутри полимера в процессе удаления сверхкритического флюида и иметь хорошую растворимость в последнем [3,4].

Наиболее широко для этих целей применяется сверхкритический диоксид углерода (scCO_2) поскольку он легкодоступен, нетоксичен, химически инертен и имеет удобные сверхкритические параметры ($P = 72,8$ атм, $T = 31,1^\circ\text{C}$).

Список литературы:

1. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. «Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров» Казань, ФЭН, 2000. - 320 с.
2. Andrew I. Cooper *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 207-234
3. Z. Knez et al. *Energy*, **2014**, *77*, 235-243
4. A. Martin, M.J. Cocero *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2008**, *60*, 339–350

Автор: _____

Н.В.Акатьев

Основной докладчик: _____

А.А.Пестрикова
15.03.2018

ОПТИМИЗАЦИЯ ТВЁРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ФЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХСШИТОГО СОРБЕНТА ОГРАНИЧЕННОГО ДОСТУПА

ПОПОВ Александр Юриевич

аспирант 3-го года

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов

Микропористые сверхсшитые полистирольные сорбенты являются отличным материалом ограниченного доступа (Restricted access materials - RAM). Они прекрасно сорбируют гидрофильные и гидрофобные органические молекулы и абсолютно не сорбируют глобулярные белки, даже такие небольшие как цитохром.

Целью данной работы является оптимизация процесса твердофазной экстракции (ТФЭ) фенилкарбонновых кислот (ФКК) из модельных водных растворов и плазмы крови. Для решения этой задачи был синтезирован ряд сверхсшитых сорбентов ограниченного доступа на основе гелевых сополимеров стирола, содержащих 1-3% ДВБ, которые были дополнительно сшиты на 100% - 200%. По 30мг синтезированных сорбентов были упакованы в картриджи ТФЭ собственной конструкции (рис. 1). Полученные патроны ТФЭ не ухудшают свои свойства при многократном использовании. Предварительные тесты показали, что наиболее перспективны сорбенты, содержащие 2% ДВБ, в них сочетаются высокие адсорбционные свойства и хорошая проницаемость, даже для такой густой матрицы как сыворотка крови.

Важной сорбционной характеристикой, которая определяет возможный предел концентрирования пробы, является объём проскока. Объём проскока — это тот объём пробы, который можно пропустить через патрон с потерей анализа не более 1%. Объём проскока зависит от концентрации раствора и скорости пропускания пробы. Для изучения этих зависимостей были сняты кривые проскока гидрофильной 3,4-дигидроксibenзойной кислоты и гидрофобной 3-фенилпропионовой кислоты (маркеры сепсиса). Для получения кривых проскока через кондиционированный патрон с сорбентом пропускался раствор ФКК, и замерялась концентрация кислоты в выходящем из патрона растворе спектрофотометрическим методом (рис. 2). Объём проскока 3,4-дигидроксibenзойной кислоты при концентрации 5×10^{-5} М и скорости потока 0,5 мл/мин увеличивается с повышением степени дополнительной сшивки от 100% до 150%, а затем до 200%, и равен 1.4, 5.6 и 9.2 мл соответственно. Объём проскока 3-фенилпропионовой кислоты в этих условиях составляет 40-50 мл для всех сорбентов.



Рисунок 1. Патрон для ТФЭ.

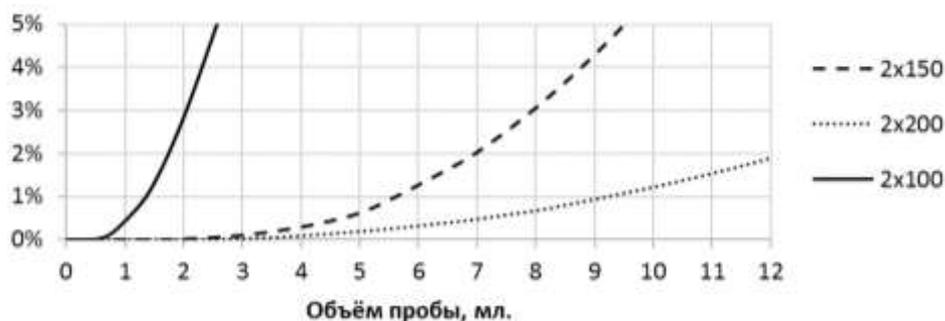


Рисунок 2. Кривые проскока 3,4 дигидроксibenзойной кислоты, 5×10^{-5} М, 0,5 мл/мин, 220нм.

Список публикаций

- [1] Попов А.Ю., Блинникова З.К. и др. // *Сорб. и хром. процессы*, **2017**, Т17, №27, 183-189.
[2] Попов А.Ю., Блинникова З.К., Цюрупа М.П., и др. // *Высокомол. Соед.*, в печати.

Автор (Подпись)

А.Ю. Попов

Руководитель(и) (Подпись)

М.П. Цюрупа

МАТЕРИАЛЫ ОГРАНИЧЕННОГО ДОСТУПА ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Егоров Александр Сергеевич

Органическая химия (02.00.03)

Аспирант 3-го года обучения

содоклад к работе Попова Александра Юриевича

Определение экзогенных и эндогенных соединений из биологических образцов непростая задача, главным образом из-за наличия макромолекул, которые являются соединениями, несовместимыми с большинством аналитических методов, вызывающие забивание хроматографических колонок и снижения эффективности разделения. Кроме того, белки могут адсорбироваться на обычных твердых экстракционных сорбентах, используемых при подготовке образцов, уменьшая их адсорбционную активность и селективность.

Традиционные и простые методы для отделения белков от биологических образцов приводят к потере некоторых аналитов из-за совместного осаждения. Из-за этого в настоящее время ведутся разработки новых методов, позволяющих эффективно отделить белки от биологических проб. Наиболее перспективным и простым подходом является применение ТФЭ с использованием материалов ограниченного доступа (Restricted access materials - RAMs) которые сорбируют низкомолекулярные органические аналиты и не сорбируют биополимеры.

Традиционные материалы ограниченного доступа (RAMs) - представляют собой сорбенты с адсорбционно активной внутренней поверхностью которая не доступна белкам. Эти материалы были получены на основе обычных сорбентов (например, полимеров, углеродных нанотрубок, активного углерода и материалов на основе силикагеля) путем модифицирования внешней поверхности, а также поверхности крупных пор, доступной для белков, гидрофильными группами, исключая при этом сорбцию белков из водных растворов. При этом недоступная для биополимеров поверхность была относительно гидрофобной для хорошего связывания органических аналитов (Рис. 1).

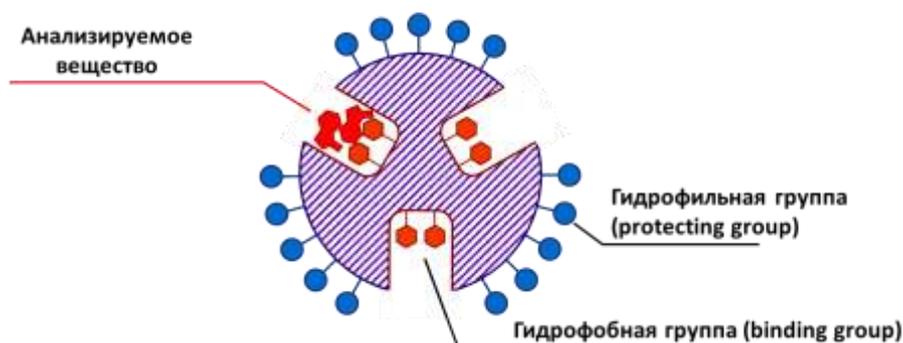


Рисунок 1. Комплекс RAM на основе модифицированного силикагеля с аналитом.

Иным типом являются супрамолекулярные растворители (SUPRASs), которые также использовались в качестве RAMs из-за их свойства образовывать нерастворимый комплексы с белками и образовывать мицеллы с целевым аналитом.

Поэтому, в связи с актуальностью RAMs, в данном содокладе представлены обзор различных типов этих сорбентов и области их применения [1].

Список литературы

1. H.D. de Faria, L.C. de Carvalho Abrão et al. // *Analytica Chimica Acta*, **2017**, V. 959, pp. 43-65

МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

СЕРКОВА Елена Сергеевна
младший научный сотрудник
лаборатория **Макромолекулярной химии**

В настоящее время мировой нефтехимический рынок сталкивается с увеличивающимся спросом потребителей на качественную продукцию с одной стороны и необходимостью снижения экологического воздействия, обеспечения устойчивого развития производства и промышленной безопасности – с другой. В связи с этим поиск путей создания эффективных катализаторов для получения важных химических продуктов из биоресурсов представляется актуальной и важной задачей.

Целью данного этапа диссертационного исследования являлась разработка эффективных магнитоотделяемых катализаторов для производства метанола из синтез-газа. Для достижения поставленной цели необходимо было провести синтез катализаторов, охарактеризовать и протестировать их.

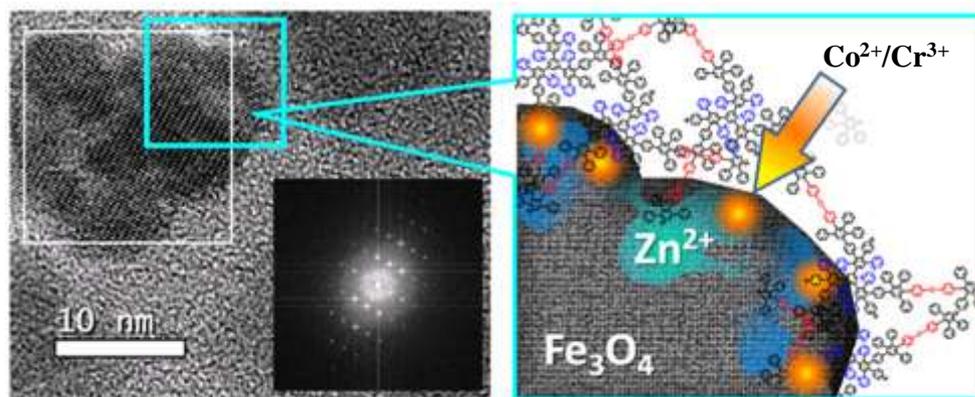


Рисунок 1. Микрофотография ПЭМ высокого разрешения магнитоотделяемых нанокатализаторов на основе сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров

Формирование цинксодержащих магнитных наночастиц происходило в присутствии термостабильного сверхразветвленного пиридилфениленового полимера, полученного на ранних этапах выполнения диссертации [1]. В качестве магнитной составляющей выступали наночастицы оксида железа, а в качестве каталитической – наночастицы оксида цинка, допированные кобальтом и хромом. Синтезированные катализаторы проявляли высокую активность в процессе синтеза метанола из синтез-газа; скорость аккумуляирования метанола на порядок превышала скорость аккумуляирования метанола при катализе наночастицами Cu и ZnO на оксиде алюминия. Кроме того, полученные нанокатализаторы эффективно отделялись из раствора при приложении внешнего магнитного поля, что позволило использовать их в пяти последовательных каталитических циклах без потери активности в процессе конверсии синтез-газа в метанол [2].

Список публикаций

- [1] Kuchkina N.V., Zinatullina M.S., Serkova E.S., Vlasov P.S., Peregodov A.S., Shifrina Z.B. *RSC Adv*, **2015**, 120 (5), 99510-99516.
- [2] Baird N., Losovyy Y.B., Kuchkina N.V., Serkova E.S., Lependina O.L., Sulman M.G., Shifrina Z.B., Bronstein L.M. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, 9, 2285-2294.

Автор:

Е.С. Серкова

Руководитель:

д.х.н. З.Б. Шифрина, 27.02.2018

МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СТРУКТУР ДЕНДРИТНОГО ТИПА

ВОРОНОВА Евгения Дмитриевна

аспирант 3-го года

02.00.04 «Физическая химия», 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Серковой Елены Сергеевны

Большинство химических процессов являются каталитическими, поэтому одной из актуальных на сегодняшний день задач является разработка катализаторов, безопасных с экологической точки зрения. Катализаторы принято разделять на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные катализаторы обеспечивают высокую активность и селективность [1], однако появляется проблема со сложностью выделения их из реакционной среды. В гетерогенном катализе достигается эффективное отделение катализатора, допускающее его повторное использование в цикле, но по сравнению с гомогенными аналогами их каталитическая активность значительно ниже [2].

Для сочетания преимуществ гомогенного и гетерогенного катализа известны два подхода: нанесение катализатора на наноразмерную магнитную подложку [4] и стабилизация каталитической частицы структурой дендритного типа [5].

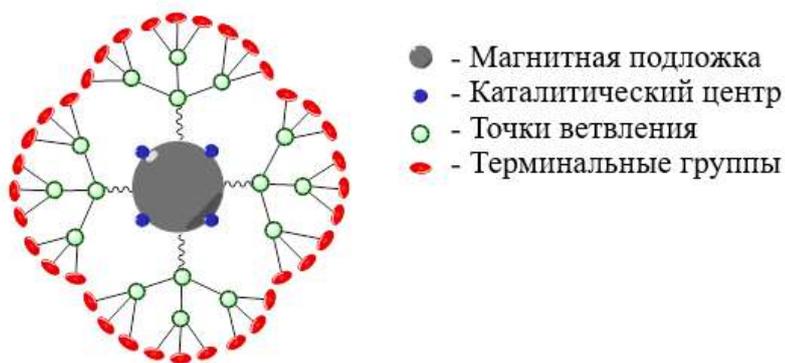


Рисунок 1 – Схематическое изображение гибридной каталитической системы

Создание же гибридных катализаторов на основе магнитной подложки и привитых дендритных лигандов способствует легкому отделению частиц с помощью внешнего магнита за счет магнитной составляющей и стабилизации каталитических частиц за счет дендритной составляющей. Интерес к подобным системам продолжает активно расти, и они уже выступают в качестве альтернативы традиционным катализаторам.

Список литературы:

1. Astruc, D. *Organometallic Chemistry and Catalysis*; Springer: Berlin, 2007.
2. Somorjai, G. A.; Li, Y. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2010.
3. Rossi, L. M.; Costa, N. J. S.; Silva, F. P.; Wojcieszak, R. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chem.* 2014, 16, 2906–2933. Wang, D.;
4. Astruc, D. Dendritic catalysis – Basic concepts and recent trends. *Coord. Chem. Rev.* 2013, 257, 2317–2334.

Автор: _____

Е.Д.Воронова

Основной докладчик: _____

Е.С.Серкова

28.03.2018

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

ЧЕКУРОВ Кирилл Евгеньевич

Аспирант 3-го года

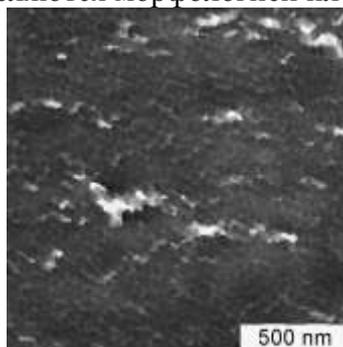
лаборатория Физической химии полимеров

Фторсодержащие полимеры в последнее время привлекают внимание исследователей не только благодаря их термической и химической стойкости, устойчивостью к износу и старению, но и плохой смачиваемостью в водных и органических средах. Низкая поверхностная энергия и высокие значения углов смачивания фторсодержащих полимеров делают их весьма перспективными для создания омнифобных покрытий, обладающих способностью к самоочищению от неорганических и органических загрязнений, а также антиобледенительными свойствами. Для создания покрытий, пленок и других изделий с требуемыми свойствами необходимы фторсодержащие (со)полимеры с точно известной структурой и молекулярно-массовыми (ММ) характеристиками.

Цель настоящей работы состояла в синтезе фторсодержащих диблок-сополимеров 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и 2-гидроксиметилметакрилата (ГЭМА) с требуемыми ММ характеристиками, а также в исследовании влияния их структуры на морфологию и репеллентные свойства пленок.

Синтез сополимеров проводился методом двухстадийной псевдоживой радикальной полимеризации с обратной передачей цепи по механизму присоединение-фрагментация. Получены диблок-сополимеры ПГПМА (ПГЭМА)-блок-ПФС различного состава, имеющие как узкое, так и широкое молекулярно-массовое распределение отдельных блоков.

Исследование морфологии пленок фторсодержащих диблок-сополимеров методом ПЭМ показало, что в расплавах диблок-сополимеров формируются различные наноструктуры. Репеллентные свойства поверхностей пленок полимеров изучены методом смачивания. Установлено, что репеллентные свойства сополимеров с различным содержанием ПФС-звеньев, определяются морфологией пленок.



Список публикаций

- [1] Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Благодатских И.В., Муранов А.В., Локшин Б.В., Перегудов А.С., Абрамчук С.С., Грицкова И.А., Хохлов. А.Р. “Контролируемая полимеризация 2,3,4,5,6-пентафторстирола”. Высокомолекулярные соединения, отправлена в печать.

Автор:

К.Е.Чекуров

Руководитель:

к.х.н. А.И.Барабанова

МИКРОФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В РАСПЛАВАХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна

Студентка 6 курса МГУ (МИТХТ)

02.00.08 – Химия элементарорганических соединений

Содоклад к работе Чекурова Кирилла Евгеньевича

Наноструктурированные материалы представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Они имеют большой потенциал применения, в частности в фотонике, а также в качестве ультратонких фильтров, темплатов для металлических нанопроводов, адресной доставки лекарственных средств и в других наукоемких областях техники. Особенно интересны самоорганизующиеся материалы с четко заданной степенью анизотропии.

Самоорганизация различных дифильных объектов на молекулярном уровне объясняется двумя факторами. С одной стороны, малая энтропия смешения структурных единиц молекулы (их несовместимость), предполагает фазовое разделение. С другой стороны, ковалентно связанные структурные фрагменты не способны образовать макро-фазы. Таким образом возникает микрофазовое разделение различной морфологии.

Так, в расплавах амфифильных полимеров, в частности диблок-сополимеров (АВ), возможно образование сферических, цилиндрических, гироидных или ламеллярных наноструктур (рис. 1, 1-4 соответственно). Характер микрофазового разделения в этом случае определяется тремя факторами: соотношением А- и В-блоков, общей степенью полимеризации и параметром взаимодействия (обратно пропорционален температуре образца). Таким образом, при заданной структуре А- и В-звеньев и при неизменной температуре характер микрофазового разделения определяется степенями полимеризации блоков и общей степенью полимеризации, а следовательно, напрямую зависит от молекулярно-массовых характеристик образца.

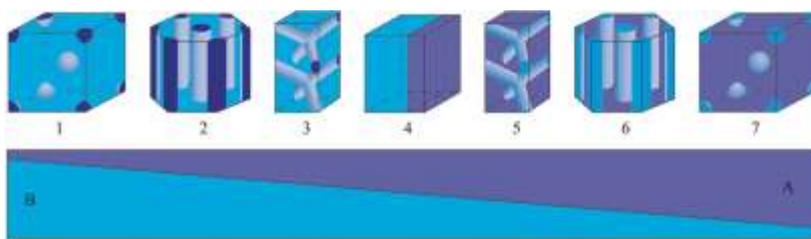


Рисунок 1 – Морфологии диблок-сополимеров АВ

Список литературы

1. Leibler L. Theory of microphase separation in block copolymers //Macromolecules. – 1980. – Т. 13. – №. 6. – С. 1602-1617.
2. Mai Y., Eisenberg A. Self-assembly of block copolymers //Chemical Society Reviews. – 2012. – Т. 41. – №. 18. – С. 5969-5985.

Автор: _____

И.К. Гончарова

Основной докладчик: _____

К.Е. Чекуров
15.03.18

*Секция
«Органическая и биоорганическая
химия»*

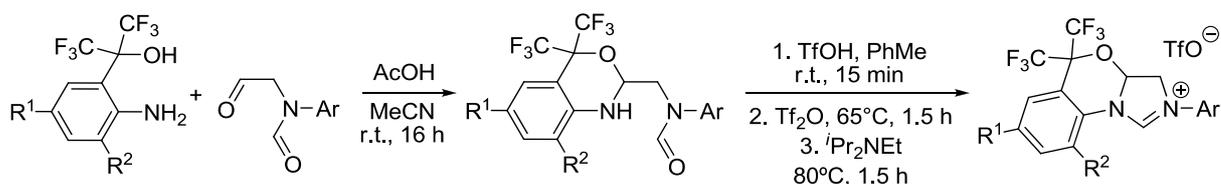
РУТЕНИЕВЫЕ И МЕДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ТРИЦИКЛИЧЕСКИМИ ННС-ЛИГАНДАМИ

АКМАЛОВ Тимур Рикзаевич
аспирант 2-го года
лаборатория Экологической химии

Недавний прогресс в разработке новых катализаторов на основе переходных металлов связан главным образом с модификациями *N*-гетероциклических карбеновых (ННС) лигандов, благодаря их уникальным стерическим и электронным свойствам. К настоящему времени ННС-комплексы широко распространены в катализе, они используются во многих реакциях кросс-сочетания и метатезиса. Наличие асимметрии и атомов фтора в ННС-фрагменте способно существенным образом повысить реакционную способность, селективность и устойчивость комплексов. Таким образом, на сегодня остается актуальной задача разработки эффективных методов синтеза несимметричных, фторсодержащих *N*-гетероциклических карбеновых комплексов и исследования их каталитической активности.

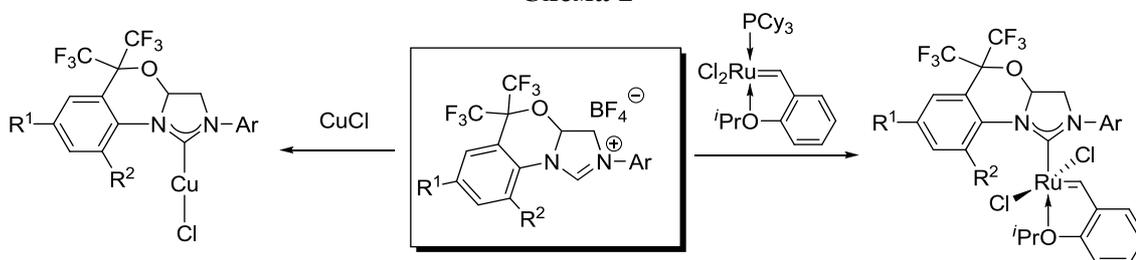
Нам удалось разработать оригинальный трехстадийный синтез предшественников несимметричных ННС-лигандов, содержащих шестичленный оксазиновый фрагмент (схема 1).

Схема 1



Далее была синтезирована серия стабильных рутениевых и медных комплексов (схема 2), структура которых была установлена с помощью современных физико-химических методов, а также рентгеноструктурным анализом. Каталитическая активность полученных комплексов была исследована в различных реакциях метатезиса олефинов и в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к ацетилену.

Схема 2



Руководитель:

зав. лабораторией, д.х.н. С. Н. Осипов

Автор:

Т. Р. Акмалов
27.02.18

МЕТАТЕЗИС ОЛЕФИНОВ. ИСТОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

ДЕНИСОВ Глеб Леонидович

аспирант 1-го года

02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Акмалова Тимура Рикзаевича

Вся современная химическая промышленность основана на применении каталитических свойств комплексов переходных металлов. Одной из важнейших вех в развитии области металлокомплексного катализа является реакция метатезиса олефинов и их производных, которая активно используется как при синтезе полимерных материалов, так и лекарственных препаратов. Внедрение этой реакции упростило, а в ряде случаев в принципе сделала возможным синтез некоторых веществ.

История первых катализаторов реакции метатезиса на основе *d*-металлов начинается еще в 30-х годах. Однако основной вклад позже внесли Р. Граббс, Р. Шрок и И. Шовен, за что в 2005 году были награждены Нобелевской премией по химии [1]. Полученные катализаторы неоднократно подвергались различным модификациям и видоизменениям лигандного окружения с центральным атомом рутения. Впоследствии полученные комплексы стали более востребованы и коммерчески доступны, теперь известные как катализаторы Граббса I и II поколения, а также катализаторы Ховейда, Грелы и т.д. [2]

В зависимости от используемых субстратов и условий проведения реакций, принято разделять реакцию метатезиса на следующие типы:

- селф-метатезис;
- кросс-метатезис;
- метатезис с замыканием/размыканием цикла;
- полимеризация с раскрытием цикла;
- ен-иновый метатезис.

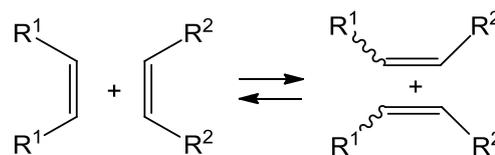


Рисунок 1. Схема метатезиса олефинов.

Недавние достижения в разработке новых катализаторов метатезиса на основе рутения связаны главным образом с модификацией N-гетероциклического карбенового (NHC) лиганда в уже известных комплексах Граббса и Ховейда, которая позволяет непосредственно влиять на эффективность катализаторов. Например, варьирование электронных и стерических свойств заместителей у атомов азота способно значительно менять реакционную способность, стабильность и селективность катализаторов [3,4].

Самые передовые разработки связаны с синтезом несимметричных NHC-лигандов и изучение каталитических свойств их комплексов с ионом рутения [5].

Список литературы:

1. Grubbs R., Handbook of Metathesis, Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
2. Kingsbury J.S., Harrity J.P.A., Bonitatebus P.J., Hoveyda A.H. // *J. Am. Chem. Soc.* - **1999**. – Vol. 121 (4). – P. 791–799.
3. Глушков В.А. // Вестник Пермского научного центра – **2012**. – Vol. 48 (6). – P.818
4. Weskamp T., Schattenmann W.C., Spiegler M., Herrmann W.A. // *Angew. Chem.* – **1998**. - Vol 37. – P. 2490–2493.
5. Masoud S.M., Mailyan A.K., Dorcet V., Roisnel T., Dixneuf P.H., Bruneau C., Osipov S. // *Organometallics* – **2015**. – Vol. 34 (11). – P. 2305–2313

Автор:

Г.Л. Денисов

Основной докладчик:

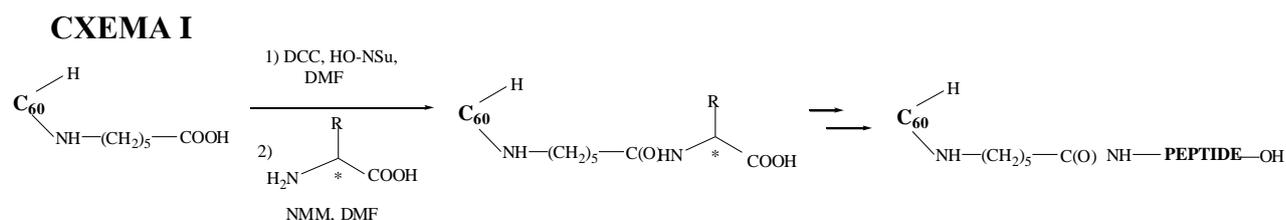
Т.Р. Акмалов

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА РАСТЕНИЯ

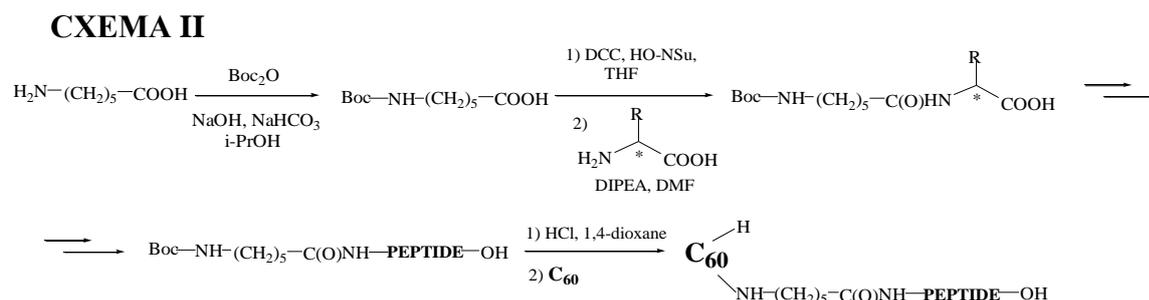
Егоров Александр Сергеевич
аспирант 3-го года
лаборатория Гетероцепных полимеров

В последнее время фуллерен C₆₀ и его производные исследуются как физиологически активные соединения благодаря широкому спектру их биологического действия, например, ингибирование ферментов, цитотоксичность, генотоксичность, антимикробная, иммунологическая, мембранотропная, антиоксидантная активности. Следует отметить, что несмотря на масштабные исследования по физиологическому действию этих соединений на животных и клетки человека, сравнительно мало уделено внимания в отношении физиологического эффекта в отношении растений.

Реализованы два подхода к синтезу производных фуллерена. В рамках первого подхода ε-аминокапроновая кислота была присоединена к фуллерену C₆₀ по аминогруппе. На следующем этапе к полученному аддукту с C-конца наращивали олигопептидную цепь посредством карбодиимного метода с применением тактики активированных N-гидроксисукцинимидных эфиров.



Другой синтетический подход предполагал введение Boc-защиты на аминогруппу ε-аминокапроновой кислоты и последующее наращивание пептидной цепи по карбоксильной группе посредством упомянутого выше метода активированных эфиров и присоединение полученного олигопептида к фуллерену после удаления Boc-защиты в кислой среде.



Все полученные промежуточные и целевые соединения были охарактеризованы методами ¹H, ¹³C-ЯМР, ИК- и УФ- спектроскопией, методом КД, а также масс-спектрометрией.

Полученные олигопептиды отправлены на испытания на проращивание семян белокочанной капусты и яровой пшеницы.

Автор:

Егоров А.С.

Руководитель:

проф., д.х.н. Ямсков И.А.
27.02.2018

ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ АМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

АНДРОПОВА Ульяна Сергеевна

младший научный сотрудник

02.00.06 Высокмолекулярные соединения

содоклад к работе Егорова Александра Сергеевича

В настоящее время производные фуллерена C₆₀ привлекают особое внимание благодаря своим разнообразным биологически активным свойствам. Особый интерес для исследований представляют производные фуллерена, содержащие в своей структуре аминокислотные фрагменты, обеспечивающие приемлемую растворимость соединений в воде и физиологических средах. При варьировании аддендов, присоединяемых к сфероиду фуллерена, производные фуллерена C₆₀ приобретают амфифильные и стереоспецифичные мембранотропные свойства, а также проявляют антиоксидантную и противомикробную активность.

Широко известна противовирусная активность производных фуллеренов. В работе [1] было показано, что производные фуллеренов способны ингибировать ВИЧ-протеазу, встраиваясь в активный центр фермента. Так же в присутствии кислорода и при облучении соединения фуллерена способны оказывать цитотоксический эффект на опухолевые клетки, разрывая их цепь ДНК. Котельниковым и соавторами в работе [2] были обнаружены и исследованы противовирусные, противоопухолевые, кардиотропные, антиоксидантные и фотодинамические свойства новых наноструктур, а так же показана вирусолитическая активность аминокислотных производных фуллеренов, приводящая к гибели вируса герпеса первого типа.

Существуют работы, в которых была установлена антибактериальная и противогрибковая активности производных фуллерена. К примеру, в работе [3] были протестированы катионные производные фуллерена, содержащие пептиды, на их противомикробные активности. Они проявили специфическую активность против грамположительной бактерии *S. aureus*, а также лизированных эритроцитов.

Так же была показана мембранотропная активность. В работе [4] с помощью потенциалчувствительных зондов установлено, что водорастворимые аминокислотные производные фуллерена C₆₀ — C₆₀-Pro, C₆₀-ε-аминокапроновая кислота и C₆₀-Arg способны проникать в своей ионизированной форме через биологические мембраны и тем самым вызывать их деполаризацию.

Список литературы:

1. Friedman, S. H. Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives: Model building studies and experimental verification / S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115, Iss. 15. – P. 6506–6509.
2. Котельников А. И. и др. Гибридные наноструктуры на основе фуллеренов для применения в медицине // Альманах клинической медицины. – 2008. – №. 17-2.
3. Pantarotto, D. Solid-phase synthesis of fullerene-peptides / D. Pantarotto, A. Bianco, F. Pellarini et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124, Iss. 42. – P. 12543–12549.
4. Андреев И. М. и др. Аминокислотные производные фуллерена C₆₀ ведут себя как липофильные ионы, проникающие через биологические мембраны // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – №. 4. – С. 658-660.

Автор:

Основной докладчик:

Андропова У.С., 11.03.2018

Егоров А.С., 13.03.2018

ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ БЕЗ ВНЕШНЕГО ИСТОЧНИКА ВОДОРОДА

ПОДЪЯЧЕВА Евгения Сергеевна

аспирант 1-го года

группа Эффективного катализа

Восстановительное деоксигенирование представляет большой интерес в промышленных процессах переработки синтетического топлива и биомассы. Содержание кислорода в биомассе может достигать 50%. Удаление кислорода способствует улучшению характеристик топлива и препятствует дезактивации катализаторов при гидроочистке.

Целью данного исследования является разработка одностадийного процесса каталитического деоксигенирования без внешнего источника водорода с использованием CO в качестве восстановительного агента.

Одним из направлений работы стало деоксигенирование N-оксидов третичных аминов. На примере N-оксида N,N-диметиланилина было показано, что в данном случае реакция протекает с высокой эффективностью за короткое время (Схема 1).

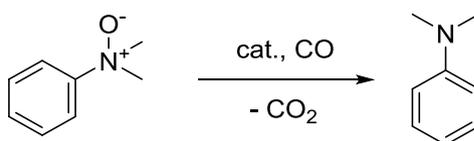


Схема 1. Деоксигенирование N-оксида-N,N-диметиланилина

Вторым направлением работы является деоксигенирование бензиловых спиртов. В связи с коммерческой доступностью и легкостью интерпретации спектров ЯМР для изучения в качестве модельного субстрата был выбран 4-метоксибензиловый спирт. В данном процессе наблюдалось образование сложной смеси продуктов. Было исследовано влияние условий реакции на направление процесса (Схема 2).

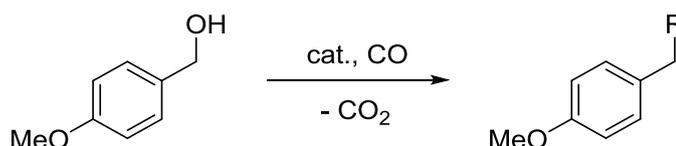


Схема 2. Деоксигенирование 4-метоксибензилового спирта

В опубликованных работах нашей группы приводится предполагаемый механизм восстановительного аминирования, согласно которому удаление OH является одной из стадий каталитического цикла. Как было показано ранее карбонил железа является эффективным альтернативным источником CO. Таким образом, третьей частью работы стала проверка возможности синтеза предшественника антигистаминного препарата циклизина, являющегося блокатором гистаминового H₁-рецептора. (Схема 3).

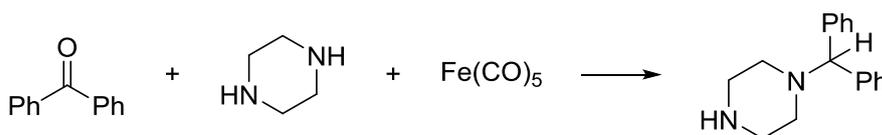


Схема 3. Синтез предшественника циклизина

Автор
Руководитель

Е.С. Подъячева
с.н.с., к.х.н. Д.А. Чусов
27.02.2018

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ

ЖИГАНШИНА Эльнара Ринатовна

аспирант 1-го года

02.00.06. Химия высокомолекулярных соединений.

Содоклад к работе Подъячевой Евгении Сергеевны

Процесс деоксигенирования кислородсодержащих соединений приобрел большой интерес в органической химии в последние десятилетия, благодаря использованию для переработки сырья в биотопливо, а также для удаления гидроксильных групп при синтезе природных соединений. В промышленности для переработки углеводов, полученных из природных ресурсов, в алканы используются неселективные методы расщепления связи C-O [1]. В лабораторной практике важной задачей является разработка хемоселективных методов диоксигенирования, позволяющих проводить реакции с атомарной точностью.

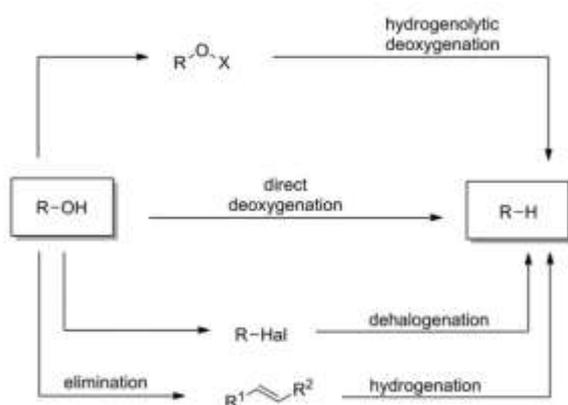


Рис. 1. Синтетические пути для деоксигенирования спиртов

Наиболее ценными являются такие методы, в которых деоксигенирование проходит не только селективно, но, кроме того, функциональные группы, входящие в состав реагентов не затрагиваются. На рисунке 1 показаны основные синтетические пути деоксигенирования спиртов. Существует несколько разных двухстадийных последовательностей. Одна из них включает элиминирование с последующим гидрированием полученной C=C связи [2]. Второй вариант заключается в превращении OH-группы в подходящую уходящую группу, которую удаляют на второй стадии [3]. Также широко используется стратегия замещения OH-группы на галоген с последующим дегалогенированием [4]. Но наиболее эффективным подходом является

деооксигенирование с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе Pd, Ni, Ru, Rh.

Список литературы:

1. A. M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angew. Chem.* 2012, 124, 2614–2654;
2. M. B. Smith, in: *Compendium of Organic Synthetic Methods*, Wiley, Hoboken, NJ, 2009, vol. 12, p. 289–305;
3. A. Mori, T. Mizusaki, T. Ikawa, T. Maegawa, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 1432–1441
4. I. T. Harrison, S. Harrison, in: *Compendium of Organic Synthetic Methods*, Wiley, Hoboken, NJ, 2006, vol. 1, p. 329–356;

Автор:

Э.Р. Жиганшина

14.03.2018

Основной докладчик:

Е.С. Подъячева

28.03.2018

АМИДОАЛКИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИМИ α -ГИДРОКСИАЛКИЛАМИДАМИ В СИНТЕЗЕ БИСГЕТЕРОЦИКЛОВ

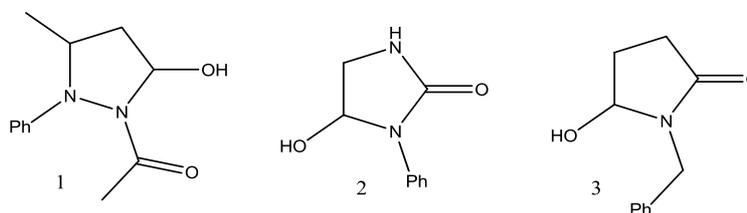
ПРОТОПОПОВА Полина Сергеевна

аспирант 3-го года

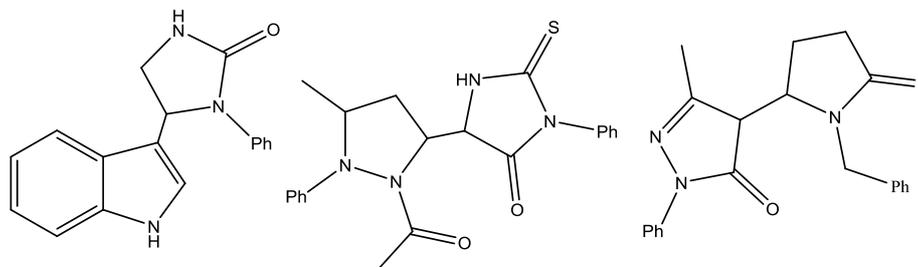
лаборатория Гомолитических реакций элементоорганических соединений

Сравнительно малоизученные, но тем не менее достаточно доступные, относящиеся к ряду амидоацеталей циклические α -гидроксиалкиламидамы, ранее использованы для осуществления реакций с рядом простых сильных нуклеофилов, такими как амины и нитроалканы. Соединения данного класса испытаны нами на возможность введения в них реакцией амидоалкилирования более сложных фармакологически значимых гетероциклических фрагментов, что позволяет получить ранее недоступные вещества с потенциальной физиологической активностью.

С этой целью были получены циклические α -гидроксиалкиламидамы содержащие амидную группу как в *экзо*-положении относительно кольца (структура 1), так и в *эндо*-положении (структуры 2 и 3):



Поскольку амидоацетали являются слабыми электрофилами, в качестве подходящих субстратов для образования связи С–С оказались, в основном, ароматические соединения с донорными заместителями. Нами проведено амидоалкилирование π -донорных ароматических и родственных, обладающих высокой СН-кислотностью, гетероциклических соединений. Получена серия бисгетероциклов (см. ряд примеров ниже), строение которых установлено физико-химическими методами исследования.



Предлагаемый подход перспективен как в фармакологическом, так и в синтетическом аспектах, поскольку открывает путь к получению ряда недоступных ранее полифункциональных гетероциклов.

Список публикаций

- [1] Свиридова Л.А., Тавторкин А.Н., Шалынина Н.А., Ворожцов Н.И., Протопопова П.С., Урмамбетова Ж.С., Кочетков К.А. *Изв. АН., Сер. Хим.*, **2015**, 5, 1078 - 1082.
- [2] Галкина М.А., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Амбарцумян А.А., Протопопова П.С., Сайфутярова А.Э., Урюпин А.Б., Брель В.К., Кочетков К.А. *Изв. АН., Сер. Хим.*, **2016**, 7, 1855-1858.
- [3] Kochetkov K.A., Abbasov V.M., Sviridova L.A., Protopopova P.S., Talybov G M., Mamedbeyli E.G. *Processes of Petrochemistry and Oil-refining*, **2016**, 17(3), 182–193.
- [4] Sadovoy A. V., Kattsyna V. V., Nikitina V. N., Protopopova P. S., Nelyubina Y. V., Pavlov A. A., Kochetkov K. A., Sviridova L. A., *Int.J. Org. Chem.*, **2018**, in print.

Автор

асп П.С. Протопопова

Руководитель

дхн К.А. Кочетков

27.02.2018

РЕАКЦИИ π -ДОНОРНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ СО СЛАБЫМИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

ГОРОШКОВ Михаил Владимирович

аспирант 3-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Протопоповой Полины Сергеевны

Химия гетероциклических соединений – одно из ведущих направлений органической химии. Гетероциклические соединения различной природы служат основой многих природных и синтетических биологически активных веществ, а также обладают целым рядом других полезных свойств; многие из них применяются в качестве органических полупроводников, фотоактивных материалов, антиоксидантов, присадок к топливам и т.д.

Наряду с большой практической значимостью гетероциклические соединения представляют теоретический интерес как модели для изучения взаимосвязи химических свойств соединений с их строением, а также для разработки методов органического синтеза.

В докладе будут рассмотрены особенности строения и реакционной способности нескольких азотсодержащих π -донорных гетероциклических соединений (рис.1) в реакциях со слабыми электрофилами, а именно с катионом иминия (реакция Манниха, Вильсмейера-Хаака) и диазосоединениями.

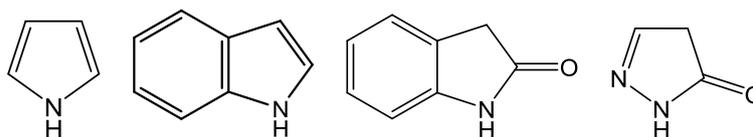
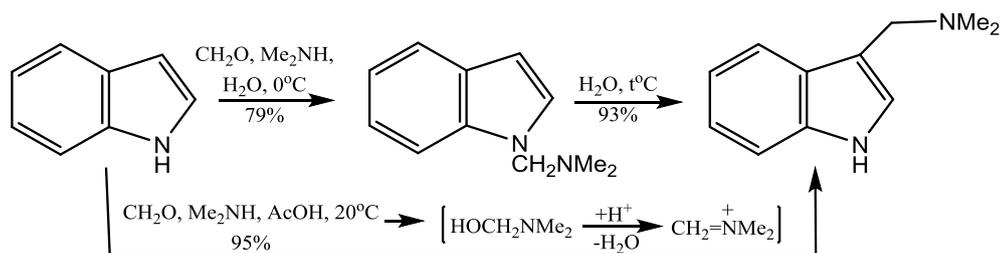


Рис. 1. Пиррол, индол, оксиндол, 2-пирозолин-5-он

Так, например, реакция Манниха имеет большое практическое значение для получения грамина. Известно, что в нейтральных условиях и при низкой температуре незамещенный индол реагирует со смесью формальдегида и диметиламина по атому азота. В нейтральном растворе при более высокой температуре или в уксусной кислоте происходит превращение в термодинамически более стабильное 3-замещенное соединение – грамин. Также, грамин можно получить напрямую и с большим выходом реакцией в уксусной кислоте:



Список литературы:

1. A. Katritzky, C.A. Ramsden, J. Joule, V. Zhdankin. Handbook of Heterocyclic Chemistry, 3rd Edition, Elsevier Ltd., 2010, p. 1010
2. M.A. Metwally, S.A. Bondock, S.I. El-Desouky, M.M. Abdou. Pyrazol-5-ones: Tautomerism, Synthesis and Reactions, *International Journal of Modern Organic Chemistry*, 2012, 1(1), p.19-54

Автор:

М.В. Горошков

Основной докладчик:

П.С. Протопопова

28.03.2018

РАЗРАБОТКА ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

РУНИХИНА София Александровна

аспирант 3-го года

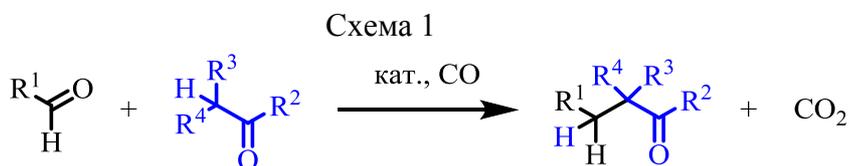
группа Эффективного катализа

Восстановительные системы на основе монооксида углерода уже показали хорошие результаты в реакциях восстановительного аминирования, алкилирования, амидирования и этерификации. Данные системы отличаются высокой селективностью, атом экономичностью и отсутствием стехиометрических количеств твердых отходов, как в случае использования, например, боргидрида натрия.

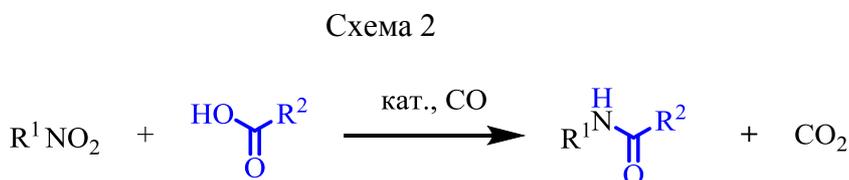
Однако ранее разработанные подходы имеют некоторые недостатки. Во-первых, эффективность восстановительного аминирования и алкилирования без внешнего источника водорода резко падает при проведении данных реакций в воде. А во-вторых, спектр изученных нуклеофилов остаётся довольно узким. Поэтому целью данной работы стало, во-первых, подобрать условия для проведения восстановительного аминирования без внешнего источника водорода в воде, а во-вторых, расширить круг используемых нуклеофильных субстратов.

В отчетный период мы, во-первых, изучили реакционную способность новых инденил родиевых комплексов, которые проявили высокую каталитическую активность в реакциях восстановительного аминирования и позволили проводить целевые превращения с высокими выходами даже в воде [1].

Во-вторых, мы расширили круг используемых нуклеофильных субстратов, используя в качестве таковых ароматические и алифатические кетоны (Схема 1). Продемонстрирована общность реакции, показана устойчивость различных функциональных групп: галогенидов, цианогруппы, бензилоксигруппы и других.



Кроме того, был разработан новый подход к синтезу амидов из нитросоединений и карбоновых кислот (Схема 2). В результате исследования были оптимизированы условия для синтеза ряда лекарственных препаратов.



Список публикаций:

[1] Sofiya A. Runikhina, Mikhail A. Arsenov, Vladimir B. Kharitonov, Elizaveta R. Sovdagarova, Olga Chusova, Yulia V. Nelyubina, Gleb L. Denisov, Dmitry L. Usanov, Denis Chusov, Dmitry A. Loginov *J. Organomet. Chem.*, **2018**, ASAP.

Автор

С.А. Рунихина

Руководитель

Д.А. Чусов
27.02.2018

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ КЕТОНОВ И АЛЬДЕГИДОВ

ЧАМКИН Александр Андреевич

аспирант 3-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"; 02.00.03 "Органическая химия"
Содоклад к работе Рунихиной Софии Александровны

В настоящее время кротоновая конденсация находит весьма широкое применение как синтетический прием в органической химии. Последующее же восстановление двойной связи продукта конденсации может использоваться для синтеза некоторых практически значимых соединений (схема 1), например, противомикробного средства (**1**), используемого в косметической промышленности, ряда ингибиторов холинэстеразы (**2**) [1], применяемых для терапии болезни Альцгеймера, а также локсопрофена (**3**), являющегося нестероидным противовоспалительным средством.

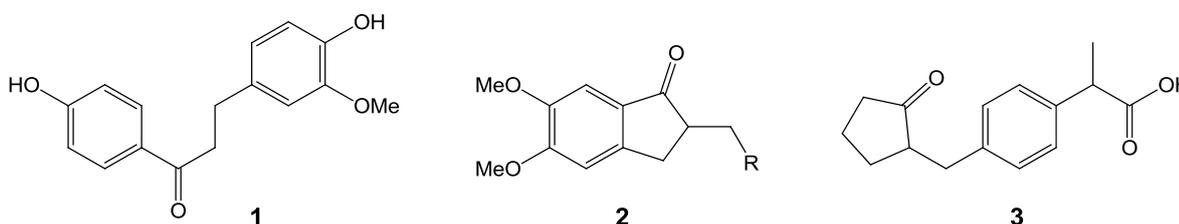


Схема 1.

Сама кротоновая конденсация является легко осуществимым процессом, толерантным к большому числу функциональных групп исходных соединений (Hal, OH, OR, NO₂, NH₂, NR₂, COOH, CN, SR, N₃). Существующие приемы проведения второй стадии (гидрирования сопряженной двойной связи), тем не менее, имеют ряд недостатков. Широко применяемое гидрирование над палладиевой чернью может приводить к побочным реакциям, например, гидрогенолизу (схема 2, а) [2] или восстановлению других функциональных групп (NO₂ до NH₂; CN до CH₂NH₂). Использование других восстановителей, таких как NaBH₄ (схема 2, б) или LiAlH₄ в ряде случаев сопряжено с теми же проблемами, а также не является атом-экономичным, т.к. приводит к возникновению стехиометрического количества отходов [3]. Наконец, существующие катализаторы селективного гомогенного гидрирования, такие как катализатор Уилкинсона (PPh₃)₃RhCl или [Cp*IrCl₂]₂ достаточно дороги для применения в крупнотоннажном производстве.

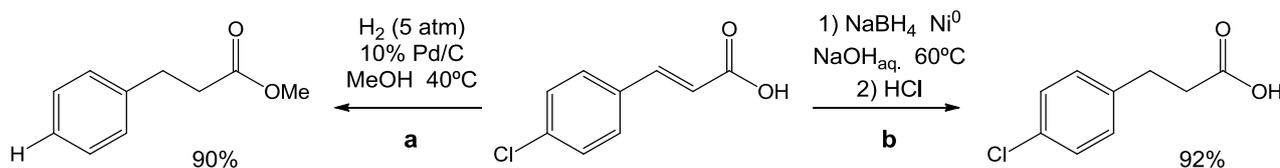


Схема 2.

Как следствие, поиск синтетических схем, позволяющих осуществлять эффективное (по селективности, атом-экономичности и доступности) восстановительное алкилирование карбонильных соединений, представляет актуальную научную задачу.

Список литературы:

1. D.G. Greunen, W. Cordier, M. Nell, C. Westhuyzen, V. Steenkamp, J. Panayides, D.L. Riley, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2017**, 127, 671-690.
2. S.K. Aavula, A. Chikkulapalli, N. Hanumanthappa, I. Jyothi, C.H.V. Kumar, S.G. Manjunatha, *Tetrahedron Letters* **2013**, 54, 5690-5694.
3. G.K. Rao, N.B. Gowda, R.A. Ramakrishna, *Synthetic Communications* **2012**, 42, 893-904.

Автор:

А.А.Чамкин, 15.03.2018

Основной докладчик:

С.А.Рунихина, 15.03.2018

ИЗУЧЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРГАНИЗАЦИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ТКАНИ СКЛЕРЫ

СИДОРСКИЙ Егор Владимирович
аспирант 1-го года
лаборатория Гетероцепных полимеров

Исследован пептидно-белковый комплекс из склеры глаза быка. Показано, что в его состав входит белок с молекулярной массой 66387 Да с частичной N-концевой аминокислотной последовательностью DTHKSEIAHRFKDLG-, гомологичной зрелой молекуле бычьего сывороточного альбумина, и полипептиды с молекулярными массами 1300–5080 Да. Установлен компонентный и углеводный состав данного комплекса. Методом УФ-, КД-спектроскопии и динамического светорассеяния изучено влияние температуры и хаотропных агентов на пространственную организацию пептидно-белкового комплекса, выделенного из склеры глаз быка на уровне третичной и вторичной структуры. Показано, что комплекс обладает высокой конформационной термостабильностью. Определена его точка конформационного термоперехода (65°C), после которой комплекс переходит в денатурированное устойчивое состояние. Установлено, что альбумин формирует наночастицы в пептидно-белковом комплексе, а пептиды играют стабилизирующую роль. Показано, что данный комплекс обладает шапероно-подобной активностью, а именно ингибирует агрегацию бычьего сывороточного альбумина, индуцированную дитиотреитолом.

Список публикаций:

[1] Сидорский Е.В., Ильина А.П., Краснов М.С., Ямскова В.П., Буряк А.К., Ямсков И.А. *Прикладная биохимия и микробиология*, 2018, Т. 54, № 1, С. 82–88.

Автор: _____

Е. В. Сидорский

Руководитель: _____

проф., д.х.н. И.А. Ямсков

27.02.2018

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ШАПЕРОНЫ КАК ИНГИБИТОРЫ АГРЕГАЦИИ БЕЛКОВ

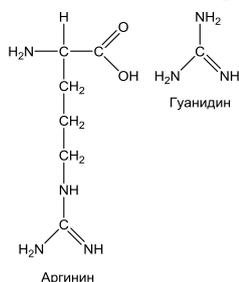
Шеянова Александра Валерьевна

аспирант 1-го года

02.00.08 Химия элементарорганической химии

Содоклад к работе Сидорского Егора Владимировича

Молекулярные шапероны (*МШ*) участвуют в разнообразных внутриклеточных процессах, включая такие процессы, как котрансляционный фолдинг белков, сборка и распад надмолекулярных белковых структур и транспорт белков через мембраны [1]. Распространены такие молекулярные шапероны как белки теплового шока (heat shock proteins, Hsp), наиболее известные Hsp60 и Hsp70, которые способны обеспечивать правильное сворачивание полипептидных цепей в процессе их биосинтеза, а также защищать белки от посторонних воздействий [2]. Кроме белков теплового шока особое место занимают малые белки теплового шока (small heat shock proteins, sHsp), основной функцией которых является подавление агрегации неправильно свернутых форм белков [3]. Известно, что агрегация белков протекает как *in vivo*, так и *in vitro* в результате стрессовых воздействий, нарушающих нативную структуру белка. К таким воздействиям относятся повышение температуры, изменение pH, механическое воздействие [4]. Кроме того, к *МШ* относятся такие вещества как аминокислоты и их производные, например, аргинин – наиболее эффективная аминокислота, влияющая на агрегацию белков [5]. Она увеличивает обратимость сворачивания многих белков после снятия воздействия,



способствуя их рефолдингу, а также ингибирует образование частично развернутых интермедиатов, потенциально включающихся в процесс агрегации [6]. Механизм эффективного подавления на агрегацию белков до сих пор не изучен, но было показано, что взаимодействие белка с аргинином качественно отличается от взаимодействий с другими аминокислотами. В некоторых работах стабилизирующее поведение аргинина связывают с наличием в его структуре гуанидиновой группы [7]. В данной работе говорится о молекулярных шаперонах, представляющих собой супромолекулярный комплекс бычьего сывороточного альбумина и полипептидов, выполняющих важные функции в поддержании клеточного гомеостаза, контролируемые процессы рефолдинга белков в клетке.

Список литературы:

- [1] Котова Н.В., Семисотнов Г.В. // *Успехи биол. химии*. **1998**, 38, 199-223.
- [2] Hartl F.U., Bracher A., Hayer-Hartl M. Molecular chaperones in protein folding and proteostasis // *Nature*. **2011**, 475, 324-332.
- [3] Jacob U., Gaestel M., Engel K., Buchner J., Small heat shock proteins are molecular chaperones // *J Biol Chem*. **1993**, 268, 1517-1520.
- [4] Mahler H.-C., Friess W., Grauschopf U., Kiese S. Protein aggregation: pathways, induction factors and analysis // *J Pharm Sci*. **2009**, 98, 2909-2934.
- [5] Arakawa T., Uozaki M., Koyama H.A. Modulation of small molecule solubility and protein binding by arginine // *Mol. Med. Rep.* **2010**, 3, 833-836.
- [6] Baynes B.M., Wang D.I.C., Trout B.L. Role of arginine in the stabilization of proteins against aggregation // *Biochemistry*. **2005**, 44, 4919-4925.
- [7] Ghosh R., Sharma S., Chattopadhyay K. Effect of arginine on protein aggregation studied by fluorescence correlation spectroscopy and other biophysical methods // *Biochemistry*. **2009**, 48, 1135-1143.

Автор:

Шеянова А.В.,

13.03.2018

Основной докладчик:

Сидорский Е.В.,

13.03.2018

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ

СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна

аспирант 1-го года

лаборатория Асимметрического катализа

В настоящее время огромное внимание уделяется синтезу и производству (*S*)- и (*R*)-форм небелковых α -аминокислот,¹ поскольку они широко используются при разработке новых методов модификации антибиотиков и белков.² Кроме того, аминокислоты используются в качестве прекурсоров для получения хиральных лигандов, используемых в асимметричном синтезе и катализе.³ Растущий спрос на аминокислоты способствовал разработке новых методов их синтеза. В настоящее время одним из наиболее известных и используемых в производстве методов асимметрического синтеза α -аминокислот является стехиометрический метод синтеза с использованием никелевого комплекса ((*S*)-Gly-Ni-BPB) (метод разработан в нашей лаборатории) (Схема 1).⁴

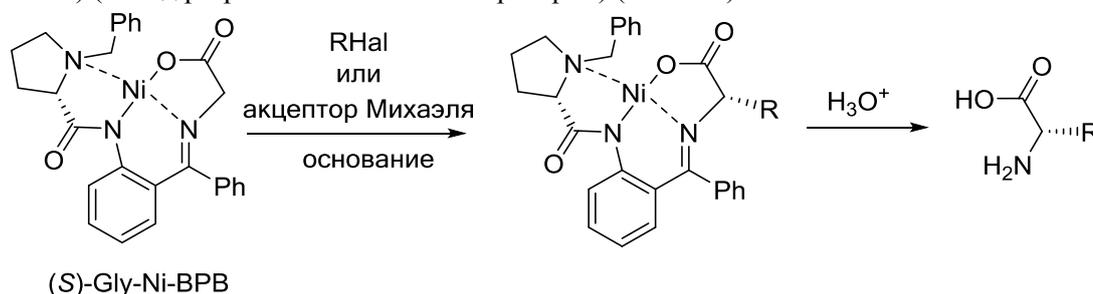


Схема 1. Метод синтеза α -аминокислот с использованием хирального никелевого комплекса.

Однако данный метод имеет основной недостаток, в том, что требуется использование никеля, который считается токсичным металлом,⁵ т.е. не соответствует принципам зеленой химии.

Поэтому разработка новых методов синтеза аминокислот является перспективным направлением. В данной работе предлагается следующий подход: синтезировать новый класс субстратов на основе основания Шиффа BINOLa и глицинового эфира (**1**) и затем проводить различные реакции (СН алкилирование, присоединение по Михаэлю и т.д.) с этим субстратом (Схема 2). При последующем гидролизе аддуктов будут выделены аминокислоты, а производное BINOLa будет обратно использовано для синтеза исходного субстрата **1**.

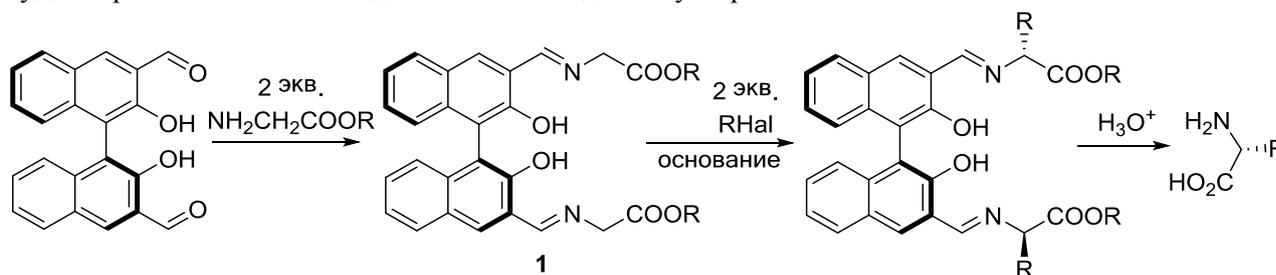


Схема 2. Предлагаемый нами метод синтеза α -аминокислот.

В дальнейшем предполагается трансформировать вышеизложенный подход в каталитический.

1. M. Breuer et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 788.
2. O. Bouteira, G.J.L. Bernardes, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 2174.
3. E.A.C. Davie et al, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5759.
4. Y.N. Belokon et al, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4252.
5. K.S. Egorova, V.P. Ananikov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12150.

Автор:

асп. Столетова Н.В.

Руководители:

д.х.н. Малеев В.И.

к.х.н. Ларионов В.А.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АМИНОКИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУБСТРАТА О'ДОННЕЛА

ХРИСТОЛЮБОВ Дмитрий Олегович

аспирант 1-го года

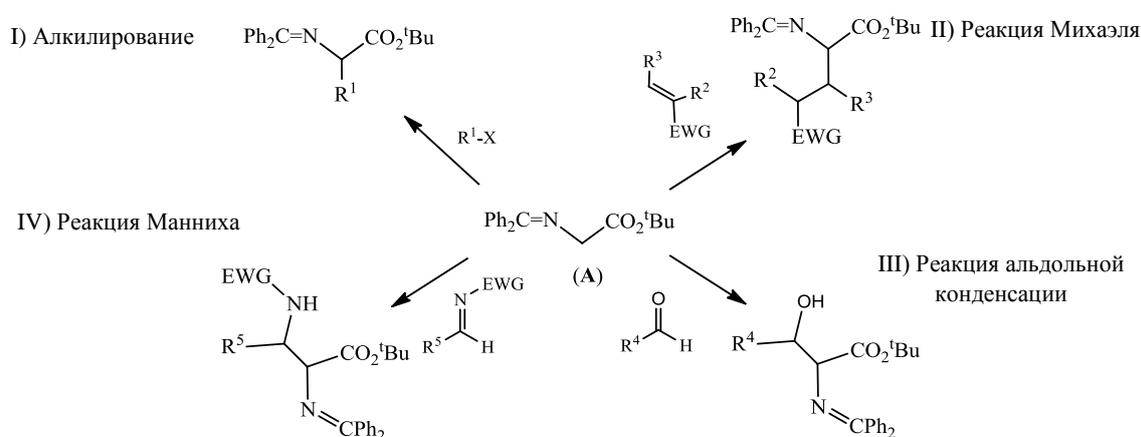
02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Столетовой Надежды Владимировны

Методы каталитического асимметрического синтеза нашли широкое применение для получения энантиомерно чистых производных α -аминокислот, являющихся важными биологически активными соединениями для фармацевтической промышленности. Одним из наиболее распространённых методов получения производных α -аминокислот является использование реакций межфазного асимметрического алкилирования, присоединения Михаэля и т.д. субстрата О'Доннелла (основание Шиффа третбутилового эфира глицина и бензофенона (А)), катализируемые хиральными четвертичными аммониевыми солями.

Данное литературное исследование посвящено применению субстрата О'Доннелла в каталитических энантиоселективных реакциях (I) алкилирования галоидными алкилами, (II) присоединения по Михаэлю активированных олефинов, (III) получения β -гидроксипроизводных аминокислот по реакции альдольной конденсации и (IV) проведению реакции Манниха в присутствии N-замещённых иминов [1-3].

Схема 1. Применение субстрата О'Доннелла в каталитических энантиоселективных реакциях



Список литературы:

1. Shirakawa S., Maruoka K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4312–4348
2. O'Donnell, M. J. *Aldrichimica Acta* **2001**, 34, 3–15
3. Hashimoto T., Maruoka K. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5656-5682

Автор:

Д.О. Христолюбов

Основной докладчик: подпись

Н.В. Столетова

Секция
«Физическая химия»

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ВОЛОДИН Александр Дмитриевич

Аспирант 1-го года обучения

Лаборатория рентгеноструктурных исследований №201

Установление структуры соединения с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции является одним из наиболее достоверных и часто используемых методов установления строения вещества. Данный метод имеет ряд ограничений, которые не позволяют использовать его повсеместно, в частности, метод требует наличия качественного монокристалла. Это ограничение удается обойти, если проводить кристаллизацию/перекристаллизацию образца прямо в дифрактометре (*in situ*). Это становится особенно полезно, если необходимо установить строение вещества, которое является жидкостью при комнатной температуре.

Для этих целей ранее нами уже была собрана установка для кристаллизации *in situ*. С ее помощью уже было установлено строение кристаллических фаз (от 100К до $T_{пл}$) ряда органосиланов и силоксанов. Эти соединения представлены на рисунке 1.

Дальнейшие исследования проводились по двум направлениям. Первое направление заключается в изучении новых объектов. Такими объектами были выбраны германийорганические соединения, так как они являются значительно менее токсичными и опасными, нежели аналогичные оловоорганические соединения. Строение германийорганических жидкостей ранее не изучалось методом рентгеноструктурного анализа, даже не смотря на их широкое применение в реакциях органического синтеза. Таким образом, в рамках данной работы объектом изучения были выбраны германийорганические соединения, которые также являются жидкостями при комнатной температуре.

Второе направление состоит в создании инструментов и методик обработки данных, полученных из рентгеноструктурного эксперимента. Нами была разработана методика расчета фонованого (качественного ИК) спектра, а также инструменты для расчета эллипсоидов анизотропного смещения на основе *ab initio* расчетов молекулярной динамики и фонованого спектра. Были рассчитаны эллипсоиды смещения **D4** и проведено их сравнение с экспериментальными данными. Кроме того, благодаря новым методикам удалось установить путь изменения конформации в кристалле **D4** во время фазового перехода. На рисунке 2 изображена область фонованого спектра (от 400 до 1300 cm^{-1}), содержащая наиболее явные различия в частотах поглощения.

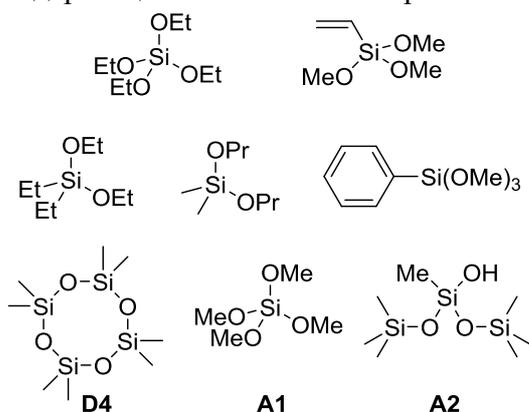


Рисунок 1

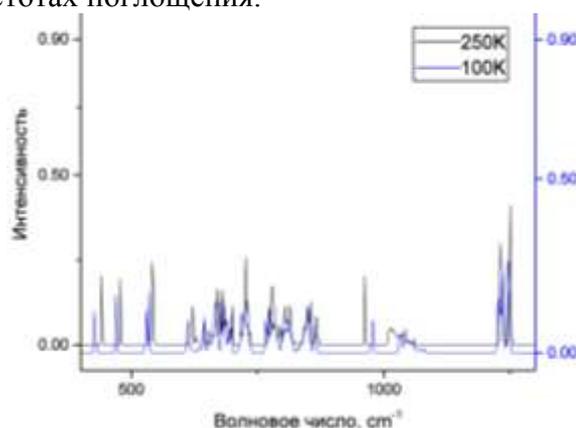


Рисунок 2

Автор

А.Д. Володин

Руководитель

А.А. Корлюков

27.02.2018

Подходы к кристаллизации *in situ* в дифрактометре

Подъячева Евгения Сергеевна

аспирант 1-го года

02.00.03 “Органическая химия”

Содоклад к работе Володина Александра Дмитриевича

Кристаллизация *in situ* позволяет решить ряд проблем, возникающих в процессе выращивания и переноса монокристаллов для исследования методом рентгеноструктурного анализа. Основным преимуществом данного подхода является возможность установления и уточнения структуры веществ с низкими температурами плавления и соединений, имеющих фазовые переходы ниже температуры кристаллизации.

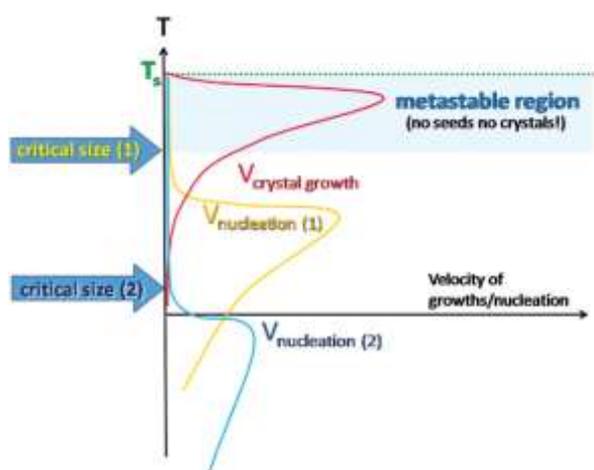


Рис. 1. Зависимость скорости процессов роста числа зародышей и роста кристаллов от температуры.

Процессы образования зародышей и роста кристаллов подчиняются определенным закономерностям (рис.1). Согласно графику, скорость роста кристаллов максимальна при более высокой температуре по сравнению со скоростью образования зародышей.

В число параметров, влияющих на процесс роста кристаллов *in situ*, входят: расположение капилляра относительно охлаждающего газового потока, режим нагревания,

влияние пузырьков газов, процессов сублимации и сокристаллизации. При работе с газами отдельную сложность представляет заполнение капилляра веществом, поскольку заведомо неизвестным остается уровень жидкости, образующейся при конденсации газа.

В группе профессора Roland Boese (Германия) был разработан прибор для выращивания кристаллов *in situ* [2], в котором нагревание происходит под действием ИК излучения лазера с использованием градиента температуры для медленной кристаллизации. Данная установка позволила установить строение кристаллов *o*-Tol-SnCl₃, *p*-Tol-SiH₂, Ph₂SnH₂, температура плавления которых значительно ниже 0 °С.

В работе Бонда и Дэвиса [3] были получены кристаллы ряда жидкостей C_nH_{2n+1}C≡CH (n = 5, 6, 7, 8) при температурах -86, -79, -42, -41 °С соответственно.

Список литературы:

1. Boese R. Special issue on In-Situ Crystallization // Z.Kristallogr. – 2014. – Vol. 229. – P. 595.
2. Boese R., Nussbaumer M., In-Situ crystallization techniques // Oxford University Press. – 1994. – Vol. 7. – P. 20.
3. Bond A.D., Davies J.E. In-situ crystallization of the linear alkynes C_nH_{2n-2} (n = 7, 8, 9, 10) // Z.Kristallogr. – 2014. – Vol. 229. – P. 661.

Автор:

Е.С.Подъячева

Основной докладчик:

А.Д.Володин

15.03.18

ДИВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГИДРИДОВ КРЕМНИЯ С ОН-КИСЛОТАМИ

Воронова Евгения Дмитриевна

Аспирант 3-го года

лаборатория Гидридов металлов

Известно, что гидриды переходных металлов и элементов главных групп могут выступать как основания при образовании водородных связей. Такое гидрид-протонное взаимодействие получило название диводородная связь (ДВС). Для гидридов переходных металлов, бора, галлия и алюминия установлено, что ДВС комплексы являются интермедиатами в реакциях с переносом протона и последующим выделением молекулярного водорода, приводящим к образованию новой связи элемент-элемент (Схема 1).



Схема 1.

Для гидридов кремния данные об образовании ДВС комплексов получены в основном из квантово-химических расчетов, однако экспериментальных данных по связям $SiH \cdots HX$ крайне мало. Нами было проведено систематическое исследование взаимодействий большого набора гидридов кремния (Ph_nSiH_{4-n} , где $n = 1-3$, $PhMeSiH_2$, Ph_2MeSiH , Me_2PhSiH и Et_3SiH) с фторированными спиртами и кислотами (CF_3CH_2OH , $(CF_3)_2CHOH$, $(CF_3)_3COH$, CF_3COOH), а также в присутствии оснований методами ИК (300-190К) спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами (DFT, QTAIM, NBO). Установлены условия образования ДВС комплексов, получены данные об их структуре и термодинамических характеристиках. Показано, что водородные связи $SiH \cdots HX$ являются слабыми и их прочность в меньшей степени зависит от заместителей при атоме кремния, чем от силы протонодонора. Механизм реакции дегидросочетания (схема 1) исследован на примере трехкомпонентных систем с участием $R_nSiH_{4-n}/Et_3N/HFIP$. Исследована кинетика реакции, установлено влияние силы протонодонора, соотношений реагентов в трехкомпонентной системе и растворителя на константы скорости $k_{набл.}$. Проведен квантово-химический расчет возможных путей реакции дегидросочетания с участием ДВС и Льюисовых комплексов. Сопоставление экспериментальных и теоретических результатов позволяет предложить механизм реакции с учетом различных межмолекулярных взаимодействий.

Авторы

Е.Д. Воронова

Руководитель

Н.В. Белкова

27.02.2018

ДИВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ИНТЕРМЕДИАТЫ РЕАКЦИЙ С ПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА

ЧЕКУРОВ Кирилл Евгеньевич

аспирант 3-го года

02.00.06

Содоклад к работе Вороновой Евгении Дмитриевны

Изучение различных межмолекулярных взаимодействий, в частности образования водородных связей, является перспективным направлением, позволяющим понять механизмы многих процессов, как химических, так и биологических. В элементоорганической химии особого внимания заслуживают неклассические диводородные связи $MH \cdots NH$, образующиеся между частично отрицательно заряженным атомом водорода гидридов элементов главных групп ($E-H$) или переходных металлов ($M-H$) с атомом водорода протонодоноров ($H-X$ кислот), имеющим частично положительный заряд [1]. В случае гидридов переходных металлов образование диводородно-связанных комплексов предшествует переносу протона и образованию комплексов с молекулярным водородом $[M(\eta^2-H_2)]^+X^-$ (Схема 1)

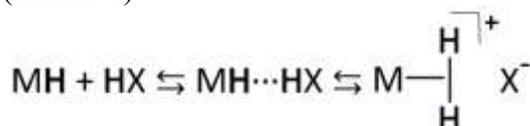


Схема 1

В отличие от комплексов переходных металлов, гидриды главных групп не способны образовывать комплексы с молекулярным водородом $[M(\eta^2-H_2)]^+X^-$ а их реакции с протонодонорами сразу приводят к выделению водорода и образованию новой связи элемент-элемент ($E-X$, Схема 2).

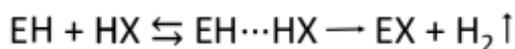


Схема 2

В настоящее время подобные процессы изучены экспериментально и теоретически на примере гидридов бора, алюминия и галлия [2]. Данные реакции применяются для синтеза соединений с новой ковалентной связью $E-X$ и лежат в основе процессов получения молекулярного водорода для водородной энергетики [3, 4].

Список литературы:

1. Belkova N. V., Epstein L. M., Filippov O. A., Shubina E. S. // Chem. Rev. – 2016 – V. 116 – P. 8545.
2. Filippov O.A., Belkova N.V., Epstein L.M., Shubina E.S. // J. Organomet. Chem. – 2013 – V. 747 – P. 30.
3. Melen R. L. // Chem. Soc. Rev. – 2016. – V. 45. – №. 4. – P. 775.
4. Rossin A., Peruzzini M. // Chem. Rev. – 2016. – V. 116. – №. 15. – P. 8848.

Автор: _____

К. Е. Чекуров

Основной докладчик: _____

Е. Д. Воронова
15.03.2018

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО СОЕДИНЕНИЯ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С КАТИОНАМИ ФЕНАНТРОЛИНИЯ

ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич

Аспирант 2-го года

Лаборатория рентгеноструктурных исследований

Гетерослоистые соединения MoS_2 представляют собой последовательность отрицательно заряженных монослоев дисульфида молибдена и гостевых слоев органических катионов. Данные соединения проявляют уникальные заряд-транспортные и каталитические свойства.

В работе обсуждается строение и энергии невалентных взаимодействий в гетерослоистом соединении MoS_2 с катионами фенантролиния, которое обладает высокой стабильностью в кислых средах, что важно для его использования в качестве катализатора восстановления водорода в процессе электрохимического разложения воды. Исходя из состава, расположения катионов в межслоевом пространстве MoS_2 и анализа строения кристаллов молекулярных соединений с подобными катионами, нами была предложена структурная модель, в которой катионы фенантролиния и сульфидные слои связаны системой водородных связей с участием молекул воды (Рис. 1).

Для проверки достоверности этой структуры нами была оценена энтальпия гидратации «безводного» гетерослоистого соединения MoS_2 с фенантролинием и установлено, что она близка к таковой для кристаллов нейтрального фенантролина и хлорида фенантролиния, которые легко переходят в гидратные формы в присутствии воды. Далее с использованием квантовохимических расчетов и данных порошковой дифракции была проведена оптимизация предложенной модели, после чего были оценены энергии взаимодействий в полученной структуре, что позволило выявить роль π -системы фенантролиния и молекул воды в его связывании с сульфидными слоями (Рис. 1). Оценка энергии когезии слоев в данном соединении позволила

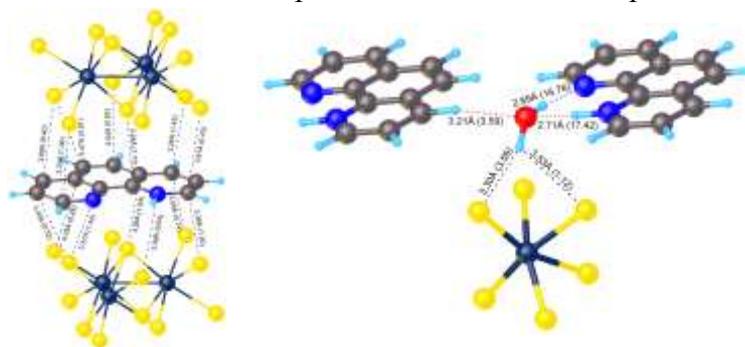


Рисунок 1. Взаимодействие π -системы фенантролиния со слоями MoS_2 (слева) и система водородных связей (справа)

установить, что на эффективность его сборки оказывают влияние не только упомянутые выше направленные взаимодействия, но и кулоновские силы.

Изучение электрокаталитических свойств полученного соединения в реакции разложения воды показало высокую активность и стабильность данного катализатора.

Список публикаций

- [1] Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Zaikovskii V.I., Golub A.S., Korlyukov A.A., Bushmarinov I.S. // *RSC Adv*, **2015**, 5, 19206–19212.
- [2] Goloveshkin A.S., Bushmarinov I.S., Korlyukov A.A., Buzin M.I., Zaikovskii V.I., Lenenko N.D., Golub A.S. // *Langmuir*, **2015**, 31, 8953–8960.
- [3] Bushmarinov I.S., Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Zaikovskii V.I., Korlyukov A.A., Golub A.S., Eremenko I.L. // *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7 (24), 5162–5167

Автор

А.С. Головешкин

Руководитель

А.С. Голубь
26.02.2018

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ MoS₂ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

РУНИХИНА София Александровна

аспирант 3-го года

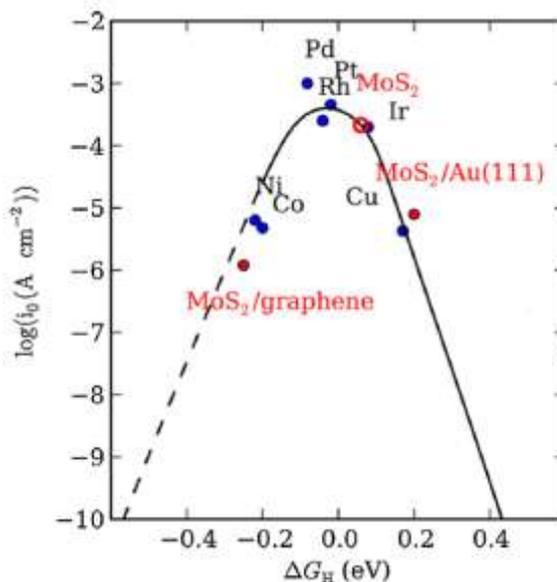
02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Головешкина Александра Сергеевича

Дисульфид молибдена (MoS₂) – это вещество природного происхождения, нашедшее широкое применение в промышленности за счет своих уникальных свойств. Подобно графиту дисульфид молибдена обладает слоистой структурой, что позволяет использовать данный минерал в качестве сухих смазок. Кроме того, в дисульфиде молибдена могут реализовываться различные типы электронных структур, в частности, это позволяет использовать материалы на его основе в качестве катализаторов в реакции выделения водорода в процессе электрохимического разложения воды [1].

Из литературы [2] известно, что выделение водорода в процессе электрохимического разложения воды может реализовываться по различным механизмам, однако ключевым параметром во всех случаях является энергия связывания водородного интермедиата (H*) с поверхностью катализатора. В системе должен осуществляться баланс между двумя противоположными процессами: с одной стороны, H* должен хорошо сорбироваться на поверхности катализатора, а с другой стороны, должна осуществляться эффективная десорбция водорода с активных центров.

Расчет свободной энергии адсорбции водорода (ΔG_H) на реакционном центре дисульфида молибдена позволяет оценить его активность в рассматриваемой реакции по сравнению с другими промоторами [3]. Выявлено, что наночастицы дисульфида молибдена проявляют каталитическую активность, близкую к таковой для благородных металлов: Pt, Pd, Rh [4]. Основные пути улучшения показателей активности – увеличение плотности активных центров и электропроводности катализатора. Важным аспектом является стабильность катализатора, так как наиболее активная форма дисульфида молибдена для электрокатализа метастабильна. Поэтому дальнейшее усовершенствование наноматериалов на основе MoS₂ представляет важный практический интерес.



Список литературы:

- 1 Z. He, W. Que, *Applied Materials Today*, **2016**, 3, 23-56
- 2 A.B. Laursen, S. Kegnæs, S. Dahl, I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 5577–5591.
- 3 C. Tsai, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, *Nano Lett.*, **2014**, 14, 1381–1387.
- 4 M.A. Lukowski, A.S. Daniel, F. Meng, A. Forticaux, L. Li, S. Jin, *J. Am. Chem.Soc.*, **2013**, 135, 10274–10277.

Автор:

С.А. Рунихина

Основной докладчик:

А. С. Головешкин

28.03.2018

АВТОМАТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ КОМБИНАТОРНОГО СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ДЕНИСОВ Глеб Леонидович

аспирант 1-го года

лаборатория ядерного магнитного резонанса

Стремительное развитие науки приводит к существенному увеличению количества необходимых исследований, проводимых научными коллективами по всему миру. Это предъявляет новые требования к проведению экспериментов, в разы превышающие доступные человеческие ресурсы. Сейчас потенциальные заказчики ждут минимальных финансовых и временных затрат при высоком качестве проведения экспериментов. Частичная или даже полная автоматизация процесса может удовлетворить эти запросы. Одновременный прогресс в области создания новых алгоритмов, пригодных для автоматического анализа возможных путей протекания реакций на основании лишь небольшого ряда начальных параметров, позволяет при наличии сравнительно несложной приборной базы в более короткие сроки выполнять большой объем научных исследований в целях синтеза и последующего анализа новых соединений, а также исключить человеческий фактор при обработке результатов.

В ходе настоящей работы была изготовлена автоматическая система для дозирования растворов в стандартные 96-луночные планшеты и анализа полученных результатов посредством микрофотографии. В качестве основы была выбрана дельта-геометрия промышленного робота (Рис. 1, слева), что позволило минимизировать колебания и внешние воздействия работающей системы на образец. В ходе разработки использовались недорогие крепежные и электромеханические комплектующие, а ряд деталей был изготовлен посредством 3D-печати. Было разработано программное обеспечение для управления указанной системой и для анализа получаемых данных.

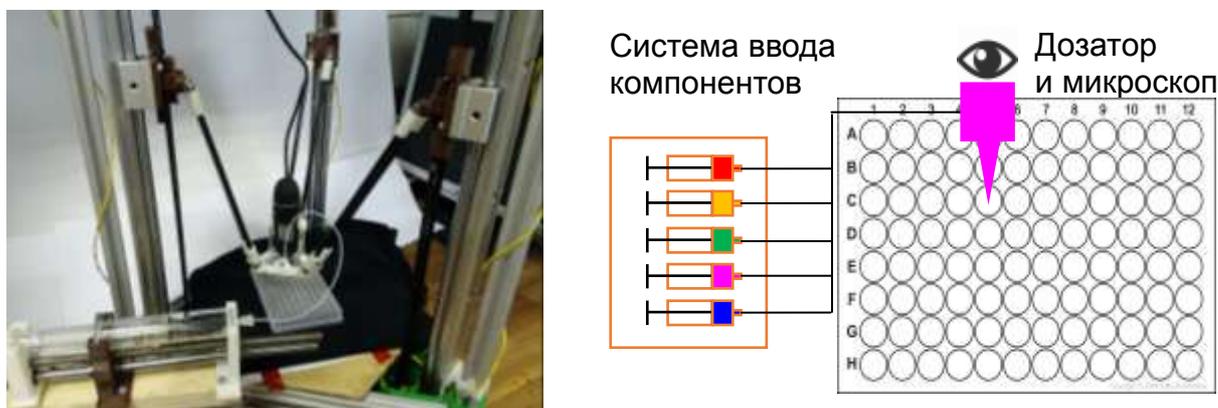


Рис. 1. Фотография (слева) и схема (справа) изготовленной установки.

Изготовленное устройство позволяет автоматизировать ряд рутинных исследований во многих актуальных областях науки. Так, одно из потенциальных применений связано с автоматической оптимизацией условий получения гетерофункциональных полиядерных координационных соединений методами комбинаторной химии при направленном изменении соотношений исходных компонентов в заданном широком диапазоне концентраций (Рис. 1, справа).

Автор

Г.Л. Денисов

Руководитель

к.х.н. В.В. Новиков
27 февраля 2018 года

ТЕХНОЛОГИЯ 3D ПЕЧАТИ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В НАУКЕ

МОИСЕЕВА Александра Андреевна
студентка 2 курса магистратуры РХТУ
02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"
Содоклад к работе Денисова Глеба Леонидовича

В современной промышленности все больше используется аддитивная технология 3D печати для быстрого прототипирования составных частей производственных установок и дизайна различных физических объектов и макетов. Возрастание технических достижений в этой области, а также повсеместное распространение свободного программного обеспечения и снижение стоимости оборудования позволяет применять 3D технологии за пределами промышленного производства [1].

В лабораторной практике 3D печать решает как самые простые задачи: изготовление лабораторной посуды и элементарных приспособлений для удобства исследователя, так и более сложные: проектирование уникальных химических и биотехнологических реакторов (рис. 1). Подобные устройства обычно конструируются в виде каналов и чаще всего комбинируются с различного рода анализаторами для контроля прохождения процесса. Помимо этого ведется разработка новых автономных механизмов с применением технологии 3D печати и учетом ее уникальных возможностей [2, 3].

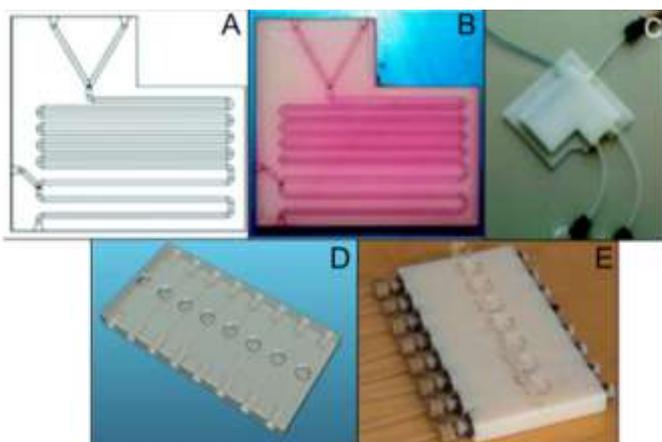


Рисунок 1. Примеры устройств для проведения реакций в потоке жидкости, где А, D – дизайн до печати, В, С и Е – готовые варианты приборов.

Также 3D печать активно применяется в перспективных областях электрохимии и органической электроники и позволяет проектировать и создавать не только электрохимические ячейки для проведения измерений [2], но и сами электроды [4].

Кроме того, 3D технологии приближают эру персонализированной медицины: их используют для дизайна макетов, воспроизводящих работу органов и тканей, для планирования операций или испытания новых лекарств. Так, с помощью биопринтеров можно создавать костные структуры, выращивать ткани и органы из стволовых клеток пациента для последующей трансплантации [2]. Ведутся также разработки и по производству специальных устройств, чипов, для внедрения в организм и точечного дозирования лекарственных препаратов [5].

В настоящий момент ведутся разработки по применению 3D печати для создания функциональных пористых материалов с заданными свойствами - металлоорганических каркасов, что открывает новые пути использования этого класса материалов [6].

Список литературы:

1. Kitson P.J., Marshall R.J., Long D., Forgan R.S., Cronin L. // *Ang. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53(47). – P. 12723.
2. Gross B.C., Erkal J.L., Lockwood S.Y., Chen C., Spence D.M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 86. – P. 3240.
3. Kitson P.J., Glatzel S., Chen W., Chang-Gen L., Song Y.-F., Cronin L. // *Nature Protocols.* – 2016. – Vol. 11. No. 5. – P. 920.
4. Ambrosi A., Pumera M. // *Royal. Soc. Chem.* – 2016. – Vol. 45. – P. 2740.
5. He Y., Wu Y., Fu J.-Z., Gao Q., Qiu J.-J. // *Electroanalysis.* – 2016. – Vol. 28. – P. 1658.
6. Halevi O., Tan J.M.R., Lee P.S., Magdassi S. // *Adv. Sustainable Syst.* - 2018. DOI: 10.1002/adsu.201700150.

Автор:

А.А. Моисеева

Основной докладчик:

Г.Л. Денисов

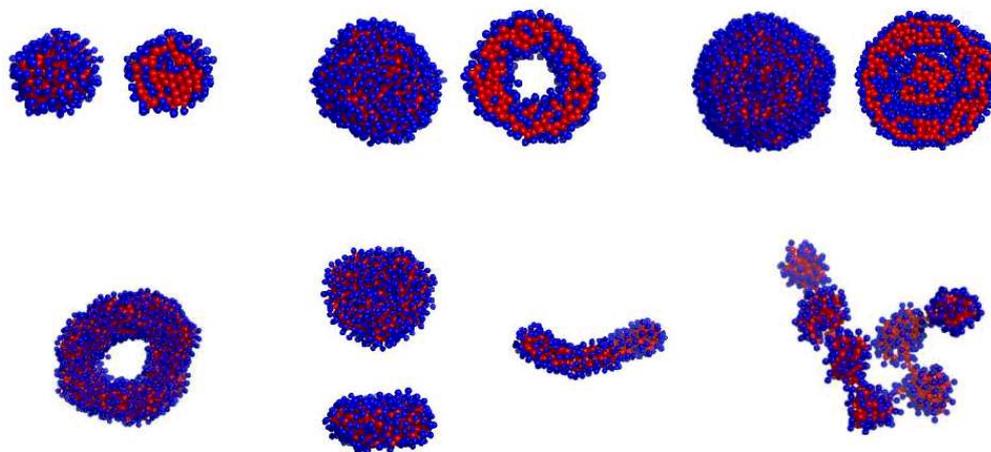
15.03.2018

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ АМФИФИЛЬНОЙ H-GRAFT-P МАКРОМОЛЕКУЛЫ В ПЛОХОМ РАСТВОРИТЕЛЕ.

Ларин Даниил Евгеньевич

Аспирант физического факультета МГУ, 4 год обучения
лаборатория **Физической Химии Полимеров**

Мономерные звенья многих биологических и водорастворимых синтетических полимеров состоят из гидрофильной и гидрофобной групп и имеют, таким образом, амфифильную природу. Аналогично с амфифильными молекулами, амфифильные звенья предпочитают концентрироваться и ориентироваться на межфазной границе. Конформационные свойства амфифильного полимера сильно отличаются от конформаций гомополимерных макромолекул. В рамках теории среднего поля была получена диаграмма состояний в координатах степени полимеризации макромолекулы и объема полярной группы мономерного звена (пропорционального второму вириальному коэффициенту) [1]. Диаграмма содержит области сферической, дискообразной, цилиндрической, тороидальной глобулы, везикулы и структуры типа “ожерелье”.



Список литературы:

[1] Daniil E. Larin, Anna A. Glagoleva, Elena N. Govorun, Valentina V. Vasilevskaya, Morphological Diagram of Amphiphilic H-graft-P Macromolecules in Poor Solvent: Theory and Computer Experiment. Polymer. 2018. (на рецензировании)

Автор:

Д.Е. Ларин

Руководитель:

В.В. Василевская

Переход «клубок–глобула»

Андреев Максим Владимирович

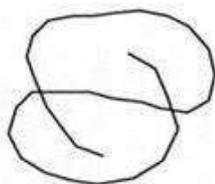
аспирант 2-го года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Ларина Даниила Евгеньевича

Полимерную цепочку от низкомолекулярных веществ отличает аномально малая трансляционная энтропия, так как низкомолекулярное вещество или мономерные звенья, из которого состоит макромолекула, связаны ковалентными связями. Этот факт приводит к тому, что при изменении знака второго вириального коэффициента B с положительного на отрицательный полимерная цепь претерпевает переход «клубок-глобула». Температура, определяемая из условия $B(T_\theta)=0$, называется θ -точкой и соответствует температуре перехода «клубок-глобула» в термодинамическом пределе, $N \rightarrow \infty$. При температуре $T=T_\theta$ пропадают взаимодействия между мономерными звеньями цепи посредством исключенного объема и цепочка ведет себя как гауссов (идеальный) клубок с характерным размером $R_{ideal} = \sqrt{\langle R^2 \rangle} \sim N^{\frac{1}{2}}$, где $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ - дисперсия гауссова распределения вектора между концами цепи \vec{R} . Принимая во внимание тот факт, что реальные цепи имеют хоть и большую, но конечную контурную длину, фактическая температура перехода чуть меньше T_θ на величину, пропорциональную $1/\sqrt{N}$. В реальных экспериментах эта поправка дает около 1°C .

Простейшей теорией для описания перехода клубок-глобула для одиночной цепи была разработана в середине прошлого века Полом Флори. Взяв в качестве энергии объемных взаимодействий формулу решеточной модели Флори [1], а энергию упругости цепи в виде интерполяционной формулы [2], можно оценить зависимости размеров полимерного клубка и глобулы от степени полимеризации цепи и значения второго вириального коэффициента, а также определить точку перехода «клубок-глобула» с учетом степени полимеризации N .



Клубок



Глобула

Список литературы:

1. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
2. А. Ю. Гроссберг, А. Р. Хохлов, Статистическая физика макромолекул, «Наука», Москва, 1989.

Автор: _____

М.В.Андреев

Основной докладчик: _____

Д.Е.Ларин

15.03.18

Квантовохимическое моделирование химических реакций

МЕДВЕДЕВ Михаил Геннадьевич

аспирант 2-ого года

лаборатория Рентгеноструктурных исследований

При теоретическом изучении сложных химических превращений, общепринятым является предположение, что реакция протекает только из одной – наиболее выгодной – конформации реагента и только по одному – наиболее низкоэнергетическому – пути. Для изучения достоверности этого предположения, нами было проведено моделирование внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера в макрогетероцикле **S** (Рис. 1, в природе данная реакция катализируется ферментом SpnF).

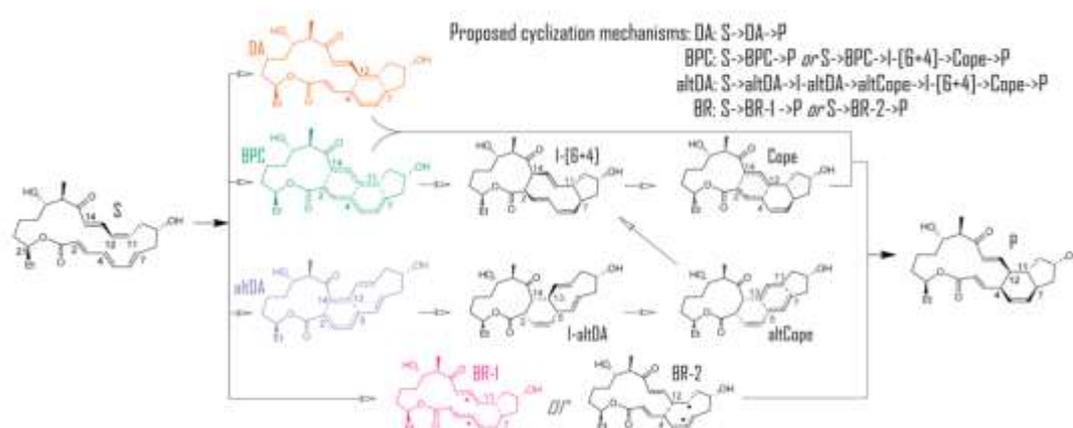


Рис. 1. Предложенные механизмы реакции, катализируемой ферментом SpnF.

Нами были исследованы [1] все четыре класса механизмов, приведённых на рис. 1. Всего были найдены 728 возможных путей протекания реакции (переходных состояний), из которых 14 отвечают за 95% протекания всей реакции, причём вклад наиболее низкоэнергетического из них составляет всего 25%. Все реализующиеся на практике пути протекания этой реакции относятся к типам **DA** и **BPC** на рис. 1. В ходе этой работы нами был разработан метод поиска всех возможных конформационных изомеров переходных состояний, который в дальнейшем был нами усовершенствован для применения к практически любым типам химических реакций [2].

Применение разработанного метода поиска переходных состояний, а также надёжного (как показали исследования, выполненные нами в предыдущем году [3]) функционала PBE0, позволили изучить возможные пути реакции, катализируемой октаэдрическим хиральным-на-металле иридиевым комплексом и предсказать получающийся энантиомерный избыток [4]. Результаты расчётов указали на изначально неправильное отнесение продуктов на основании литературных данных, что было подтверждено также последующим рентгеноструктурным анализом основного продукта.

Список публикаций

1. Medvedev M.G. et al. Quantifying Possible Routes for SpnF-Catalyzed Formal Diels–Alder Cycloaddition // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139, № 11. P. 3942–3945.
2. Medvedev M.G. et al. Exhaustive conformational search for transition states: the case of catechol O-methyltransferase active site // Mendeleev Commun. 2017. Vol. 27. P. 224–227.
3. Medvedev M.G. et al. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional // Science. 2017. Vol. 355, № 6320. P. 49–52.
4. Cruchter T. et al. Asymmetric Nucleophilic Catalysis with an Octahedral Chiral-at-Metal Iridium(III) Complex // ACS Catal. 2017. Vol. 7, № 8. P. 5151–5162.

Автор (Подпись)

Руководитель (Подпись)

М.Г. Медведев

К.А. Лысенко

27.02.2018